

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический
Направление подготовки 14.03.02 Ядерная физика и технологии
Кафедра Прикладная физика

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Изучение содержания химических элементов в зависимости от высоты размещения эпифитного мха

УДК 551.510.42:546:504.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АЗБ	Сергеева Наталья Дмитриевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Рогова Наталья Сергеевна	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. менеджмента ИСГТ	Меньшикова Екатерина Валентиновна	к.ф.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Татьяна Сергеевна	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ПФ ФТИ	Вагнер А. Р.	к.ф.-м.н.		

Томск – 2017 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ (КОМПЕТЕНЦИИ ВЫПУСКНИКОВ)

Код результата	Результат обучения (компетенции)
Общекультурные компетенции	
P1	Демонстрировать культуру мышления, способность к обобщению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору путей ее достижения; стремления к саморазвитию, повышению своей квалификации и мастерства; владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыки работы с компьютером как средством управления информацией; способность работы с информацией в глобальных компьютерных сетях.
P2	Способность логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь; критически оценивать свои достоинства и недостатки, намечать пути и выбирать средства развития достоинств и устранения недостатков.
P3	Готовностью к кооперации с коллегами, работе в коллективе; к организации работы малых коллективов исполнителей, планированию работы персонала и фондов оплаты труда; генерировать организационно-управленческих решения в нестандартных ситуациях и нести за них ответственность; к разработке оперативных планов работы первичных производственных подразделений; осуществлению и анализу исследовательской и технологической деятельности как объекта управления.
P4	Умение использовать нормативные правовые документы в своей деятельности; использовать основные положения и методы социальных, гуманитарных и экономических наук при решении социальных и профессиональных задач, анализировать социально-значимые проблемы и процессы; осознавать социальную значимость своей будущей профессии, обладать высокой мотивацией к выполнению профессиональной деятельности.
P5	Владеть одним из иностранных языков на уровне не ниже разговорного.
P6	Владеть средствами самостоятельного, методически правильного использования методов физического воспитания и укрепления здоровья, готов к достижению должного уровня физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности.

Код результата	Результат обучения (компетенции)
Профессиональные компетенции	
P7	Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.
P8	Владеть основными методами защиты производственного персонала и населения от возможных последствий аварий, катастроф, стихийных бедствий; И быть готовым к оценке ядерной и радиационной безопасности, к оценке воздействия на окружающую среду, к контролю за соблюдением экологической безопасности, техники безопасности, норм и правил производственной санитарии, пожарной, радиационной и ядерной безопасности, норм охраны труда; к контролю соответствия разрабатываемых проектов и технической документации стандартам, техническим условиям, требованиям безопасности и другим нормативным документам; за соблюдением технологической дисциплины и обслуживанию технологического оборудования; и к организации защиты объектов интеллектуальной собственности и результатов исследований и разработок как коммерческой тайны предприятия; и понимать сущность и значение информации в развитии современного информационного общества, сознавать опасности и угрозы, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности, в том числе защиты государственной тайны).
P9	Уметь производить расчет и проектирование деталей и узлов приборов и установок в соответствии с техническим заданием с использованием стандартных средств автоматизации проектирования; разрабатывать проектную и рабочую техническую документацию, оформление законченных проектно-конструкторских работ; проводить предварительного технико-экономического обоснования проектных расчетов установок и приборов.
P10	Готовность к эксплуатации современного физического оборудования и приборов, к освоению технологических процессов в ходе подготовки производства новых материалов, приборов, установок и систем; к наладке, настройке, регулировке и опытной проверке оборудования и программных средств; к монтажу, наладке, испытанию и сдаче в эксплуатацию опытных образцов приборов, установок, узлов, систем и деталей.

Код результата	Результат обучения (компетенции)
P11	Способность к организации метрологического обеспечения технологических процессов, к использованию типовых методов контроля качества выпускаемой продукции; и к оценке инновационного потенциала новой продукции.
P12	Способность использовать информационные технологии при разработке новых установок, материалов и приборов, к сбору и анализу информационных исходных данных для проектирования приборов и установок; технические средства для измерения основных параметров объектов исследования, к подготовке данных для составления обзоров, отчетов и научных публикаций; к составлению отчета по выполненному заданию, к участию во внедрении результатов исследований и разработок; и проведения математического моделирования процессов и объектов на базе стандартных пакетов автоматизированного проектирования и исследований.
P13	Уметь готовить исходные данные для выбора и обоснования научно-технических и организационных решений на основе экономического анализа; использовать научно-техническую информацию, отечественный и зарубежный опыт по тематике исследования, современные компьютерные технологии и базы данных в своей предметной области; и выполнять работы по стандартизации и подготовке к сертификации технических средств, систем, процессов, оборудования и материалов;
P14	Готовность к проведению физических экспериментов по заданной методике, составлению описания проводимых исследований и анализу результатов; анализу затрат и результатов деятельности производственных подразделений; к разработки способов применения ядерно-энергетических, плазменных, лазерных, СВЧ и мощных импульсных установок, электронных, нейтронных и протонных пучков, методов экспериментальной физики в решении технических, технологических и медицинских проблем.
P15	Способность к приемке и освоению вводимого оборудования, составлению инструкций по эксплуатации оборудования и программ испытаний; к составлению технической документации (графиков работ, инструкций, планов, смет, заявок на материалы, оборудование), а также установленной отчетности по утвержденным формам; и к организации рабочих мест, их техническому оснащению, размещению технологического оборудования.

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт физико-технический
Направление подготовки 14.03.02 Ядерная физика и технологии
Кафедра прикладная физика

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Вагнер А.Р.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
0А3Б	Сергеева Наталья Дмитриевна

Тема работы:

Изучение содержания химических элементов в зависимости от высоты размещения
эпифитного мха

Утверждена приказом директора (дата, номер)

31.01.2017. №545

Срок сдачи студентом выполненной работы:

01.06.2017

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Определение концентраций химических элементов нейтронно-активационным анализом на исследовательском реакторе ИРТ-Т и с помощью гамма-спектрометрии относительным методом.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none">1. Обзор иностранной литературы по проблеме влияния условий размещения образцов на содержание химических элементов.2. Разработка методики изготовления планшетов с трансплантатами мха.3. Проведение эксперимента.4. Обсуждение, выводы.

Перечень графического материала	Презентация
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Меньшикова Екатерина Валентиновна
Социальная ответственность	Гоголева Татьяна Сергеевна

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Рогова Наталья Сергеевна	К.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А3Б	Сергеева Наталья Дмитриевна		

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-технический
Направление подготовки (специальность) 14.03.02 Ядерная физика и технологии
Уровень образования высшее
Кафедра Прикладная физика
Период выполнения (весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

Бакалаврская работа

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:

01.06.2015

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.03.17	Составление и утверждение технического задания	7
05.03.17	Подбор и изучение материалов по теме	10
16.03.17	Выбор направления исследования	5
8.04.17	Проведение эксперимента	45
07.05.17	Анализ и описание результатов	30
20.03.17	Подготовка к защите ВКР	7

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Рогова Наталья Сергеевна	к.т.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ПФ	А. Р. Вагнер	к.ф.-м.н.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
0А3Б	Сергеева Наталья Дмитриевна

Институт		Кафедра	
Уровень образования	бакалавр	Направление/специальность	14.03.02 Ядерные физика и технологии/ Физика атомного ядра и частиц

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	
<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i> 2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i> 3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i> 	Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статистических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i> 2. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i> 3. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i> 	Оценочная карта конкурентных технических решений Иерархическая структура работ SWOT-анализ

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
<ol style="list-style-type: none"> 1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i> 2. <i>Матрица SWOT</i> 3. <i>Альтернативы проведения НИ</i> 4. <i>График проведения и бюджет НИ</i> 5. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ</i> 	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.17
---	----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Дофент каф. менеджмента ИСГТ	Меньшикова Екатерина Валентиновна	к.ф.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А3Б	Сергеева Наталья Дмитриевна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
0А3Б	Сергеева Наталья Дмитриевна

Институт	ФТИ	Кафедра	ПФ
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	Ядерные физика и технологии

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующее излучение); – опасных проявлений факторов производственной среды (электрической, пожарной и взрывной природы).
<p>2. Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</p>	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность; – пожаровзрывобезопасность; – радиационная безопасность; – требования охраны труда при работе на ПЭВМ.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:</p>	<ul style="list-style-type: none"> – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.03.17
--	----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент кафедры ПФ	Гоголева Т.С.	К. ф. н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А3Б	Сергеева Наталья Дмитриевна		

Реферат

Бакалаврская работа содержит 90 страниц, 8 рисунков, 19 таблиц, 46 источников и 2 приложения.

Ключевые слова: биомониторинг, загрязнение атмосферы, нейтронно-активационный анализ, содержание химических элементов, зависимость от высоты размещения, влияние вида дерева.

Объектом исследования являются концентрации химических элементов, определенные методом нейтронно-активационного анализа в образцах мха *Pyralisia polyantha*.

Целью работы является изучение влияния условий размещения трансплантатов мха и вида дерева, на котором они размещаются, на содержание химических элементов.

Описана методика пробоподготовки мхов-трансплантатов для определения содержания химических элементов в воздухе. Исследование с применением данной методики проведено для двух районов г. Томска. Вид мха, использованный в исследовании: *Pyralisia poliantha*; период накопления составлял 5 месяцев (конец весны – середина осени). Концентрации 29 элементов определены методом нейтронно-активационного анализа на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т. Изучено влияние высоты размещения планшетов с образцами мха и вида дерева, на котором размещен трансплантат, на содержание химических элементов.

Описанная методика и результаты проведенного исследования могут быть использованы при изучении загрязненности воздуха в городских районах и вблизи промышленных зон.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2013 с применением пакета Microsoft Excel 2013, расчеты автоматизированы при помощи программы, написанной на языке программирования Python 3.

Содержание

Введение.....	13
1 Обзор литературы по проблеме влияния условий размещения образцов на содержание химических элементов.....	16
1.1 Выбор вида мха и подбор материала.....	16
1.2 Предварительная обработка материала.....	17
1.3 Подготовка мха к трансплантации.....	20
1.4 Системы полива, затенения и укрытия.....	22
1.6 Опора для размещения образцов.....	23
1.7 Высота размещения образцов.....	24
1.8 Продолжительность воздействия.....	25
2 Методы исследования.....	27
2.1 Нейтронно-активационный анализ.....	27
2.2 Гамма-спектрометрия.....	30
2.3 Статистические методы анализа.....	31
2.3.1 U-критерий Манна-Уитни.....	33
3 Эксперимент.....	35
4 Анализ результатов.....	38
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	46
5.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	46
5.1.1 Анализ конкурентных технических решений.....	46
5.1.2 SWOT-анализ.....	48

5.2 Планирование научно-исследовательских работ	51
5.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	51
5.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ	52
5.2.3 Разработка графика проведения научного исследования	55
5.2.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	57
5.3 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	63
6 Социальная ответственность	66
6.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов.....	66
6.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния на работающих.	68
6.2.1 Требования к ПЭВМ и организация работы	68
6.3 Радиационная безопасность.....	73
6.3.1 Общие положения.....	73
6.3.2 Работа с облучаемыми детекторами	74
6.4 Электробезопасность.....	76
6.4 Пожарная и взрывная безопасность.....	77
Заключение	80
Список публикаций.....	81
Список использованных источников	82
Приложение А	87
Приложение Б.....	89

Введение

Загрязнение воздуха – одна из глобальных проблем в мире, порожденная производственной деятельностью и связанными с ней выбросами газообразных и твердых веществ. На предприятиях происходит очистка выбросов от крупнодисперсных частиц, однако мелкодисперсную пыль удержать сложнее, и она в больших количествах оказывается в атмосфере, представляя опасность для здоровья людей. Повышенная опасность мелкодисперсных выбросов в большой степени обусловлена тем, что они содержат тяжелые металлы.

