

М.В. Фронтасьева*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
(E-mail: marina@nf.jinr.ru)***О Программе Организации Объединенных Наций
«Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе –
оценки на основе анализа мхов-биомониторов»**

Аннотация. Одним из важнейших аспектов в решении задач охраны окружающей среды и здоровья человека является контроль качества атмосферного воздуха. К наиболее опасным загрязнителям окружающей среды относятся тяжелые металлы (ТМ). В большинстве европейских стран потребность в изучении последствий их воздействия на окружающую среду и здоровье человека привела к созданию национальных и международных программ по биомониторингу атмосферных выпадений тяжелых металлов. Данные об атмосферных выпадениях ТМ и других токсичных элементов собираются на основе анализа мхов-биомониторов, служащих аналогом аэрозольных фильтров. Под эгидой Комиссии ООН по трансграничному переносу атмосферных выпадений в Европе (UNECE ICP Vegetation) каждые 5 лет издается Атлас атмосферных выпадений тяжелых металлов. В статье сообщается об вкладе интернационального коллектива сектора нейтронного активационного анализа и прикладных исследований ЛНФ ОИЯИ в эти Атласы, начиная с 1995 года. Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других токсичных элементов в ряде стран-участниц и неучастниц ОИЯИ (Азербайджан, Албания, Армения, Беларусь, Болгария, Греция, Грузия, Казахстан, Молдова, Польша, Румыния, Словакия, Западная Украина, Северная Македония, Сербия и Хорватия), включая некоторые территории Центральной России (Московская, Тульская, Тверская, Ивановская, Ярославская, Владимирская, Самарская, Рязанская области), а также Южный Урал и Северный Кавказ (Республика Ичкерия, Северная Осетия) позволило выявить и оценить ареалы этих загрязнений на исследованных территориях и провести сравнение с уровнями аналогичных загрязнений в странах Западной Европы. В настоящее время обсуждается возможность расширения этой программы на страны Азии и Тихоокеанского побережья.

Ключевые слова: биомониторинг атмосферных выпадений, тяжелые металлы, стойкие органические загрязнители, радионуклиды, микропластик, космическая пыль, нейтронный активационный анализ, физико-химические методы анализа.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-143-2-23-35>

Введение

Метод мхов-биомониторов в сочетании с ядерно-физическими аналитическими методами анализа регулярно используется в течение последних 40 лет в странах Западной Европы для изучения атмосферных выпадений тяжелых металлов (ТМ), а за последние 25 лет он нашел распространение и в странах Восточной Европы. В ряде европейских стран потребность в изучении последствий воздействия тяжелых металлов на окружающую среду привела к созданию национальных и международных программ по биомониторингу атмосферных выпадений тяжелых металлов. В рамках международной программы «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе – оценки на основе анализа мхов-биомониторов» [1] с периодичностью в 5 лет под эгидой ООН издается Европейский Атлас атмосферных выпадений ТМ. Цель этой программы – качественно и количественно охарактеризовать распределение региональных атмосферных выпадений в Европе, выделить местоположение важных источников загрязнения ТМ и дать ретроспективную картину сравнения с такими же исследованиями, повторяющимися каждые 5 лет.

Концентрации ТМ во мхах хорошо коррелируют с атмосферными выпадениями, а переход к абсолютным величинам содержания ТМ в воздухе через калибровку по общему количеству осадков достаточно прост [2]. Кроме определения ТМ, Программа включает в себя анализ азота, а начиная с 2010 года – стойких органических загрязнителей (главным образом, полициклических ароматических углеводородов), с 2015 года - радионуклидов и в последнее время анализ микропластика и космической пыли.

Организация Объединенных Наций создала специальную Экономическую Комиссию для Европы, которая призвана формировать научную политику стран, подписавших Конвенцию ООН в области изучения критических уровней озона и оценки атмосферных выпадений тяжелых металлов в Европе по методологии, основанной на одномоментном сборе и анализе мхов-биомониторов. Информацию о деятельности этой Комиссии можно найти на сайте <http://icrvegetation.ceh.ac.uk>.

В 1998 году 36 стран, в том числе и Россия, подписали Конвенцию ООН по контролю выбросов ТМ в атмосферу с помощью биомониторинга (Протокол Архуса). В Протоколе говорится, что «подход, основанный на биомониторинге атмосферных выпадений, должен интегрировать информацию для формулирования будущих оптимизированных стратегий контроля с учетом экономических и технологических факторов». Были определены выбросы кадмия, свинца и ртути, поскольку они являются наиболее токсичными металлами. Объединенная целевая группа Всемирной организации здравоохранения / Конвенции по аспектам загрязнения воздуха для здоровья (Целевая группа по здоровью) провела более подробную оценку потенциального риска для здоровья от приоритетных металлов кадмия, свинца и ртути в Европе [3].

Как упоминалось в рабочем плане Конвенции на 2014–2015 годы [4], более активная ратификация и связанное с этим принятие решений по улучшению качества воздуха особенно важны для стран Восточной Европы, Кавказа, Центральной Азии и Юго-Восточной Европы. Самое последнее обследование мхов в Европе и за ее пределами было проведено в 2015/2016 гг., в нем приняли участие 36 стран (Таблица 1) с отбором проб мхов примерно с 5100 участков пробоотбора, на этот раз с участием Армении, Азербайджана, Грузии, Казахстана, Молдовы, Монголии, Таджикистана и Турции.

Таблица 1. История биомониторинга со мхами в Европе

| Год | Сбор мхов, число стран | Координаторы |
|------|--|---|
| 1968 | Метод мхов-биомониторов впервые предложен | Åke Rühling and Germund Tyler (Университет в Лунде, Швеция) |
| 1975 | Первый общенациональный одномоментный сбор мхов-биомониторов в Швеции | Åke Rühling (Университет в Лунде, Швеция) |
| 1977 | Первый общенациональный одномоментный сбор мхов-биомониторов в Норвегии | Eiliv Steinnes (Университет в Трондхейме, Норвегия) |
| 1985 | Первый совместный одномоментный сбор мхов-биомониторов в Северных странах (Дания, Финляндия, Норвегия, Швеция) | Åke Rühling (при поддержке Совета Министров Северных стран) |
| 1990 | Первый европейский одномоментный сбор мхов-биомониторов в странах Северной Европы и Балтии | Åke Rühling (Университет в Лунде, Швеция) |
| 1995 | Второй Европейский одномоментный сбор мхов-биомониторов (28 стран) | Åke Rühling (Швеция) and Eiliv Steinnes (Норвегия) |
| 2000 | Третий Европейский одномоментный сбор мхов-биомониторов (28 стран) | Alan Buse (ICP Vegetation, Университет в Бангоре, Великобритания) |
| 2005 | Четвертый Европейский одномоментный сбор мхов-биомониторов (28 стран) | Harry Harmens (ICP Vegetation, Университет в Бангоре, Великобритания) |
| 2010 | Пятый Европейский одномоментный сбор мхов-биомониторов (27 стран) | Harry Harmens (ICP Vegetation, Университет в Бангоре, Великобритания) |
| 2015 | Шестой Европейский одномоментный сбор мхов-биомониторов (36 стран) | Марина Фронгасьева (ОИЯИ, Российская Федерация) |

В Отчете [5] по последнему обследованию представлены данные о концентрации 12 металлов в естественно растущих мхах: алюминий (Al), сурьма (Sb), мышьяк (As), кадмий (Cd), хром (Cr), медь (Cu), железо (Fe), ртуть (Hg), никель (Ni), свинец (Pb), ванадий (V) и цинк (Zn). Алюминий является хорошим индикатором минеральных частиц, главным образом переносимой ветром почвенной пыли [2, 6], поскольку он присутствует в высоких концентрациях в земной коре. Сурьма в земной коре присутствует в очень низких концентрациях и обычно считается хорошим индикатором переноса антропогенных загрязнений на большие расстояния [2]. Увеличение производства и использования сурьмы в последние десятилетия привело к обогащению арктического воздуха более чем на 50%. Учитывая, что токсичность сурьмы сравнима с токсичностью свинца, в настоящее время сурьма заменила свинец в ряду потенциально токсичных микроэлементов в арктической атмосфере, что может иметь более широкое значение во всем мире для экосистемы и здоровья человека в будущем [7]. Некоторые страны определили во мхах гораздо больше дополнительных элементов, включая набор редкоземельных элементов, уран (U) и торий (Th), но они в этот отчет не включены. По сравнению с 1990 годом число участвующих стран значительно увеличилось (Таблица 2).

Таблица 2. Страны (регионы), предоставившие данные по одномоментному сбору мхов-биомониторов 2015/2016 гг. [5]

| Центральная Европа | | Юго-Восточная Европа | Страны бывшего СССР | Другие |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------|----------|
| Австрия ^{N,CO3s} | Латвия ^{N, CO3 s} | Албания | Армения | Канада |
| Чехия | Норвегия ^{CO3} | Болгария | Азербайджан | Монголия |
| Дания (Faroe Islands) | Польша ^N | Север Греции | Беларусь | Вьетнам |
| Эстония ^N | Словакия ^N | Сверная Македония | Грузия | |
| Франция ^N | Испания-Ройя ^{N, CO3} | Румыния ^N | Казахстан | |
| Германия ^{N,CO3} | Швеция ^{N, CO3} | Сербия | Молдавия | |
| Исландия | Швейцария ^{N, CO3} | Словения ^N | Россия | |
| Ирландия ^{N, CO3} | | Турция-Север | Таджикистан | |
| Италия, Больцано ^N | | | Украина | |

Примечание: все страны представили данные по тяжелым металлам;
N и CO3: страны, которые также представили данные по азоту и CO3 соответственно.