Для нахождения подходящего решения существующей проблемы необходимо обладать информацией об экологическом состоянии атмосферы. Эту задачу выполняет мониторинг загрязнений атмосферного воздуха, который осуществляется различными методами. Традиционные инструментальные методы измерения концентраций химических элементов в атмосферном воздухе малопригодны [1-3], так как для получения достоверных результатов требуются очень большие времена экспозиции. Кроме них также используют методы, основанные на изучении проб снега и дождевых осадков, однако они трудоемки для определения содержания загрязняющих веществ, в частности тяжелых металлов, в воздухе, так как их концентрации в атмосфере малы, из-за чего требуются большие объемы проб и длительное время экспозиции.

В странах Европы, Азии и Америки широкое распространение получили методы биомониторинга, то есть мониторинга на основе поглощающих свойств живых организмов. Биологический мониторинг включает в себя широкий спектр методов исследования окружающей среды, которые изучают зависимости между биологическими переменными и загрязнением. Методы биомониторинга могут быть использованы для измерения уровня загрязнения в окружающей среде и изучения распространения загрязняющих веществ. Инструменты биомониторинга: биоаккумуляторы – организмы, которые накапливают загрязняющие вещества; и биоиндикаторы – организмы, которые реагируют на специфические загрязнители известным образом. Особенно

эффективным и наиболее популярным является использование мхов в качестве биомониторов. Мхи обладают высокими аккумуляционными способностями за счет их строения и физиологических особенностей. Мхи не имеют корней и получают питательные вещества из сухих и влажных осадений; атмосферные осадения хорошо улавливаются и удерживаются; обладают большой поверхностью по отношению к их весу и медленным темпом роста; в течение времени жизни наблюдаются минимальные морфологические изменения. Мхи способны выживать даже в сильно загрязненной среде и распространены повсеместно, обладают продолжительным жизненным циклом (от 1 года до 15 лет). Отбор образцов достаточно простой и имеется возможность определения концентраций химических элементов в ежегодно отрастающих частях. При этом накопление веществ зависит от вида мха, величины прироста, природно-климатических условий произрастания. Метод мхов-биомониторов основан на сравнительном анализе концентраций химических элементов во мхах, отобранных в разных точках исследуемой или фоновой территории. Метод позволяет определить наиболее загрязненные зоны, отслеживать динамику загрязнения атмосферного воздуха, а при известных фоновых концентрациях дает возможность количественной оценки средних уровней загрязнения [4].

Биомониторинг при помощи мхов разделяется на пассивный и активный. При пассивном биомониторинге используют мхи, произрастающие в исследуемой местности. Он проводится в два основных этапа: сбор и анализ проб мха. Мхи могут быть собраны на лесных или открытых поверхностях, камнях, деревьях или стенах, пробы анализируют, чтобы получить результаты, отражающие уровень загрязнения местности. Однако, возникает сложность, связанная с тем, что мох произрастает не повсеместно. Поэтому в городских районах или в местности вблизи производственных источников загрязнения целесообразно применять активный биомониторинг. При активном биомониторинге применяется методика трансплантатов. Мох собирают в относительно чистых природных районах, очищают и упаковывают в нейлоновые сетчатые мешочки, затем устанавливают на исследуемой

территории, и после установленного периода экспозиции образцы анализируют на содержание загрязняющих веществ. Однако, не существует стандартизированной методики активного биомониторинга, и в различных работах встречаются вариации при ее применении.

На содержание веществ в трансплантированных мхах влияет множество факторов, связанных с процессом пробоподготовки образцов и условиями размещения. Активный биомониторинг на основе эпифитного мха *Pylaisia polyantha* (Hedw.) разрабатывается на кафедре ПФ ФТИ ТПУ. Эпифитные мхи обитают на коре деревьев (тополей, берез), произрастающих в том числе на урбанизированных территориях. В данной работе представлен анализ влияния некоторых факторов на процесс аккумуляции мхами-трансплантатами химических элементов.

Целью работы является изучение влияния условий размещения трансплантатов мха и вида дерева, на котором они размещаются, на содержание химических элементов.

Поставленные задачи:

- 1) Провести обзор литературы по проблеме влияния условий размещения образцов на содержание химических элементов.
- 2) Изучить метод определения концентраций химических элементов с помощью нейронно-активационного анализа (НАА) и гамма-спектрометрии.
- 3) Изучить статистические методы анализа результатов измерений.
- 4) Разработать методику изготовления планшетов с трансплантатами мха.
- 5) Изучить методику пробоподготовки мха к нейтронно-активационному анализу (НАА).
- 6) Отобрать пробы мха, изготовить планшеты с трансплантатами и разместить их на коре берез и тополей.
- 7) Выполнить пробоподготовку и провести измерения.
- 8) Провести анализ результатов измерений с помощью статистических методов.

1 Обзор литературы по проблеме влияния условий размещения образцов на содержание химических элементов

Методика биомониторинга при помощи трансплантации мхов включает следующие стадии: отбор и подготовка мха, подготовка трансплантатов, расположение мха непосредственно в области исследования и постэкспозиционная обработка материала образцов перед проведением анализа. Стадия отбора и подготовки подразумевает выбор вида мха, подбор материала (выбор части побега, которая будет использована) и обработку материала мха перед размещением на исследуемой территории. На стадии подготовки трансплантатов проводится выбор необходимых приспособлений и параметров для размещения образцов (высота, продолжительность экспозиции, количество точек размещения). После окончания экспозиции необходима обработка материала мхов перед проведением анализа на содержание загрязняющих веществ.

1.1 Выбор вида мха и подбор материала

Известно, что в различных исследованиях биомониторинг проводился с образцами мхов более 45 видов. Наиболее часто используются лесные наземные мхи (*Sphagnum sp.*, *Hypnum sp.*, *Pseudoscleropodium sp.*, *Pleurozium sp.*, *Hylocomium sp.* и др.) [5]. Одной из причин выбора определенного вида является его произрастание в достаточном количестве в исследуемой области. Это позволяет использовать в биомониторинге как трансплантаты мха, так и естественно растущие образцы для проведения сравнительного анализа. К тому же, большое количество материала облегчает обработку и уменьшает возможность потери материала во время экспозиции. Другим фактором при выборе вида мха являются естественные условия произрастания: в некоторых исследованиях предпочтение отдается эпифитным мхам, произрастающим на коре деревьев, по причине малого влияния почвы и ее элементного состава на мох. Кроме того, при выборе учитывают структурные и физико-химические

характеристики, которые определяют поглощающую способность тканей мха. Способность различных видов мха к захвату загрязняющих веществ зависит от:

1. морфологии побегов, определяющей емкость для удержания частиц, а также циркуляции воздуха и влаги вокруг тканей;
2. удельной площади поверхности ($\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$), так как с площадью поверхности и шероховатостью тканей возрастает взаимодействие ткани с окружающей средой, к тому же предотвращается выветривание и вымывание накопленных элементов.

Следующим шагом после выбора вида мха является подбор материала, то есть части побега, которая будет использована. Результаты могут варьироваться в зависимости от выбранного материала, так как содержание элементов будет различным в старых частях стеблей и молодых тканях. Целью подбора материала является получение как можно более однородного материала трансплантатов. Побеги естественно растущих мхов сильно различаются по размеру, и, следовательно, различается соотношение старых и молодых частей. Поскольку емкость накопления элементов в отдельных частях мха разная, то концентрации в этих участках будут отличаться, значит, использование целых побегов недопустимо. Чаще всего используются молодые части побегов одинакового размера [6].

В перспективе выбор мха при биомониторинге следует свести к использованию одного вида мха с целью стандартизации процедуры. Лучшим вариантом было бы культивировать вид в лабораторных условиях для достижения необходимых свойств и однородных начальных параметров образцов, в том числе наличие зеленых побегов одинакового размера с одинаковыми концентрациями, что облегчило бы последующую обработку.

1.2 Предварительная обработка материала

После того, как материал выбран, необходимо провести его обработку. Целью предварительной обработки является получение трансплантатов с одинаковыми и четко определенными начальными особенностями, а также

максимизация потенциала биоконцентрации. В том числе результатом обработки будет жизненное состояние мха (живой или мертвый), так как некоторые из используемых процедур (промывка кислотой и/или сушка в печи) приводят к смерти мха.

Предварительная обработка обычно включает промывку дистиллированной или бидистиллированной водой. Цель промывки заключается в очистке мха от инородных и крупных минеральных частиц, чтобы не было большого разброса в результатах измерений. Процесс промывания определяется различными параметрами: количество промывок; продолжительность промывок; интенсивность ополаскивания и использование встряхивания во время промывания; тип воды; соотношение между весом мха и объемом воды.

Очевидно, предварительное промывание водой не защищает ткани образцов мха от пересыхания во время экспозиции вследствие воздействия достаточно высоких температур и ветра. При этом накопление некоторых элементов (S, N, C и др.) зависит жизненного состояния мха.

Во многих исследованиях используют умерщвленные (девитализированные) мхи, тогда процессы жизнедеятельности мха не влияют на процесс аккумуляции загрязняющих веществ. Девитализация позволяет сохранять постоянной эффективность захвата загрязнителей, причем захват будет происходить в основном за счет пассивных процессов поглощения, которые не зависят от жизненного состояния тканей мха, таких как катионный обмен и способность к удержанию частиц. Процедура лишает мох способностей к росту и будущему размножению [7].

Наиболее часто для девитализации мха используют промывку кислотой. Эта процедура состоит из погружения материала в кислую среду с целью вымывания ионов металлов из клеточных стенок и разрушения биологических мембран, что способствует пропускной способности при биоконцентрации. Как было отмечено для процедуры промывания водой, результаты обработки кислотой определяются различными параметрами: количество промывок;

продолжительность промывки; используется ли встряхивание; используемая кислота и концентрация; соотношение массы мха и объема кислотного раствора.

Сушку в печи в качестве способа умерщвления мха используют гораздо реже. Способ заключается в поддержании материала мха в печи при высокой температуре (более 100°C) в течение 24 ч. Преимущества сушки перед промыванием кислотой состоит в том, что этот метод более экологичен. Промывание кислотой заметно повреждает мох, приводя к разрыву тканей [8]. Тем не менее, недостатком сушки является то, что ростки некоторых мхов, к примеру, мхов рода *Sphagnum*, становятся хрупкими, и небольшие фрагменты листьев, как правило, осыпаются со стебля. Однако постепенное повышение температуры при сушке (до 120 ° C) сводит к минимуму потери материала.

Доказано, что рост мха влияет на поглощение элементов и порождает различия в концентрациях накопленных элементов [9], причем некоторые элементы (Cd, Cu и Zn) обладают большей концентрацией в частях, выросших в течение периода экспозиции, тогда как другие (Hg и V), наоборот, в большей степени накапливаются в исходных частях мха, независимо от поглощения загрязнителей в течение всего периода.

В большинстве исследований применяют мхи, умерщвленные в печи или кислотой, и процесс аккумуляции веществ является пассивным; однако, это является нецелесообразным из-за уплотнения и потери сухого материала мха за период экспозиции, перенасыщения трансплантата влагой или его пересыхания и, как следствие, несопоставимости результатов. В этом случае мох выполняет роль простого сорбента, и следовательно, нет преимуществ его использования как биомонитора. В таком случае вместо умерщвленного мха более целесообразно было бы использовать искусственные материалы.

Сравнение различных способов предварительной обработки (промывание водой, промывание кислотой и сушка в печи) не выявили каких-либо тенденций с точки зрения эффективности накопления химических элементов, то есть оптимальный вариант обработки не определен. Это связано с

тем, что в основном остается неизменной текстура поверхности мхов, играющая важную роль в накоплении, т.к. поверхность участвует в перехвате воздушно-капельных частиц [10].

Во многих исследованиях заключительный шаг в подготовке материала состоит в сушке при низкой температуре (в интервале от комнатной температуры до 40 ° C), которая не влияет на жизненное состояние мха и не приводит к улетучиванию некоторых элементов (например, ртути). Цель этой процедуры состоит в удалении излишков влаги, которая может остаться после промывки водой или кислотой.

1.3 Подготовка мха к трансплантации

Подготовка образцов мха к трансплантации включает размещение мха в некотором типе поддержки (например, в сетчатых мешках), выбор необходимых дополнительных приспособлений (системы полива, затенения, укрытия) и параметров размещения образцов (высота, продолжительность экспозиции, количество участков, на которых будут размещены образцы).

В некоторых исследованиях мох пересаживают, в этом случае подготовка трансплантатов, обработка которых должна быть минимальной, состоит в извлечении части мха из определенной области (обычно в незагрязненной зоне) и трансплантации ее в другую область (как правило, на урбанизированную территорию). При пересадке мох может быть размещен при помощи каркаса, например, из дерева [11] или полиэтилена [12], или может быть размещен среди местной растительности без какого-либо каркаса [13]. Такие трансплантаты часто используются для оценки степени адаптации естественно растущего мха к загрязнению в той или иной области. Таким образом, цель таких исследований обыкновенно отличается от исследований, в которых используют мешки для мхов, и методология более похожа на пассивный биомониторинг с естественно растущими мхами. Недостаток такого метода трансплантации состоит в том, что на урбанизированной территории не удается выбрать достаточное количество участков, куда можно пересадить мох.

В большинстве исследований по активному биомониторингу образцы мха помещают в сетчатые мешки. Как правило, в исследованиях используют сетки из разных типов пластика, преимущественно нейлоновые. Намного реже используют такие материалы, как полипропилен, полиэтилен, применяя для этого сетки для волос или москитные сетки. Пластик или стекловолокно являются более подходящими материалами, чем другие, такие как хлопок или металл, так как являются химически нейтральными. Сетки иногда промывают разбавленной кислотой перед приготовлением трансплантатов для удаления микропримесей, так изначально сетки могут быть пропитаны репеллентами.

Выбор размера ячеек сетки представляет собой компромисс между максимизацией перехвата воздушного осаждения и минимизации риска потери материала. Слишком большой размер ячеек может привести к потере больших количеств мха в результате воздействия ветра на сетчатые мешки. Оптимальным и наиболее частым вариантом является размер ячеек 1-2 мм.

Было замечено, что образцы биомониторов без мешков показали более низкое накопление большинства проанализированных элементов, чем образцы, помещенные на время экспозиции в нейлоновые мешки и затем промытые водой, хотя разница не была статистически значимой. Тем не менее, коэффициент вариации концентраций элементов в первых образцах был выше, чем во вторых; предполагается, что сетка оказывает гомогенизирующее влияние на накопление элемента, вероятно, действуя, как сито для взвешенных в воздухе частиц, отражая крупные фракции [14]. При размещении мха в сетчатых мешках полученные результаты будут зависеть от характеристик сетки: материал сетки, размер ячеек, форма и размер мешка, а также использования ирригационных систем [15].

Хотя существует большое разнообразие используемых форм мешка, они могут быть сгруппированы в 3 группы: сферические, плоские (квадратные или прямоугольные) и цилиндрические. Преимущество сферических и цилиндрических мешков состоит в том, что они позволяют обеспечить равномерную эффективность захвата со всех сторон. Однако, в плоских мешках

мох распределен более равномерно, и захват элементов улучшается благодаря возможности закрепить материал, предотвращая смещение и уплощение на дне сумки (из-за дождя, ветра и т.д.). Однако результаты зависят от направления, в котором размещен мешок с образцом: при горизонтальном размещении увеличивается доля загрязнителей, захваченных благодаря гравитационному и влажному осаждению, при вертикальном – загрязнителей, переносимых потоками ветра с учетом того, с какой стороны находится источник загрязнения. Поэтому мох в сферических мешках накапливает более высокие концентрации химических элементов [16]. Однако, по объему захват неравномерный, так как внешние слои мха в большей степени подвергаются воздействию загрязняющих веществ, чем внутренние. Рекомендуют также для предотвращения уплотнения материала внутри мешка использовать конструкцию мешка, состоящую из двух концентрических сферических сеток, между которыми проложен один слой мха.

Немаловажным аспектом является удобство размещения трансплантатов, этому условию отвечают вертикальные плоские сетчатые мешки.

1.4 Системы полива, затенения и укрытия

Иногда в исследованиях используют живой мох, поэтому, чтобы защитить мох от пересыхания, применяют оросительные системы. Основная проблема при использовании неорошаемых трансплантатов заключается в том, что они высыхают, и за счет этого эффективность накопления металлов варьируется от условий окружающей среды, таких как влажность воздуха, осадки, солнечное излучение, интенсивность ветра и т.д. В случае гибели мха становится невозможно сравнить результаты, полученные при различных условиях окружающей среды (то есть на различных территориях или на одной территории в разное время). В нескольких исследованиях было замечено, во время влажных сезонов наблюдалась более высокая концентрация химических элементов, чем во время сухих [8, 15, 17].

Существует два типа систем орошения, которые могут быть применены. Первый тип – автоматическое орошение: мох размещают на капиллярном коврикe, соединенном с контейнером, наполненным водой [18]. Второй тип применяется значительно реже из-за большой трудоемкости: дистиллированную воду распыляют над мхом один или два раза в неделю.

Различные системы затенения и укрытия используют, чтобы снизить экологические стрессы для мха, такие как прямое солнечное излучение и влияние ветра. Цель этих действий, определяемая некоторыми исследованиями, – обеспечение более четкой идентификации взаимосвязей между концентрациями определенных загрязняющих веществ в тканях мха и их влиянием на различные физиологические переменные. Однако, использование каких-либо конструкций или сеток может создать высокую степень неоднородности при накоплении загрязняющих веществ (например, из-за воды, точечно капающей с сетки) [19].

Если стоит цель количественной оценки только сухого осаждения, образцы помещают под специальными укрытиями и навесами, защищающими образцы от влажного осаждения и потери элементов за счет выщелачивания. В качестве таких конструкций могут быть использованы листы ПВХ, пластиковые контейнеры, перевернутые воронки, крышки [20]. Использование укрытия, кроме того, предотвращает оседание в материал крупных тяжелых частиц и может изменить динамику осаждения частиц (к примеру, уменьшая выветривание задержанных частиц). Для предотвращения бокового захвата за счет ветра мох помещают в цилиндрический контур с открытым верхом, тогда вещества накапливаются за счет вертикального атмосферного осаждения [21].

1.6 Опора для размещения образцов

При размещении трансплантатов мха обычно выбирают места в отдалении от препятствий (здания, растительность и т.д.), которые могут помешать процессу осаждения. Трансплантаты помещают на выбранных местах, применяя различные конструкции; при возможности их закрепляют

деревьях, фонарных столбах, опорах. Однако, растительность может экранировать мох от атмосферных загрязнений, а также оказывать влияние на концентрации из-за капель с листьев и веток. Опоры (например, пластиковые трубы, столбы из стекловолокна и т.д.) изготавливаются из инертных материалов, на которые не влияют загрязняющие вещества во время исследования, и не выделяют загрязняющие вещества. В некоторых исследованиях конструируются более сложные опоры, позволяющие контролировать ориентацию трансплантатов и создавать укрытие [22- 24]

Растительность может укрыть мох от атмосферных загрязнений, т.е. оказать экранирующий эффект, а также может оказывать влияние на процесс аккумуляции за счет капель, падающих на образцы с листьев и веток [25].

1.7 Высота размещения образцов

Выбор местности и высоты размещения во многом зависит от задач исследования (например, оценка количества загрязняющих веществ, вдыхаемых людьми из воздуха) и практических аспектов (например, наличие опор, на которых можно разместить трансплантаты на достаточной высоте, чтобы предотвратить потерю образцов из-за вандализма). В различных исследованиях высота размещения трансплантатов варьируется от уровня земли до почти 30 м, хотя подавляющее большинство размещают трансплантаты на высоте менее 4 м; среди работ, в которых присутствует указание высоты размещения образцов выявлена следующая статистика: менее 4 м (82%); 4 – 7.5 м (9%); 7.5 – 11.5 м (4%), и более 11,5 м (5%) [5].

Результаты исследования сильно зависят от высоты расположения над землей, т.к. воздушный поток и турбулентность сильно различаются на различных высотах, что значительно влияет на количество загрязняющих веществ в воздухе и, следовательно, накопленных во мхах. Еще одним фактором, влияющим на содержание химических элементов в образцах, являются различные источники, которые могут быть не учтены при планировании эксперимента, такие как выбросы транспорта и взвешенной пыли

от дорог на малых высотах или перенесенных веществ из дальних областей и катионов морского происхождения – на больших высотах (порядка 12 – 20 м) [26, 27].

В работах по изучению содержания загрязняющих веществ в воздухе в зависимости от высоты методом активного биомониторинга образцы размещают на расстояниях нескольких метров друг от друга, обычно на высотах порядка 4 м, 8 м, 16 м. В работах [27, 28] изучалось накопление загрязняющих веществ в трансплантатах на различных высотах (от 4 м до 20 м), например, в [27] была замечена зависимость концентраций, обратная высоте, для литогенных (Al, Fe, Ti) и антропогенных (As, Ba, Co, Pb, V и Zn) элементов, а также для Pb, Cr, K, Mg, Mn, Ca и Hg, и прямая зависимость от высоты для Cd, Cu, Mo и Ni. Стоит отметить, что в этих исследованиях трансплантаты размещают на городских территориях, свободных от растительности, в основном вдоль улиц с интенсивным дорожным движением, поэтому большее содержание большинства элементов на более низких высотах связывают с дорожным движением и уличной пылью. Т.к. исследование проводилось в приморском городе, более высокое содержание Cd, Cu, Mo и Ni на высоте, близкой к уровню крыш, объясняют переносом морских катионов.

Однако, нет исследований, в которых проводилось бы изучение различия концентраций загрязняющих элементов на различных высотах, не превышающих 4 метров. Кроме того, во многих работах такой аспект как высота размещения образцов вовсе не учитывается.

1.8 Продолжительность воздействия

Продолжительность воздействия, устанавливаемая в разных исследованиях, сильно варьируется и устанавливается в диапазоне от 1 недели [29] до 20 месяцев [30]. В работах по изучению влияния продолжительности экспозиции на накопление химических элементов не наблюдалось тенденций к изменениям в коэффициентах вариации концентраций загрязняющих веществ после 30-45 дней воздействия. Наибольшие колебания коэффициента вариации

наблюдались для элементов, присутствующих в низких концентрациях. Поглощение загрязняющих веществ умерщвленными мхами не связана линейно с периодом экспозиции [31].

Кроме того, скорость накопления редко зависит от времени, и наибольшие изменения наблюдаются в течение первого периода экспозиции (до 30-45 дней) [32]. Оптимальным временем экспозиции считается период порядка 45 дней, что обеспечивает адекватную воспроизводимость результатов, а также удобно с практической точки зрения (и на самом деле является наиболее часто используемым периодом экспозиции).

2 Методы исследования

2.1 Нейтронно-активационный анализ

Активационный анализ – это высокочувствительный аналитический метод определения качественного и количественного содержания химических элементов в исследуемых образцах, основанный на активации – получении радиоактивного вещества за счет ядерных реакций при облучении вещества протонами, нейтронами, гамма-квантами или другими частицами – и измерении активности излучения образцов.