В качестве примера на Рис. 1 приведена карта распределения мышьяка на исследуемых территориях. Концентрации мышьяка во мхах, как правило, низкие в Северной Европе, Ирландии и Германии. Высокие уровни мышьяка наблюдались в южных и восточных странах, при этом средний уровень выше 1,0 мг/кг зарегистрирован в Таджикистане, северной Турции, Казахстане, Монголии, Армении, северной Греции, Азербайджане и Румынии. В Западной Европе относительно высокие концентрации мышьяка были зарегистрированы на большей части территории Франции, Риохи (Испания), южной части Норвегии и восточной части Исландии. По сравнению с 2010 годом средняя концентрация мышьяка увеличилась в Албании, Беларуси, Румынии, Российской Федерации (где пробы мхов были отобраны в дополнительных регионах по сравнению с 2010 годом) и Швейцарии.

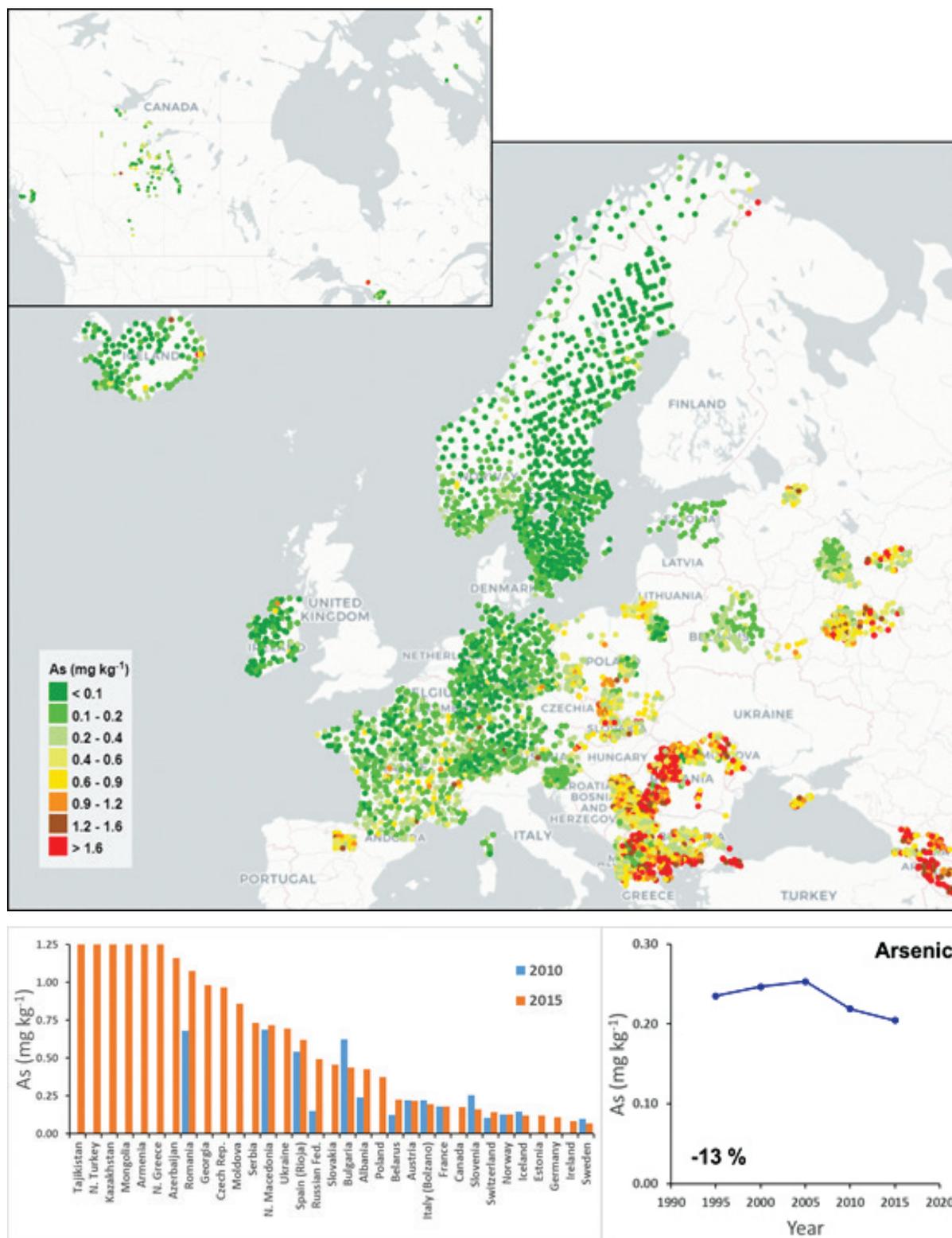


Рис. 1. Концентрация мышьяка во мхах, собранных в 2015/2016 гг. [5]

В прошлом мхи предлагались в качестве биомониторов СОЗ: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и полихлорированные бифенилы (ПХБ) [8]. Для исследования 2015 года было предложено распространить пилотное исследование, проведенное в 2010 году, на другие страны и сосредоточить внимание на ПАУ, ПХБ, полибромдифениловых эфирах (ПБДЭ), диоксинах и перфтороктановой сульфоновой кислоте и ее солях (ПФОС), однако и другие СОЗ могут включаться, если они представляют национальный интерес. Рекомендуемый список СОЗ можно найти в Руководстве по мониторингу мхов 2020 г. [9]. Некоторые страны заинтересованы в данных по распределению радионуклидов (главным образом, Cs-137) на исследуемых территориях [10], а также оценке атмосферных выпадений микропластика [11] и космической пыли [12].

Вклад Объединенного института ядерных исследований в Программу ООН по воздуху Европы

Начиная с 1995 года Сектор нейтронного активационного анализа и прикладных исследований (СНААПИ) ЛНФ ОИЯИ принимает участие в Европейской программе «Атмосферные выпадения тяжелых металлов в Европе – оценки на основе анализа мхов» («Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe – Estimations Based on Moss Analysis»). Первым вкладом в Отчет 1995/1996 [13] года были результаты по Восточным Карпатам Румынии [14]. В 1999 году проект Сектора НАА и прикладных исследований «Исследование атмосферных выпадений тяжелых металлов в некоторых промышленных регионах России, Польши, Румынии, Чешской Республики, Болгарии и Словакии с использованием метода мхов-биомониторов и ядерно-физических методов анализа и ГИС-технологий» был включен в проблемно-тематический план Объединенного института. Благодаря тому, что в состав ОИЯИ входили страны Восточной Европы, их удалось привлечь в Программу ООН по воздуху Европы и поддержать их участие в Программе грантами Полномочных Представителей стран-участниц в ОИЯИ: Польши [15], Болгарии [16], Чешской Республики [17], Словакии [18] и двумя грантами Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) – для проведения работ на Южном Урале [19] и Румынии [20]. Силами Сектора НАА ЛНФ ОИЯИ были также проведены пилотные исследования в Центральной России (Тульская область [21], Тверская и Ярославская области [22]), на Западной Украине [23], в северной Сербии и Боснии [24], а в 2002 году – в Македонии [25] совместно со специалистами этих стран. В последующие годы число научных групп, сотрудничающих с ЛНФ ОИЯИ, существенно увеличилось: присоединились Хорватия [26], Греция [27, 28], Албания [29], Италия, Нидерланды, Молдова [30], Монголия, Таджикистан [31], Турция [32]; Азербайджан [33], Армения [34], Беларусь [35], Грузия [36]; расширился круг участников в Российской Федерации: Московская [37], Владимирская, Ленинградская, Самарская [38], Рязанская, области, а также Южный Урал (Удмуртия) [39] и Северный Кавказ (Республика Ичкерия, Северная Осетия [40]). Кроме того, была проведена большая работа по привлечению в Программу научных групп нескольких университетов и средних школ к сбору мхов-биомониторов в тех регионах, где они находились. Результаты этих работ отражены в публикациях, дипломных работах и нескольких кандидатских диссертациях. В общей сложности с 2000 по 2010 годы с помощью инструментального нейтронного активационного анализа (НАА) на импульсном реакторе ИБР-2 и атомной абсорбционной спектрометрии (ААС) в Дубне было проанализировано более 4000 образцов и результаты были переданы в Комиссию ООН по трансграничному переносу атмосферных загрязнений в Европе для включения в Европейский Атлас Атмосферных выпадений 2000/2001 года [41] 2005/2006 [42], 2010/2011 [43] и 2015/2016 [5].

В 2014 году по решению Секретариата ООН координация Программой из Великобритании перешла в ОИЯИ, которая продолжалась до февраля 2023 года. На облачной платформе ОИЯИ была создана система сбора и анализа информации (Data

Management System), передаваемой участниками Программы в ОИЯИ (www.moss.jinr.ru) [44].

Аналогичные пилотные проекты были реализованы в СШАПИ ЛНФ ОИЯИ совместно с учеными Китая [45, 46] и Южной Кореи [47]. В этот период еще три азиатских страны-участницы ОИЯИ – Монголия, Вьетнам и Казахстан – проявили интерес к сотрудничеству с Сектором НАА в Дубне. Результаты этого сотрудничества отражены в нескольких совместных публикациях, например, [48, 49].

В последнем одномоментном сборе мхов-биомониторов в Европе и не только в Европе в 2020/2021/2022 гг приняли участие 39 стран, которые передали в систему www.moss.jinr.ru результаты анализа более 4000 образцов мхов-биомониторов. Так выглядит карта этого последнего пробоотбора (Рис. 2).