Анализ, проводимый посредством активации нейтронами – нейтронно-активационный анализ. Чаще всего используют тепловые нейтроны, при облучении которыми большинства элементов протекает только одна ядерная реакция (n,γ) , в результате которой образуется радиоактивный изотоп определяемого элемента. Существуют несколько причин распространенности применения тепловых нейтронов: 1) отсутствует энергетический порог реакции взаимодействия нейтронов с ядрами вещества, 2) многие ядра обладают большим сечением захвата тепловых нейтронов, 3) отсутствие конкурирующих реакций, а, следовательно, помех от других элементов, присутствующих в анализируемом образце, 4) реакторы, испускающие потоки тепловых нейтронов, широко распространены. Однако активационный анализ на

тепловых нейтронах мало пригоден для 10 самых легких элементов (H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) по ряду причин: эти элементы, кроме Li и B, имеют весьма низкие сечения активации тепловыми нейтронами, очень короткие (O, F, N, Ne, B) или большие (Li, H, He, C, Be) периоды полураспада образующихся радиоактивных изотопов и часто малое содержание активирующегося изотопа в естественной смеси. Облучение тепловыми нейтронами используется для определения Li и B, однако это требует применения специальных методов регистрации радиоактивных излучений.

Облучение образцов производится в каналах исследовательского реактора. После облучения и выдержки выполняется измерение спектров гамма-излучения от образцов. На основании измеренной активности и известных условий облучения определяется химический состав образца.

Для получения массы определяемого элемента в образце в большинстве случаев используют, так называемый, относительный метод анализа. Одновременно с пробой облучают эталоны (стандарты), в которых точно известно количество определяемых элементов, а затем измеряют в идентичных условиях активность радионуклидов в пробах и эталонах. Массу элемента рассчитывают из простого соотношения:

$$\frac{m_i}{m_{\text{эт}}} = \frac{A_i}{A_{\text{эт}}} \quad (2.1)$$

где m_i – масса элемента в образце, мкг;

$m_{\text{эт}}$ – масса элемента в стандарте, мкг;

A_i – активность элемента, содержащегося в образце, Бк;

$A_{\text{эт}}$ – активность элемента, содержащегося в стандарте, Бк.

В качестве эталонов в активационном анализе используют образцы, содержание микроэлементов в которых паспортизировано на основании многочисленных результатов анализа независимыми методиками в различных лабораториях [33, 34].

Для расчета концентраций исследуемого элемента в пробах мха используется формула:

$$C_{x_i} = \frac{A_i \cdot m_{эм}}{A_{iэм} \cdot M_i} \left[\frac{\text{мкг}}{\text{г}} \right]. \quad (2.2)$$

где A_i – удельная активность определяемого элемента в i -м образце;

$A_{iэм}$ – удельная активность данного элемента в образце сравнения, соответствующего данной серии проб;

M_i – масса i -той пробы.

Активность элемента, т.е. активность γ -излучения с энергией E_i , соответствующего данной аналитической γ -линии, пропорциональна площади под пиком полного поглощения.

$$A_i = \frac{S_i}{n_i \cdot \varepsilon_i \cdot t \cdot m}, \quad (2.3)$$

где S_i – площадь под пиком полного поглощения, соответствующей энергии E_i радионуклида;

t – время измерения спектра радионуклида;

ε_i – эффективность регистрации γ -квантов с энергией E_i ;

n_i – квантовый выход i -ой линии E_i радионуклида, отн.ед.;

m – масса пробы.

Для определения содержания элементов относительным методом используют полученные в результате измерений площади под пиком полного поглощения определяемого элемента в i -ом образце и в образце сравнения. Поскольку n_i , ε_i , t для анализируемых проб и стандартов одинаковы, то A_i пропорциональна $\frac{S_i}{m_i}$.

Таким образом, расчетная формула для концентрации i -го элемента принимает вид [35]:

$$C_{x_i} = \frac{S_i \cdot m_{эм}}{S_{iэм} \cdot M_i} \left[\frac{\text{мкг}}{\text{г}} \right], \quad (2.4)$$

где S_i – площадь под пиком полного поглощения определяемого элемента в i -м образце;

$S_{i_{эт}}$ – площадь под пиком полного поглощения данного элемента в образце сравнения.

Особенностью активационного анализа является то, что он основан на свойствах ядер, а не внешних электронов. Таким образом, активационный анализ является методом элементного анализа, он может быть использован только косвенно, в некоторых специальных случаях, для анализа молекул. Кроме того, благодаря этой особенности, его можно использовать для обнаружения различных изотопов одного элемента. Основное достоинство активационного анализа заключается в его высокой чувствительности. Еще одно преимущество: результаты анализа не зависят от чистоты реактивов, применяемых при подготовке образца к конечному определению, а ведь даже небольшие количества примесей определяемых элементов, присутствующих в реактивах, часто затрудняют реализацию высокой чувствительности химических и физико-химических методов анализа.

2.2 Гамма-спектрометрия

Спектрометрия представляет собой совокупность методов исследования спектров ядерных излучений. Под спектром понимают распределение числа частиц по измеряемым величинам или параметрам, приведенное к некоторым стандартным условиям. В гамма-спектрометрии таким параметром, как правило, является энергия γ -квантов, испускаемых ядрами. Поэтому одной из основных характеристик ядерного излучения является энергетический спектр.

Гамма-спектрометр – прибор для определения энергии γ -квантов. Регистрация γ -кванта в гамма-спектрометре, как правило, основана на трех основных процессах взаимодействия γ -кванта с веществом – фотоэффекте, Комптон-эффекте и рождении электрон-позитронной пары. В гамма-спектрометре измеряются энергии электронов и позитронов, которым γ -квант передает свою энергию в детектирующем материале. Регистрация γ -квантов с энергией ниже порога рождения пары (1.02 МэВ) осуществляется по комптоновским электронам и фотоэлектронам. В области совсем малых

энергий (десятки кэВ) основную роль играет фотоэффект. При высоких энергиях основным процессом взаимодействия γ -кванта с детектирующим материалом гамма-спектрометра является образование пар. Если, например, γ -квант с энергией E вызвал в детекторе фотоэффект, то кинетическая энергия выбитого из атома детектора электрона (фотоэлектрона) E_e с точностью до незначительной энергии отдачи атома определяется равенством $E_e = E - I$, где I – хорошо известная для каждого атома энергия (потенциал) ионизации, составляющая единицы – десятки эВ для атомов с невысоким порядковым номером. Таким образом, энергия γ -кванта определяется посредством измерения в гамма-спектрометре энергии электрона E_e .

В данной работе применяется полупроводниковый спектрометр. Действие полупроводниковых гамма-спектрометров основано на образовании γ -излучением в объёме полупроводникового кристалла (обычно Ge с примесью Li) электронно-дырочных пар. Возникающий при этом заряд собирается на электродах и регистрируется в виде электрического сигнала, величина которого определяется энергией γ -квантов. Полупроводниковые гамма-спектрометры обладают весьма высокой разрешающей способностью, что обусловлено малой энергией, расходуемой на образование одной электронно-дырочной пары.

Многоканальные гамма-спектрометры с полупроводниковым детектором обеспечивают измерение активностей изотопов с заданной (необходимой) статистической точностью, а также имеется возможность выдать полученную информацию в форме, наиболее подходящей для дальнейшей обработки. Однако, существуют и недостатки. Прежде всего, это невозможность определения элементов, дающих при облучении радиоактивные изотопы, которые являются чистыми α - или β -излучателями. Существует ограничение гамма-спектрометрического метода – сложность обработки результатов измерений, которая требует соответствующей квалификации исполнителя. Точная качественная и количественная интерпретация сложных гамма-спектров требует понимания и учёта многих факторов, которые могут воздействовать на форму спектра в данной экспериментальной ситуации [36].

2.3 Статистические методы анализа

Статистический критерий — строгое математическое правило, по которому принимается или отвергается та или иная статистическая гипотеза с известным уровнем значимости. Построение критерия представляет собой выбор подходящей функции от результатов наблюдений (ряда эмпирически полученных значений признака), которая служит для выявления меры расхождения между эмпирическими значениями и гипотетическими [37].

Статистические критерии подразделяются на следующие категории:

1) Критерии значимости. Проверка на значимость предполагает проверку гипотезы о численных значениях известного закона распределения: $H_0: a = a_0$ – нулевая гипотеза. $H_1: a > a_0$ ($a < a_0$) или $a \neq a_0$ – конкурирующая гипотеза.

2) Критерии согласия. Проверка на согласие подразумевает проверку предположения о том, что исследуемая случайная величина подчиняется предполагаемому закону. Критерии согласия можно также воспринимать, как критерии значимости.

3) Критерии проверки на однородность. При проверке на однородность случайные величины исследуются на факт значимости различия их законов распределения (т.е. проверки того, подчиняются ли эти величины одному и тому же закону). Используются в факторном анализе для определения наличия зависимостей.

Это разделение условно, и зачастую один и тот же критерий может быть использован в разных качествах.

Для многих изучаемых переменных невозможно сказать с уверенностью, что они подчиняются какому-либо закону распределения. Другим фактором, часто ограничивающим применимость критериев, основанных на предположении нормальности, является объем или размер выборки, доступной для анализа. До тех пор пока выборка достаточно большая (например, 100 или больше наблюдений), можно считать, что

выборочное распределение нормально. Тем не менее, если выборка очень мала, то критерии, основанные на нормальности, следует использовать только при наличии уверенности, что переменная действительно имеет нормальное распределение. Однако нет способа проверить это предположение на малой выборке. Использование критериев, основанных на предположении нормальности, кроме того, ограничено точностью измерений.

Непараметрические методы как раз и разработаны для тех ситуаций, достаточно часто возникающих на практике, когда исследователь ничего не знает о параметрах исследуемой популяции (отсюда и название методов - непараметрические). Говоря более специальным языком, непараметрические методы не основываются на оценке параметров (таких как среднее или стандартное отклонение) при описании выборочного распределения интересующей величины. Поэтому эти методы иногда также называются свободными от параметров или свободно распределенными [38].

2.3.1 U-критерий Манна-Уитни

U-критерий Манна-Уитни (англ. Mann-Whitney U-test) — статистический критерий, используемый для оценки различий между двумя независимыми выборками по уровню какого-либо признака, измеренного количественно. Позволяет выявлять различия в значении параметра между малыми выборками. Этот метод определяет, достаточно ли мала зона перекрещивающихся значений между двумя рядами (ранжированным рядом значений параметра в первой выборке и таким же во второй выборке). Чем меньше значение критерия, тем вероятнее, что различия между значениями параметра в выборках достоверны [39].

Ограничения применимости критерия:

– В каждой из выборок должно быть не менее 3 значений признака. Допускается, чтобы в одной выборке было два значения, но во второй тогда не менее пяти.

– В выборочных данных не должно быть совпадающих значений (все числа – разные) или таких совпадений должно быть очень мало.

Для применения U-критерия Манна-Уитни нужно произвести следующие операции.

1. Составить единый ранжированный ряд из обеих сопоставляемых выборок, расставив их элементы по степени нарастания признака и приписав меньшему значению меньший ранг. Общее количество рангов получится равным:

$$N = n_1 + n_2, \quad (2.5)$$

где n_1 — количество элементов в первой выборке, а n_2 — количество элементов во второй выборке.

2. Разделить единый ранжированный ряд на два, состоящие соответственно из единиц первой и второй выборок. Подсчитать отдельно сумму рангов, пришедшихся на долю элементов первой выборки, и отдельно — на долю элементов второй выборки. Определить большую из двух ранговых сумм T_x соответствующую выборке с n_x элементами.