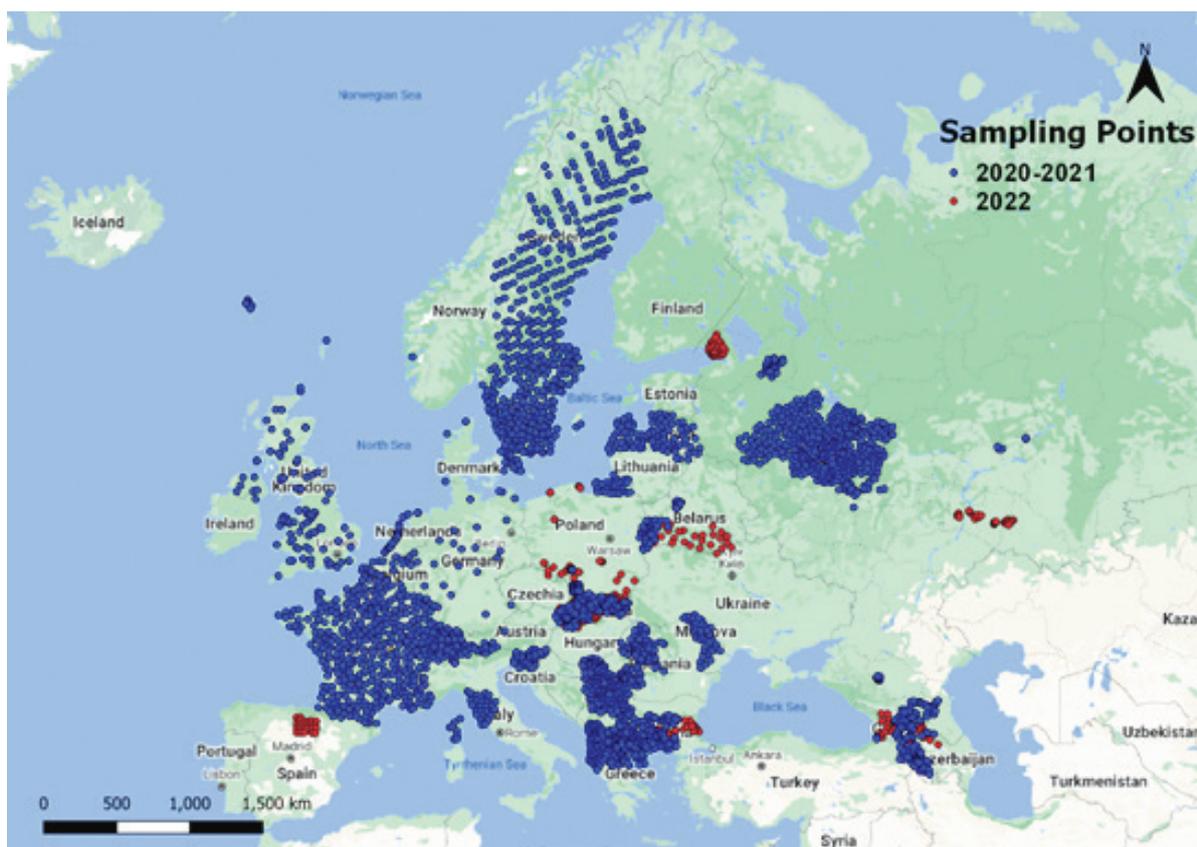


Рис. 2. Карта пробоотбора мхов-биомониторов в Европе в 2020/2021/2022. Пробоотбор 2022 года отмечен красным цветом

В настоящее время в планы СШАПИ входит распространение методики биомониторинга атмосферных выпадений ТМ, радионуклидов, CO₂, микропластика и космической пыли в странах Азии и Тихоокеанского региона.

Метод мхов-биомониторов

Мхи эффективно концентрируют большинство ТМ и других следовых (trace) элементов из воздуха и осадков. Более того, они не имеют корневой системы и, следовательно, вклад других источников, кроме атмосферных выпадений, в большинстве случаев ограничен. Некоторые типы мхов (*Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi*, *Hypnum copressiforme*)

распространены в широком интервале умеренных климатических зон, а их растущая часть такова, что годовой прирост может быть легко идентифицирован. Сбор образцов несложен, анализ мхов значительно проще, чем осадков, период экспозиции может быть точно определен – обычно для анализа берется трехлетний прирост мха [9].

Ядерно-физические методы анализа: НАА и ААС

Применение нейтронного активационного анализа (НАА) для исследования мхов-биомониторов позволяет определить до 45 элементов: Ag, Al, **As**, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, **Cr**, Cs, Dy, Eu, **Fe**, Hf, **Hg**, I, In, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, **Ni**, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, V, U, W, Yb, Zn, Zr. Важные с экологической точки зрения элементы **Cd**, **Cu**, **Hg**, **Pb** определяются дополнительно, методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС). Определяемый набор элементов существенно превышает число элементов (отмечены жирным шрифтом), которые включает Европейский Атлас. Не все из вышеперечисленных элементов являются элементами-загрязнителями воздуха, они определяются многоэлементным анализом без существенных дополнительных затрат и могут быть использованы в качестве трэйсеров трансграничного переноса воздушных масс.

НАА проводится на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ в Дубне с использованием активации тепловыми нейтронами наряду с полным спектром нейтронов. Измерение наведенной гамма-активности проводится с помощью Ge(Li) детекторов с разрешением 2,5-3 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ^{60}Co , а также HPGe детектора с разрешением 1,9 кэВ для гамма-линии 1332 кэВ ^{60}Co .

Для обработки гамма-спектров и расчета концентраций элементов используется пакет программ, разработанный в ЛНФ ОИЯИ [50]. Содержания элементов рассчитываются относительным методом с использованием аттестованных эталонных материалов Lichen-336 (лишайник, МАГАТЭ), DK-1 (Датский мох), Pine Needles (иглы сосны, NIST).

Определение Cd, Cu, Hg и Pb проводят в химической аналитической лаборатории СНААПИ с использованием атомной абсорбционной спектроскопии (ААС iCE3500 Thermo Scientific), а с 2020 года с использованием оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Погрешность определения концентрации для большинства элементов лежит в пределах 5-10% и лишь в некоторых случаях составляет 20-25%. Аналитические особенности обоих методов описаны в цитируемых выше статьях [см., например, 37].

Заключение

Существующие данные по концентрации тяжелых металлов во мхах от предыдущих одновременных сборов, а также от планируемого в 2025 году очередного сбора и анализа являются неоценимым источником информации для международных переговоров и оценки загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Создание Комиссии ООН по изучению трансграничного переноса воздушных загрязнений явилось следствием озабоченности уровнем накопления тяжелых металлов в экосистемах и их воздействием на окружающую среду и здоровье человека.

Данные по одномоментному сбору мхов-биомониторов на больших территориях позволяют оценивать как пространственные, так и временные тренды (концентрации) тяжелых металлов, а также идентифицировать области с высоким уровнем атмосферных в результате трансграничного переноса воздушных загрязнений.

Для подобного анализа чрезвычайно важно, чтобы сбор образцов проводился по всей Европе, а теперь и Азии с последующим статистическим анализом данных исследования мхов для понимания факторов, в первую очередь влияющих на изменение концентрации тяжелых металлов и азота во мхах, а также CO₂, радионуклидов, микропластика и космической пыли. Применение спутниковых данных позволит прогнозировать атмосферные выпадения тяжелых металлов [51, 52]

Реализация мониторинговых проектов на территории Европейской России, Сибири и Дальнего Востока позволит внести вклад России в общеевропейскую систему мониторинга в Европе и будет способствовать внедрению этой хорошо апробированной методологии для изучения ареалов загрязнений атмосферными выпадениями ТМ в России, особенно на территориях, подверженных сильному антропогенному воздействию.

Независимо от Европейского Атласа, силами российских специалистов с привлечением современных ГИС технологий, (географических информационных систем), разработанных в России, может быть создан Атлас атмосферных выпадений ТМ и других токсичных элементов на территории России и сотрудничающих с ОИЯИ стран.

Расширение Программы в Азию и страны Тихоокеанского региона явится новой страницей в биомониторинге атмосферных выпадений токсичных веществ в целом.

Благодарности

Интернациональный коллектив Сектора НАА ЛНФ ОИЯИ выражает глубокую благодарность Дирекции ОИЯИ за поддержку работ по биомониторингу в рамках нового научного направления ОИЯИ – Науки о жизни.

Список литературы

1. Frontasyeva M.V., Steinnes E., Harmens H. Monitoring long-term and large-scale deposition of air pollutants based on moss analysis. Chapter in a book «Biomonitoring of Air Pollution Using Mosses and Lichens: Passive and Active Approach – State of the Art and Perspectives» (Nova Science Publishers, New-York, USA, 2016.) URL: <https://novapublishers.com/shop/biomonitoring-of-air-pollution-using-mosses-and-lichens-a-passive-and-active-approach-%E2%80%92-state-of-the-art-research-and-perspectives/>
2. Berg T., Steinnes E. Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environmental Pollution*, 98(1), 61-71(1997). [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00103-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00103-6)
3. WHO (2007). Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution. World Health Organization. URL:http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0007/78649/E91044.pdf?ua=1 (Accessed 02.03.2020)
4. UNECE (2014). Effects of air pollution on natural vegetation and crops. Report by the Programme Coordinating Centre of the International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. The United Nations Economic Commission for Europe. ECE/EB.AIR/WG.1/2014/8. URL:https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/documents/2014/AIR/WGE/ECE_EB_AIR_WG.1_2014_8_ENG.pdf (Accessed 02.03.2020)
5. Frontasyeva M., Harmens H., Uzhinskiy A., Chaligava O. et al. (2020). Mosses as biomonitors of air pollution: 2015/2016 survey on heavy metals, nitrogen and POPs in Europe and beyond. Report of the ICP Vegetation Moss Survey Coordination Centre, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russian Federation, 136 pp. URL:http://www1.jinr.ru/Books/Books_rus.html
6. Zechmeister H.G., Grodzińska K., Szarek-Lukaszewska G. Bryophytes. In: Markert, B.A., Breure, A.M., Zechmeister, H.G. (Eds.), *Bioindicators and biomonitors*. Elsevier Science Ltd., Amsterdam, 329-375(2003).
7. Krachler M., J. Zheng, R. Koerner, C. Zdanowicz, D. Fisher, W. Shotyk. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island. *Arctic Canada. J. Environ. Monit.*, 7, 1169-1176(2005), URL:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2005/em/b509373b>
8. Harmens H., Foan L., Simon V., & Mills G. (2013a). Terrestrial mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution: A review. *Environmental Pollution*, 173, 245–254. URL:<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749112004447>
9. Frontasyeva M., Harmens H. et al. (2019). Monitoring of Atmospheric Deposition of Heavy Metals, Nitrogen And Pops In Europe Using Bryophytes. *Monitoring Manual*. URL:<https://icpvegetation.ceh.ac.uk/get-involved/manuals/moss-survey> (in English); <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/MOSS-MANUAL-RUS%20-2020-final.pdf> (in Russian).