3. Определить значение U-критерия Манна — Уитни по формуле:

$$U = n_1 \cdot n_2 + \frac{n_x \cdot (n_x + 1)}{2} - T_x. \quad (2.6)$$

4. По таблице для избранного уровня статистической значимости определить критическое значение критерия для данных n_1 и n_2 . Если полученное значение U меньше табличного или равно ему, то признается наличие существенного различия между уровнем признака в рассматриваемых выборках (принимается альтернативная гипотеза). Если же полученное значение U больше табличного, принимается нулевая гипотеза. Достоверность различий тем выше, чем меньше значение U [39].

3 Эксперимент

Для получения качественных результатов необходимо строго соблюдать порядок и условия пробоотбора и пробоподготовки, так как они сильно влияют на значения концентраций исследуемых элементов во мхах при проведении высокоточных методов анализа, таких как нейтронно-активационный анализ, так как массы исследуемых образцов малы.

Отбор мхов проводили 2 мая вблизи поселка Киреевск – экологически чистом районе, расположенном на расстоянии 50 км от крупных населенных пунктов и оживленных автодорог. Пробы мха *Pylaisia polyantha* отбирали с коры тополей на высоте около 0.5 м от поверхности земли. Отобранные мхи затем сушили при комнатной температуре, разложив на полиэтиленовой пленке. Часть отобранного мха поместили в бумажные пакеты для дальнейшего определения фоновых значений концентраций химических элементов.

Далее каждый образец мха помещали на планшет: пришивали на основу из нейлоновой сетки или марли, сверху накрыв двойным слоем тонкой нейлоновой сетки с крупным плетением (рис. 1).



Рисунок 1 – Планшеты с пробами мха, а – на сетке, б – на марле.

Подготовленные таким образом образцы затем размещались на стволах деревьях в двух городских районах – на Каштаке и в Михайловской роще, г. Томск – для накопления ими загрязняющих веществ. Планшеты прикрепляли к коре тополей и берез на высоте 0,5 и 1,5 м от земли в направлении расположения промышленных предприятий, осуществляющих выбросы, и в противоположном направлении (рис. 2).



Рисунок 2 – Планшет, прикрепленный на коре березы в Михайловской роще г. Томска.

Период экспозиции составлял 19 недель (21 мая – 9 октября, 2017), после чего их сняли, поместив каждый образец в отдельный полиэтиленовый пакет и указав его местоположение, направление и высоту.

После сбора и отделения мха от планшетов подготавливали пробы в лабораторных условиях к проведению нейтронно-активационного анализа. Первым шагом промывали образцы дистиллированной водой для очищения от крупных примесей и пыли, которые могут давать большой разброс в измерениях: в течение нескольких секунд мох прополаскивали в емкости с

водой, в результате чего вода не успевала вымывать из мха накопленные вещества.

После промывания верхний зеленый слой порядка 1 мм отрезали от дерновины. Затем пробы высушивали в печи в течение 2 часов при температуре 80-100°C. Далее идет этап гомогенизации – просушенные образцы измельчали в ступке для получения однородного материала (рис. 3).

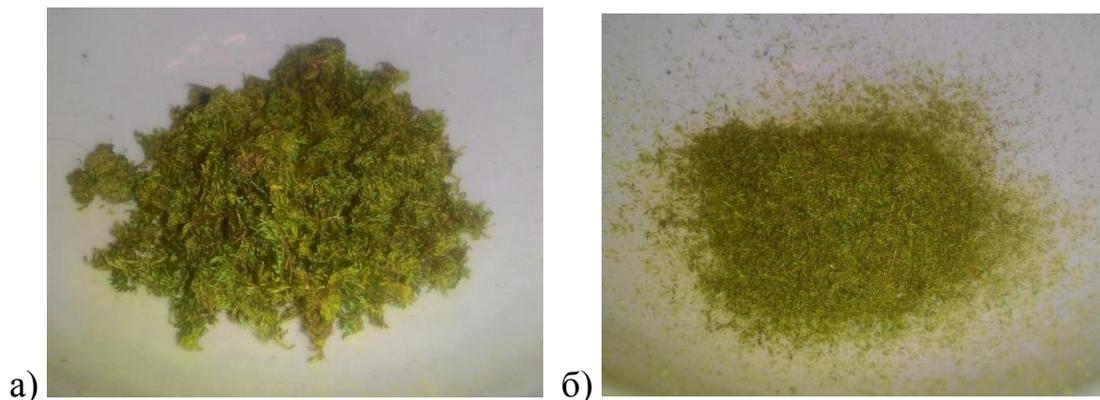


Рисунок 3 – Образец мха: а – после отделения верхнего слоя от дерновины, б – после измельчения.

Из измельченного материала с помощью пресс-формы изготавливали таблетки диаметром 1 см для дальнейшего проведения НАА. Из каждого образца мха получили по две таблетки, которые составили выборку параллельных проб. Затем таблетки обертывали фольгой и маркировали (рис. 4).

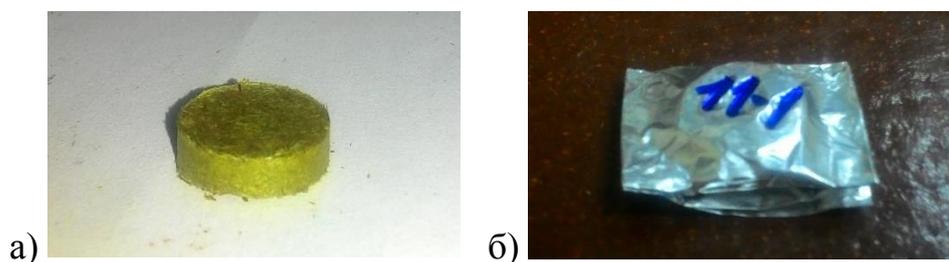


Рисунок 4 – Образец мха, сформированный в таблетку (а) и завернутый в фольгу с нанесенной маркировкой (б).

Нейтронно-активационный анализ проводился в лаборатории исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т ТПУ.

4 Анализ результатов

В исследуемых образцах мха с помощью НАА определены следующие элементы: *Ag, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Lu, Na, Ta, Rb, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb, Zn*; погрешность измерений составляла 10-15%.

Далее проведена статистическая обработка результатов измерений для выявления зависимостей содержания химических элементов в мхах-трансплантатах от высоты и вида дерева. Для определения данных зависимостей выборки составлены таким образом, чтобы исключить влияние других параметров, кроме исследуемого. Для выявления зависимостей сначала необходимо определить, концентрации каких химических элементов в образцах по окончании экспозиции были выше фоновых. Для оценки природного геохимического фона наиболее перспективным является подход, основанный на использовании статистических методов. Концентрации элементов, имеющих природное происхождение, а также обусловленные действием множества поверхностных и крупных удаленных источников, подчиняются нормальному или логнормальному распределению. В таком случае геохимический фон можно определить, как среднее значение $\pm 2\sigma$. Существует метод, позволяющий оценить вклад природных и антропогенных компонент в содержание тяжелых металлов для мхов [31, 32]. Однако в данной работе оценить природный геохимический фон с помощью статистических методов обработки результатов измерений содержания химических элементов во мхах не представляется возможным из-за малого количества параллельных проб. Поэтому при определении диапазона фоновых концентраций использован полученный ранее результат, в соответствии с которым среднеквадратичное отклонение для большинства изученных фоновых территорий составляет 25-30%, и следовательно, фоновый диапазон можно установить в пределах 50% от средних значений концентраций элементов, измеренных в фоновых образцах с помощью НАА.

Для изучения зависимости концентраций загрязняющих веществ от высоты использовали образцы, размещенные на высотах 0,5 м и 1,5 м на Каштаке и в Михайловской роще. Статистическая обработка результатов измерения концентраций элементов проведена отдельно для двух пар выборок из образцов, находившихся на различных видах деревьев: 1) на березах (первая выборка – 0,5 м, вторая выборка – 1,5 м); 2) на тополях (аналогично).

Для Михайловской рощи исследовать эту зависимость удалось только для образцов, расположенных на березах, так как все трансплантаты на тополях экспонировались на одинаковой высоте (1,5 м).

Для статистической обработки выбран U-критерий Манна-Уитни с уровнем значимости 5%. Для ряда элементов обнаружены значительные различия в выборках, представленных образцами, расположенными на различных высотах. Перечень этих элементов представлен в таблице 1 с указанием, оказались средние концентрации (хотя бы одной из двух выборок) выше или ниже фонового диапазона или сопоставимы с ним (Приложение А).

Таблица 1 – Химические элементы, для содержания которых обнаружено значительное различие в выборках, соответствующих образцам, расположенным на различных высотах (ф.д. – фоновый диапазон).

Каштак	Береза	Выше ф.д.	Eu, Hf, Sm
		Ниже ф.д.	-
		Сопоставимы с ф.д.	Cr, Sc
	Тополь	Выше ф.д.	Cs, U
		Ниже ф.д.	-
		Сопоставимы с ф.д.	Ba, Ce, Tb, Sc
Михайловская роща	Береза	Выше ф.д.	Lu, Rb
		Ниже ф.д.	Ag, Fe, Yb
		Сопоставимы с ф.д.	Br, Cr, Sc, Sm, Tb, Zn

Для выявления характера зависимости, то есть определения, на какой высоте наблюдается более высокое содержание загрязняющих веществ, сравнивали средние значения концентраций обеих выборок. При анализе результатов, полученных для образцов, располагавшихся на Каштаке, было выявлено несколько элементов, имеющих более высокое содержание элементов на высоте 1,5, чем на высоте 0,5 м (рис. 5).

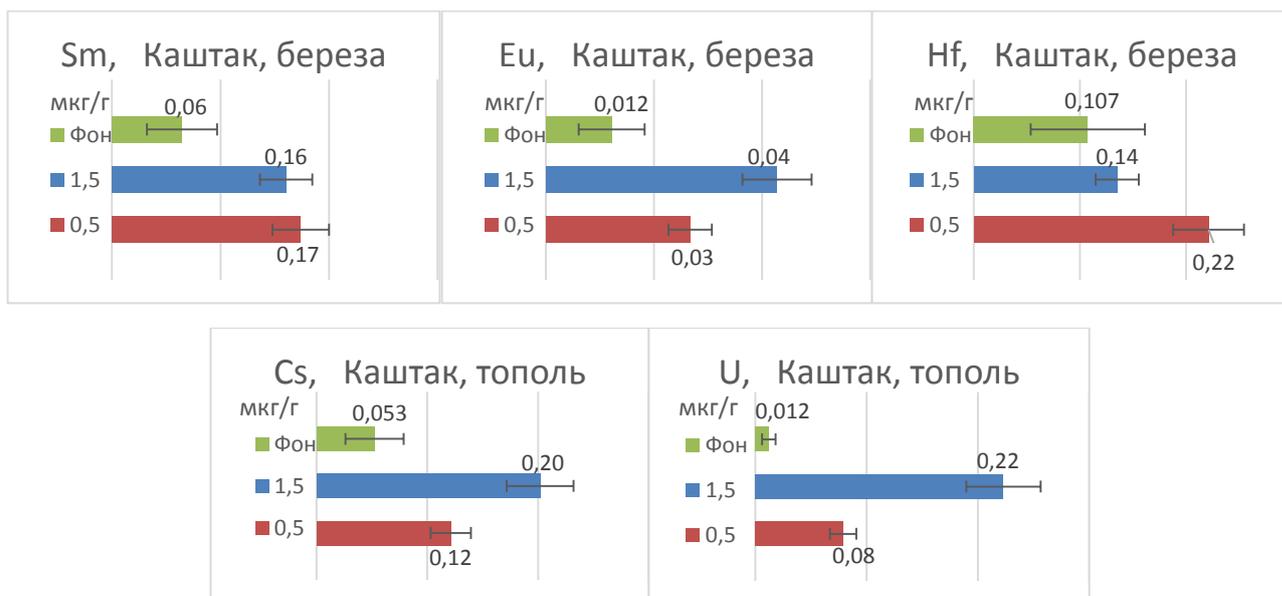


Рисунок 5 – Концентрации химических элементов, для которых обнаружены значительные различия в выборках образцов на высотах 0,5 и 1,5 м на Каштаке.