10. Steinnes E. Passive moss biomonitoring: Atmospheric deposition of radionuclides - Methodological aspects and practical limitations. Chapter in a book «Biomonitoring of Air Pollution Using Mosses and Lichens: Passive and Active Approach – State of the Art and Perspectives», Nova Science Publishers, New-York, USA, 2016. URL:<https://novapublishers.com/shop/biomonitoring-of-air-pollution-using-mosses-and-lichens-a-passive-and-active-approach-%E2%80%92-state-of-the-art-research-and-perspectives/>
11. Roblin B., Aherne J. Moss as a biomonitor for the atmospheric deposition of anthropogenic microfibers. *Science of The Total Environment*, Vol. 715, 1 May 2020, 136973. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136973>
12. Frontasyeva M.V., Tselmovich V. A., Steinnes E. Atmospheric deposition of cosmic dust studied by moss analysis. 81st Annual Meeting of The Meteoritical Society 2018 (LPI Contrib. No. 2067), 6160.pdf. URL:<https://www.hou.usra.edu/meetings/metsoc2018/pdf/6160.pdf>
13. Rühling Å., Steinnes E. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Europe 1995-1996. *NORD Environment*, NORD 1998:15 (1998).
14. Lucaciu A., Frontasyeva M.V., Steinnes E., Cheremisina Ye.N., Oprea C., Progulova T.B., Spiridon S., Staicu L., Timofte L. Atmospheric Deposition of Heavy Metals in Romania Studied by the Moss Biomonitoring Technique Employing Nuclear and Related Analytical Techniques and GIS Technology, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 240(2), 457-458(1999).
15. Grodzinska K., Frontasyeva M., Szarek-Lukaszewska G., Klich M., Kucharska-Fabis A., Ostrovnaya T., Gundorina S.F. Trace element contamination in industrial regions of Poland studied by moss monitoring. *Environmental Monitoring and Assessment.*, 87(3), 255-270(2003).
16. Stamenov J., Iovchev M., Vachev B., Gueleva E., Yurukova L., Ganeva A., Mitrikov M., Antonov A., Strentz A., Vrbanov Z., Batov I., Damov K., Marinova E., Frontasyeva M.V., Pavlov S.S., Strelkova L.P. New results from air pollution studies in Bulgaria (Moss Survey 2000-2001). Preprint JINR, E14-2002-204, Dubna, 2002.
17. Thinova L., M. Frontasyeva, K. Vergel, E. Bayushkina Assessment of contamination with trace elements and man-made radionuclides around Temelin Nuclear Power Plant in Czech Republic. *Radiation Physics and Chemistry*, 104,432-435(2014).
18. Florek M., Frontasyeva M.V., Mankovska B., Oprea K., Pavlov S.S., Steinnes E., Sykora I. Air pollution with heavy metals and radionuclides in Slovakia studies by the moss biomonitoring technique. JINR preprint, E3-2001-155, Dubna, 2001. Proceedings of the 9th Int. Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-9), May 23-26, 2001, Dubna, Russia.
19. Frontasyeva M.V., Steinnes E., Lyapunov S.M., Cherkintsev V.D., Smirnov I.L., Biomonitoring of Heavy Metal Deposition in the South Ural Region: Some preliminary results obtained by nuclear and related techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000, Vol. 245, No. 2, p. 415-420.
20. Culicov O.A., Frontasyeva M.V., Steinnes E., Okina O.S., Santa Zs., Todoran R. Atmospheric deposition of heavy metals around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studied by the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*,254(1),109-115(2022).
21. Ermakova E.V., Frontasyeva M.V., Steinnes E. Investigation of atmospheric deposition of heavy metals and other elements in the territory of Tula Region by means of moss biomonitors. URL: [http://www1.jinr.ru/Preprints/2002/137\(E14-2002-137\).pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2002/137(E14-2002-137).pdf) (in Russian).
22. Ermakova, E.V., Frontasyeva, M.V., Pavlov, S.S. et al. Air Pollution Studies in Central Russia (Tver and Yaroslavl Regions) Using the Moss Biomonitoring Technique and Neutron Activation Analysis. *J Atmos Chem.* 49,549–561 (2004). <https://doi.org/10.1007/s10874-004-1265-0>
23. Blum O., Culicov O.A., Frontasyeva M.V. Heavy metal deposition in Ukrainian Carpathians (Zakarpattia and Chernivtsi regions): regional biomonitoring, Proceedings of the EuroBionet 2002, 2-6 November 2002, Stuttgart.
24. Frontasyeva M.V., Galinskaya T.Ye., Krmar M., Matavuly M., Pavlov S.S., Radnovich D., Steinnes E. Atmospheric deposition of heavy metals in Serbia studies by moss biomonitoring, neutron activation analysis and GIS technology. Preprint JINR, E18-2002-144, Dubna, 2002 (Submitted to *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*).
25. Barandovski L., Cekova M., Urumov V., Frontasyeva M.V., Pavlov S.S., Sazonov A.S., Povtoreiko E.A. Air pollution studies in R.Macedonia using moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and GIS technology
26. Špirić Z., I. Vučković, T. Stafilov, V. Kušan, M. Frontasyeva, Air pollution study in Croatia using moss biomonitoring and ICP–AES and AAS analytical techniques, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65(1), 33-46(2013)