В Михайловской роще зависимость анализировали для элементов из таблицы 1, содержание которых в образцах было выше или ниже фонового диапазона (рис. 6). Для этих элементов была обнаружена та же закономерность для концентраций некоторых химических элементов в образцах на различных высотах, что и на Каштаке.

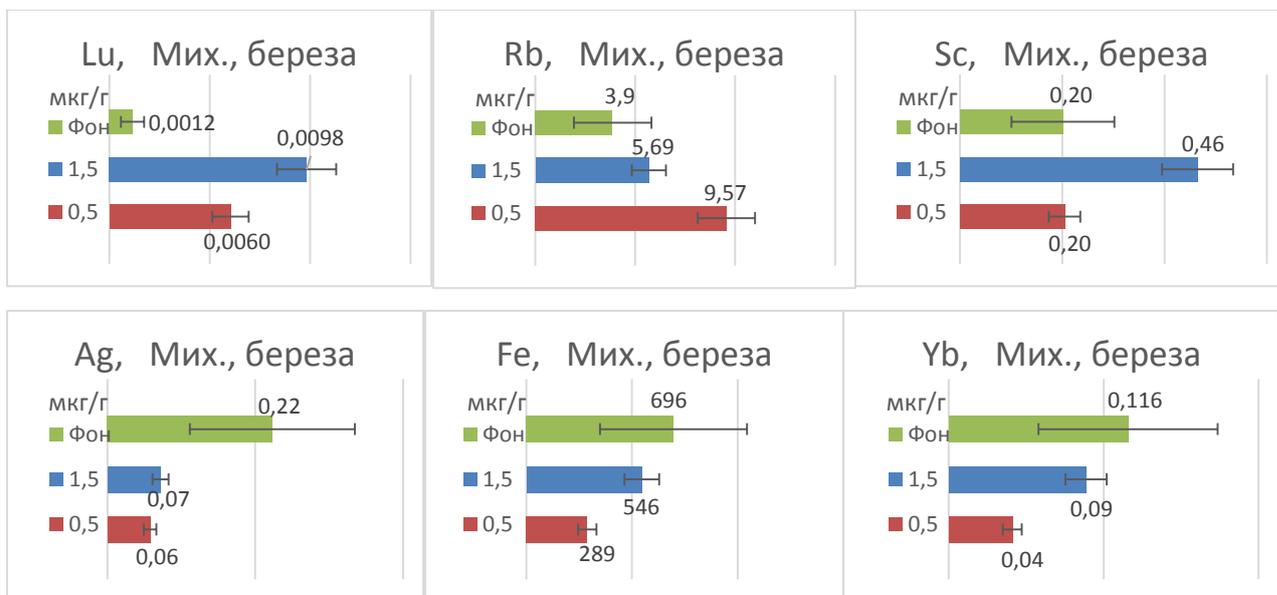


Рисунок 6 – Концентрации химических элементов, для которых обнаружены значительные различия в выборках образцов на высотах 1,5 и 0,5 м в Михайловской роще.

Среди всех элементов, для которых измерены концентрации в мхах-трансплантатах, содержание 13 элементов (Au, Cs, Eu, Hf, K, La, Lu, Na, Rb, Sc, Th, U) превысило фоновый диапазон на Каштаке и 7 элементов (Au, Eu, K, Lu, Rb, Sc, U) – в Михайловской роще; ниже фонового диапазона оказалось содержание 2 элементов (Ag, Sb) на Каштаке и 4 элементов (Co, Fe, Sb, Yb) в Михайловской роще. Среди этих элементов количество тех элементов, для которых обнаружено значительное различие в выборках на разных высотах, очень мало, к тому же для различных пар выборок нет совпадающих элементов, поэтому можно сделать вывод об отсутствии зависимости содержания химических элементов в мхах-трансплантатах от высоты, если высота размещения составляет 0,5 м и 1,5 м.

Так как существование вышеупомянутой зависимости не подтверждено, исследование влияния вида дерева на содержание элементов в образцах можно проводить без учета высоты. Таким образом, для изучения зависимости концентраций загрязняющих веществ от вида дерева, на котором располагались трансплантаты мхов в период экспозиции, проведена статистическая обработка

измеренных концентраций химических элементов двух пар выборок, составленных с учетом различия районов:

- 1) Каштак (первая выборка – береза, вторая выборка – тополь);
- 2) Михайловская роща (аналогично).

Для статистической обработки также использовали U-критерий Манна-Уитни с уровнем значимости 5% (для обнаружения значимых различий в выборках) и сравнение средних концентраций (для определения характера зависимостей). Значительные различия в выборках обнаружены для ряда элементов, представленных в таблице 2. Указано также, оказались ли средние концентрации (хотя бы одной из двух выборок) выше или ниже фонового диапазона или же сопоставимы с ним (Приложение Б).

Таблица 2 – Химические элементы, для содержания которых обнаружено значительное различие в выборках, соответствующих образцам, расположенным на различных видах деревьев (ф.д. – фоновый диапазон).

Каштак	Выше ф.д.	Sm
	Ниже ф.д.	-
	Сопоставимы с ф.д.	Ca, Ce, Co, Cr, La
Михайловская роща	Выше ф.д.	As, Au, K, U
	Ниже ф.д.	Co
	Сопоставимы с ф.д.	Br, Ce, Cr, Hf, Na, Sm,

Для выявления характера зависимости, то есть определения, на каком виде дерева трансплантаты накапливают более высокое содержание загрязняющих веществ, также сравнивали средние значения концентраций обеих выборок. Среди представленных элементов на Каштаке выявили всего 1 элемент, содержание которого отличается от фона (рис. 7), в Михайловской роще – 4 элемента (рис. 8).

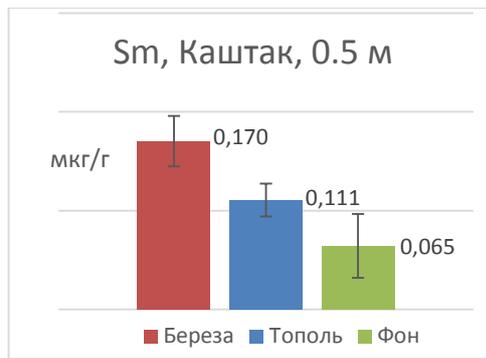


Рисунок 7 – Концентрации химических элементов, для которых обнаружены значительные различия в выборках образцов на тополе и березе на Каштаке.

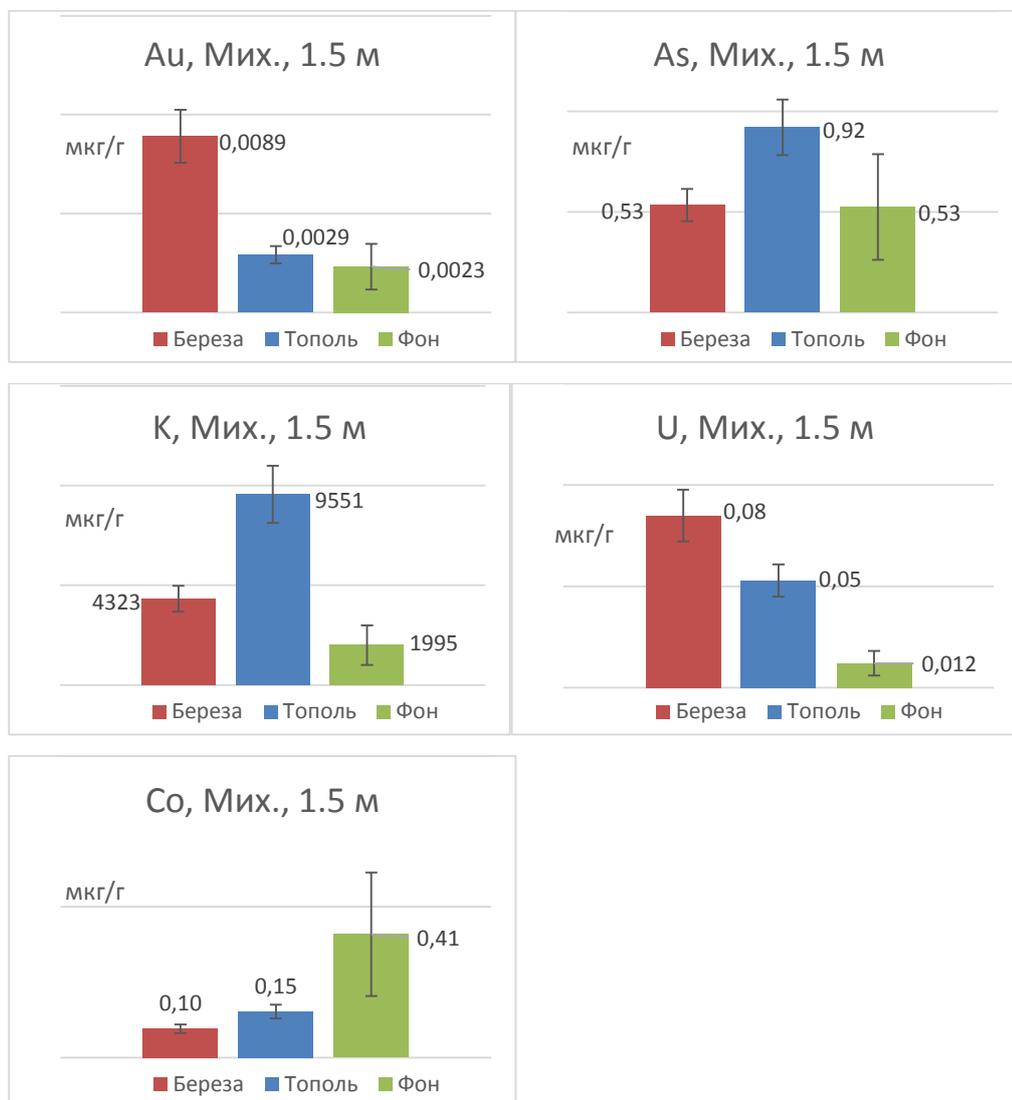


Рисунок 8 – Концентрации химических элементов, для которых обнаружены значительные различия в выборках образцов на тополе и березе в Михайловской роще.

Как можно увидеть, не наблюдается закономерностей, из которых можно было бы заключить, что на каком-либо виде дерева накапливается большее количество химических элементов. Также отсутствие зависимости подтверждается очень маленьким количеством элементов, для которых найдены значительные различия в выборках на разных видах деревьев, в сравнении со всеми элементами, чьи концентрации превысили фоновый диапазон.

Таким образом, высота расположения эпифитного мха и вид дерева не влияют на накопление в трансплантатах загрязняющих веществ.

При сравнении средних концентраций химических элементов в образцах на Каштаке и в Михайловской роще, можно заметить, что на Каштаке содержание загрязняющих веществ выше. К тому же на этой территории большее количество элементов, чьи концентрации выше фонового диапазона, и меньше тех, чьи концентрации оказались ниже фонового диапазона. Для объяснения подобного результата стоит принять во внимание, что в Михайловской роще образцы мха были расположены на деревьях, растущих на пологом склоне, на большом расстоянии от дороги и крупных источников загрязнения, на Каштаке – на крутом склоне, ниже которого находится частный сектор, являющийся значительным источником загрязнения из-за продуктов горения, образующихся при отоплении домов, из-за чего загрязнение распространялось снизу вверх по отношению к трансплантатам, таким образом, крона не влияла на процесс аккумуляции. За счет разницы ландшафтов в Михайловской роще может сильнее проявляться эффект экранирования кроной деревьев процесса аккумуляции мхами-трансплантатами, что является дополнительной причиной меньшего содержания химических элементов в образцах.

В заключение можно сделать вывод, что при проведении исследования с помощью эпифитного мха можно располагать трансплантаты на любой удобной высоте до 2 метров, однако при расположении близко к земле образцы могут попадать частицы почвы, что приведет к чрезмерному разбросу

результатов измерений концентраций химических элементов. Кроме того, трансплантаты можно располагать на любом виде деревьев, произрастающих в исследуемой местности, независимо от того, на каких деревьях обитают мхи в естественных условиях.

Заключение

В работе проведено исследование влияния условий размещения трансплантатов мха – высоты и вида дерева – на содержание химических элементов. С этой целью выполнен ряд задач:

- 1) Проведен обзор литературы по методу активного биомониторинга.
- 2) Изучен метод определения концентраций химических элементов с помощью нейтронно-активационного анализа (НАА) и гамма-спектрометрии.
- 3) Изучены статистические методы анализа результатов измерений.
- 4) Разработана методика изготовления планшетов с трансплантатами мха.
- 5) Изучена методика пробоподготовки мха к нейтронно-активационному анализу.
- 6) Отобраны пробы мха, изготовлены планшеты с трансплантатами и размещены на коре берез и тополей.
- 7) Выполнена пробоподготовка и проведены измерения.
- 8) Проведен анализ результатов измерений с помощью статистических методов.

При анализе результатов исследования сделаны следующие выводы:

- 1) При проведении исследования с помощью эпифитных мхов можно располагать трансплантаты на любой удобной высоте до 2 метров, так как в этих пределах высота расположения трансплантатов не влияет на содержание в них химических элементов.
- 2) Трансплантаты можно располагать на любом виде деревьев, произрастающих в исследуемой местности, независимо от того, на каких деревьях обитают мхи в естественных условиях, так как содержание химических элементов в образцах не зависит от вида дерева.
- 3) Разработанный метод является мобильным и удобным в исследовании урбанизированных территорий.

Список публикаций

1. Ryzhakova N., Borisenko A., *Sergeeva N.* Estimation of the average values of the vertical turbulent diffusion coefficient for areas with different natural and climatic conditions //XXII International Symposium Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics. – International Society for Optics and Photonics, 2016. – С. 100356O-100356O-4.

2. Рыжакова, Надежда Кирилловна. Оценка средних значений вертикального коэффициента турбулентной диффузии для территорий с разными природно-климатическими условиями [Электронный ресурс] / Н. К. Рыжакова, А. Л. Борисенко, *Н. Д. Сергеева* // Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы: материалы XXII Международного симпозиума, 30 июня - 3 июля 2016 г., г. Томск / Российская академия наук (РАН), Сибирское отделение (СО), Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева (ИОА). — 2016. — Конференция D. Физика атмосферы и климат. — [С. D192-D195].

3. Рогова Н. С. Способ определения геохимического фона на примере метода мхов-биоиндикаторов / Н. С. Рогова, *Н. Д. Сергеева*; науч. рук. Н. К. Рыжакова // Проблемы геологии и освоения недр: труды XX Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 4-8 апреля 2016 г.: в 2 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — Т. 2. — [С. 227-228].

Список использованных источников

1. Гусев Н. Г., Беляев В. А. Радиоактивные выбросы в биосфере: справочник— 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 256 с.
2. П.А. Коузов, Л.Я. Скрябина. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. Л.: Химия. 1983. — 131 с.
3. Перегуд Е.А., Горелик Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. — СПб.: Химия, 1981. — 384 с.
4. Рогова, Наталья Сергеевна. Разработка технологии контроля загрязнения атмосферного воздуха химическими элементами и металлами / Н. С. Рогова // Сборник тезисов лауреатов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук в рамках всероссийского фестиваля науки: г. Томск, 25 мая-5 сентября 2011 г. / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) ; под ред. В. П. Кривобокова, А. П. Потылицына, А. С. Гоголева, К. А. Козина. — Томск: Изд-во ТПУ, 2011. — С. 235-238
5. Ares A. et al. Moss bag biomonitoring: a methodological review //Science of the Total Environment. — 2012. — V. 432. — С. 143-158.
6. Carballeira C. B. et al. Comparison of the accumulation of elements in two terrestrial moss species //Atmospheric Environment. — 2008. — V. 42. — №. 20. — p. 4904-4917.
7. Richter C., Dainty J. Ion behavior in plant cell walls. I. Characterization of the Sphagnum russowii cell wall ion exchanger //Canadian Journal of Botany. — 1989. — V. 67. — №. 2. — p. 451-459.
8. Adamo P. et al. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part II: Trace element content in living and dead biomonitors and comparison with synthetic materials //Environmental Pollution. — 2007. — V. 146. — №. 2. — p. 392-399.

9. Fernández J. A. et al. Effect of growth on active biomonitoring with terrestrial mosses //Journal of Atmospheric Chemistry. – 2009. – V. 63. – №. 1. – p. 1-11.
10. Naszradi T. et al. Zinc, lead and cadmium content in meadow plants and mosses along the M3 Motorway (Hungary) //Journal of Atmospheric Chemistry. – 2004. – V. 49. – №. 1. – p. 593-603.
11. Boquete M. T. et al. Analysis of temporal variability in the concentrations of some elements in the terrestrial moss *Pseudoscleropodium purum* //Environmental and Experimental Botany. – 2011. – V. 72. – №. 2. – p. 210-216.
12. Giordano S. et al. Towards a harmonization of the moss-bag monitoring technique: further tests on the accumulation of airborne trace elements in mosses, lichens and synthetic materials //Chemosphere. – 2013. – V. 90. – C. 292-299.
13. Gailey F. A. Y., Lloyd O. L. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 1—The effects of sampler size on metal concentrations //Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical. – 1986. – V. 12. – Is. 1. – p. 41-59.
14. Adamo P. et al. Trace element accumulation by moss and lichen exposed in bags in the city of Naples (Italy) //Environmental pollution. – 2003. – V. 122. – №. 1. – p. 91-103.
15. Tavares H. M. C. F., Vasconcelos M. T. S. D. Comparison of lead levels collected by *Sphagnum auriculatum* and by a low-volume aerosol sampler in the urban atmosphere of Oporto //Toxicological & Environmental Chemistry. – 1996. – V. 54. – №. 1-4. – p. 195-209.
16. Al-Radady A. S., Davies B. E., French M. J. A new design of moss bag to monitor metal deposition both indoors and outdoors //Science of the total environment. – 1993. – V. 133. – №. 3. – p. 275-283.
17. Aboal J. R. et al. Should moss samples used as biomonitors of atmospheric contamination be washed? //Atmospheric environment. – 2011. – V. 45. – №. 37. – p. 6837-6840.

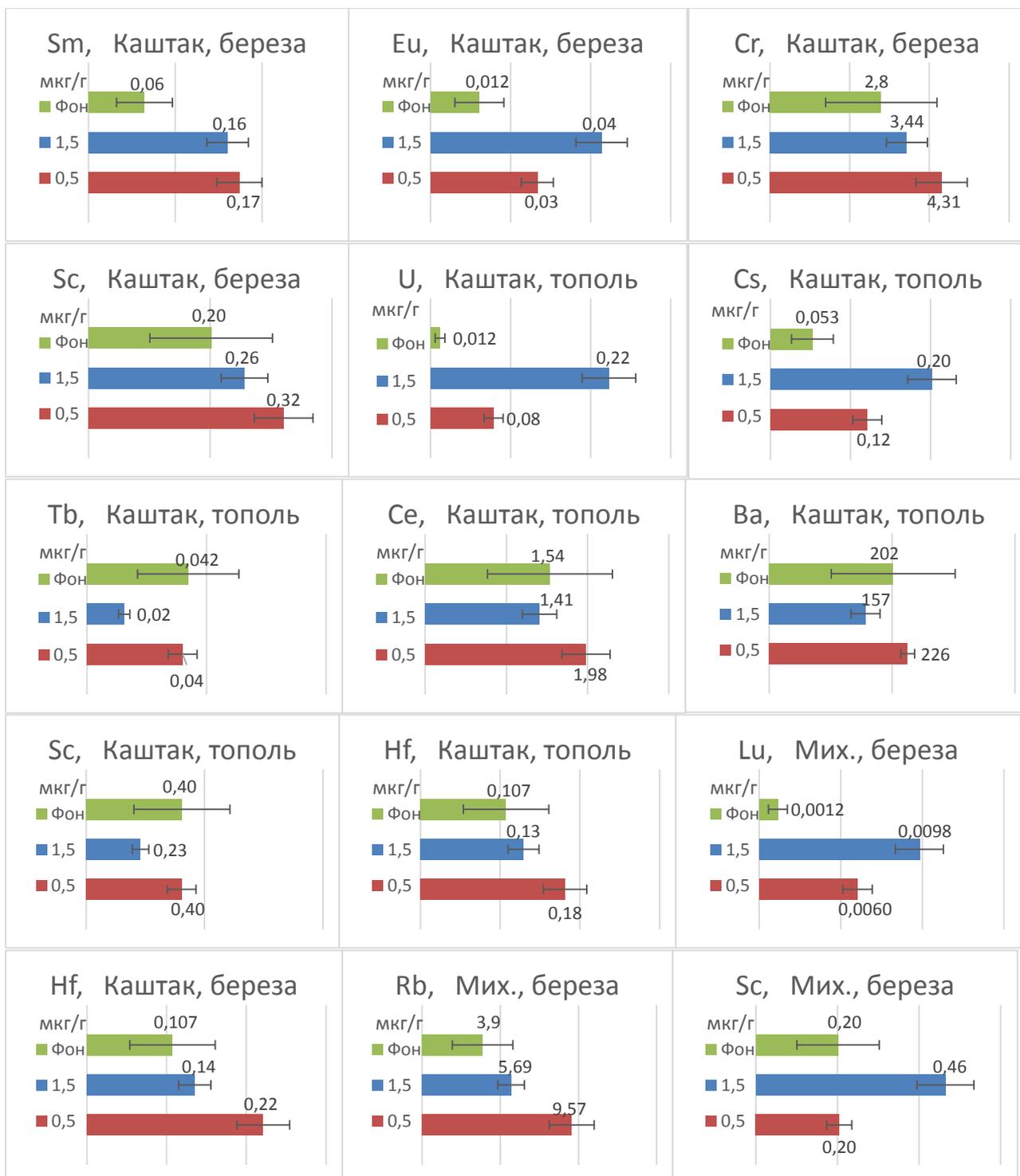
18. Zechmeister H. G. et al. Pilot study on road traffic emissions (PAHs, heavy metals) measured by using mosses in a tunnel experiment in Vienna, Austria //Environmental Science and Pollution Research. – 2006. – V. 13. – №. 6. – p. 398.
19. Zechmeister H. G. et al. Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria //Atmospheric Environment. – 2006. – V. 40. – №. 40. – p. 7720-7732.
20. Adamo P. et al. Implementation of airborne trace element monitoring with devitalised transplants of *Hypnum cupressiforme* Hedw.: Assessment of temporal trends and element contribution by vehicular traffic in Naples city //Environmental Pollution. – 2011. – V. 159. – Is. 6. – P. 1620-1628.
21. Lazić L. et al. Traffic contribution to air pollution in urban street canyons: Integrated application of the OSPM, moss biomonitoring and spectral analysis //Atmospheric Environment. – 2016. – V. 141. – P. 347-360.
22. Makhholm M. M., Mladenoff D. J. Efficacy of a biomonitoring (moss bag) technique for determining element deposition trends on a mid-range (375 km) scale //Environmental Monitoring and Assessment. – 2005. – V. 104. – №. 1. – p. 1-18.
23. Little P., Martin M. H. Biological monitoring of heavy metal pollution //Environmental Pollution (1970). – 1974. – V. 6. – №. 1. – p. 1-19.
24. Tavares H. M. C. F., Vasconcelos M. T. S. D. Comparison of lead levels collected by *Sphagnum auriculatum* and by a low-volume aerosol sampler in the urban atmosphere of Oporto //Toxicological & Environmental Chemistry. – 1996. – V. 54. – №. 1-4. – p. 195-209.
25. Evans C. A., Hutchinson T. C. Mercury accumulation in transplanted moss and lichens at high elevation sites in Quebec //Water, Air, and Soil Pollution. – 1996. – V. 90. – №. 3-4. – p. 475-488.
26. Goryainova Z. et al. Assessment of vertical element distribution in street canyons using the moss *Sphagnum girgensohnii*: a case study in Belgrade and Moscow cities //Atmospheric Pollution Research. – 2016. – V. 7. – Is. 4. – p. 690-697.

27. Tretiach M. et al. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part I: Influence of exposure on sample vitality // *Environmental Pollution*. – 2007. – Т. 146. – №. 2. – p. 380-391.
28. Temple P. J. et al. Moss bags as monitors of atmospheric deposition // *Journal of the Air Pollution Control Association*. – 1981. – V. 31. – №. 6. – p. 668-670.
29. Aničić M. et al. Monitoring of trace element atmospheric deposition using dry and wet moss bags: accumulation capacity versus exposure time // *Journal of hazardous materials*. – 2009. – V. 171. – №. 1. – p. 182-188.
30. Vasconcelos M., Tavares H. M. F. Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and for the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator // *Science of the total environment*. – 1998. – V. 212. – №. 1. – p. 11-20.
31. Gailey F. A. Y., Lloyd O. L. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 3—The degree of replicability of the metal concentrations // *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*. – 1986. – V. 12. – №. 2. – p. 85-109.
32. Ratcliffe J. M. An evaluation of the use of biological indicators in an atmospheric lead survey // *Atmospheric Environment (1967)*. – 1975. – V. 9. – №. 6-7. – p. 623-629.
33. Боуэн Г., Гиббонс Д. Радиоактивационный анализ. – М: Атомиздат, 1968 – 230с.
34. Гутько В.И. Активационный анализ: курс лекций. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2008. – 74 с.
35. Твэлов Ю. Нейтронный активационный анализ на исследовательских реакторах // *Атомная энергия за рубежом*. М. – 2002. – №6. – С. 11-14.
36. Бекман И.Н. Измерение ионизирующих излучений: курс лекций. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2006.

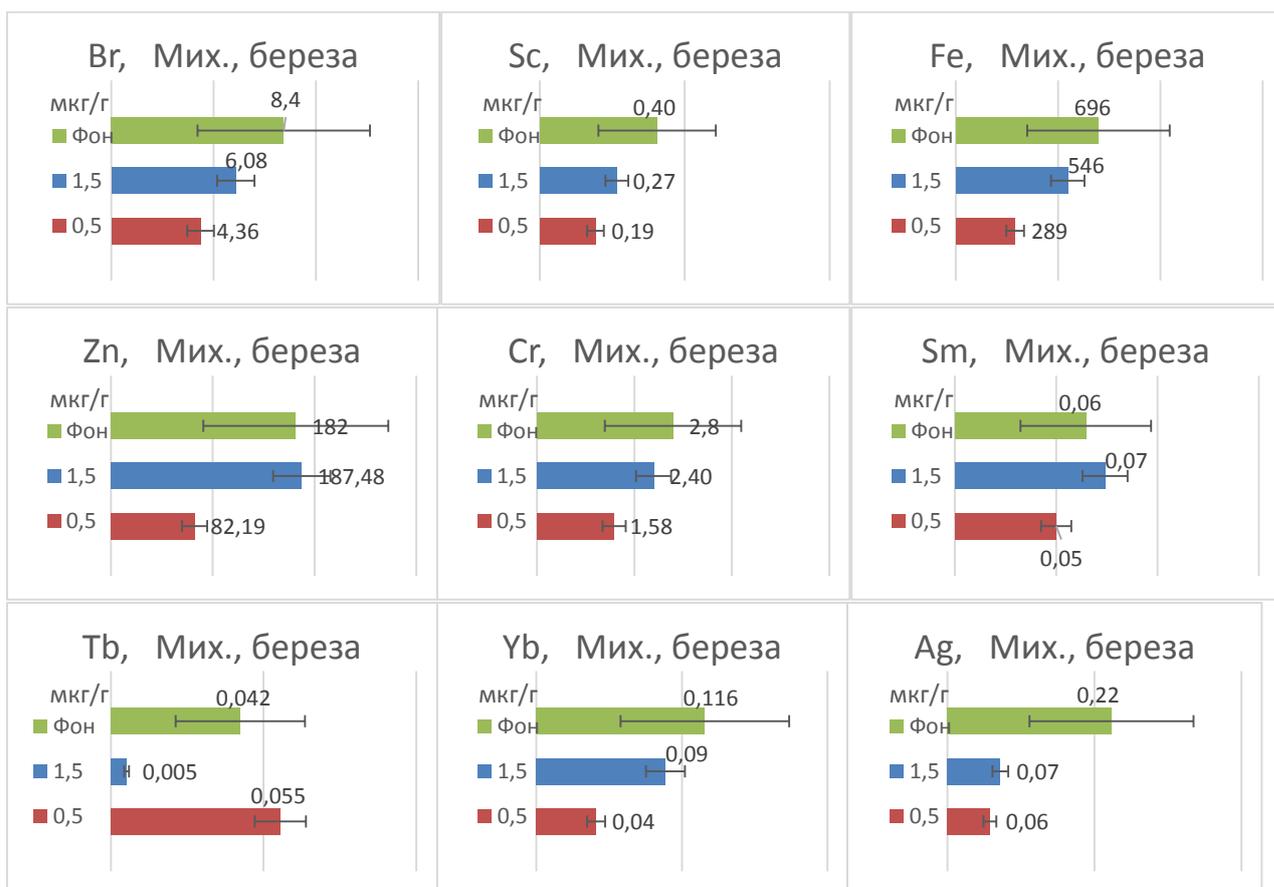
37. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества // М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы. – 1960. – 430 с.
38. Р 50.1.037-2002. Рекомендации по стандартизации. Прикладная статистика: Правила проверки согласия опытного распределения с теоретическим. Часть II: Непараметрические критерии. — М.: Госстандарт РФ, 2002.
39. Mann H.B., Whitney D.R. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other // Ann. Math. Statist. 1947. –V.18. – p. 50-60.
40. Šakalys J. et al. Changes in total concentrations and assessed background concentrations of heavy metals in moss in Lithuania and the Czech Republic between 1995 and 2005 //Chemosphere. – 2009. – V. 76. – №. 1. – p. 91-97.
41. Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. Geochemical background—can we calculate it? //Environmental geology. – 2000. – V. 39. – №. 9. – p. 990-1000.
42. Федеральный закон «Об основах охраны труда» от 17.07.1999 г. № 181-ФЗ
43. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы».
44. НРБ-76/87. Нормы радиационной безопасности.
45. ОСП-72/87. Основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений.
46. ГОСТ Р12.1.004-85. Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. Пожарная безопасность. – М. Стандартиформ, 1985. – 10с.

Приложение А

Концентрации химических элементов, для которых обнаружены значительные различия в выборках, соответствующих образцам на различных высотах.

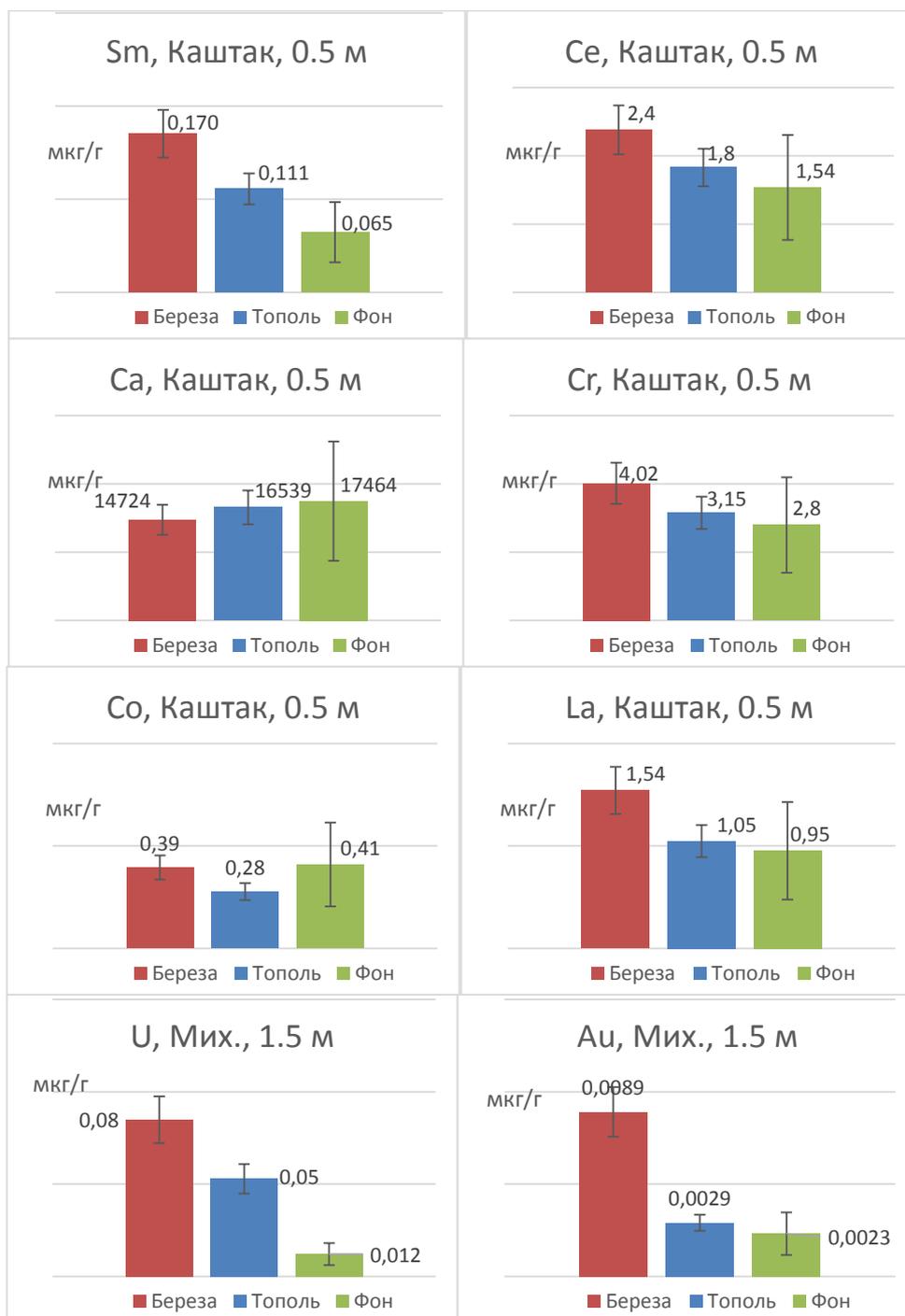


Приложение А (продолжение)



Приложение Б

Концентрации химических элементов, для которых обнаружены значительные различия в выборках, соответствующих образцам на различных видах деревьев.



Приложение Б (продолжение)