27. Saitanis C.J., M.V. Frontasyeva, E. Steinnes, M.W. Palmer, T.M. Ostrovnaya, S.F. Gundorina. Spatiotemporal distribution of airborne elements monitored with the moss bags technique in the Greater Thriasion Plain, Attica, Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*. 185(1), 955-968(2013).
28. Betsou Ch., E. Tsakiri, N.s.Kazakis, A. Vasilev, M. Frontasyeva, A. Ioannidou. Atmospheric deposition of trace elements in Greece using moss *Hypnum cupressiforme* Hedw. as biomonitor. May 2019, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 320(11) URL: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06535-4>
29. Lazo P., E. Steinnes, F. Qarri, Sh. Allajbeu, S. Kane, Trajce Stafilov. M.V. Frontasyeva, H. Harmens. Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe. *Chemosphere*, 190, 337-349(2018). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.132>
30. Zinicovscaia I., C. Hramco, O.G. Dului, K. Vergel, O. A. Culicov, M.V. Frontasyeva, G. Duca. Air pollution study in the Republic of Moldova using moss biomonitoring technique. *Bull Environ Contam Toxicol*. 98, 262-269(2017). URL: <https://indico.jinr.ru/event/2681/attachments/11541/19838/Moldova.pdf>
31. Kılıç Ö., M. Belivermiş, E. Sıkdokur, N. Sezer, S. Akyıl Erentürk, S. Hacıyakupoglu, A. Madadzada, M. Frontasyeva. Assessment of ²¹⁰Po and ²¹⁰Pb by moss biomonitoring technique in Thrace region of Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 322, 699-706(2019). URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-019-06721-4>
32. Madadzada A.I., S. S. Nuhuyeva, E.A. Mammadov, Z.A. Ibrahimov, N.S. Jabbarov, L.P. Strelkova, M.V. Frontasyeva. Heavy metal atmospheric deposition study in azerbaijan based on moss technique and neutron activation analysis. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 29(2), 143-153(2022).
33. Tepanosyan G., L. Sahakyan, A. Gevorgyan, M. Frontasyeva. Factors conditioning the content of chemical elements in soil and mosses in Armenia. *Journal of Trace Elements and Minerals*, 2, 100029(2022). <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100029>
34. Aleksiyenak Yu. and M. Frontasyeva. A ten-year biomonitoring study of atmospheric deposition of trace elements at the territory of the Republic of Belarus. *ECOL CHEM ENG S*. 26(3), 455-464(2019).
35. Chaligava O., Sh. Shetekauri, W.M. Badawy, M.V. Frontasyeva, I. Zinicovscaia, T. Shetekauri A. Kvlividze, K Vergel, N. Yushin. *Arch Environ Contam Toxicol*. 80(2), 350-367(2021). doi: 10.1007/s00244-020-00788-x
36. Vergel K., I. Zinicovscaia, N. Yushin, O. Chaligava, P. Nekhoroshkov, D. Grozdov. Moss biomonitoring of atmospheric pollution with trace elements in the Moscow Region, Russia. *Toxics*. 10(2), 66-75(2022). <https://www.mdpi.com/2305-6304/10/2/66>
37. Bogdanova Ya.A., N.V. Prokhorova, K.N. Vergel, M.V. Frontaseva Features of the accumulation of heavy metals and metalloids in the phytomass of the amphipodous moss *Pleurozium schreberi* (brid.) Mitt. d conditions of the Krasnosamarsky forest area (Samara region) and the Buzuluksky Bor national park (Orenburg region). *Samara Scientific Bulletin*, 2022. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-nakopleniya-tyazhelyh-metallov-i-metalloidov-v-fitomasse-bokoplodnogo-mha-pleurozium-schreberi-brid-mitt-v-usloviyah>
38. Zhuravleva A.N., I.L. Bukharin, V. Svozik, M.V. Frontaseva, E.A. Zagrebin. Monitoring of trace elements on the territory of the Udmurt Republic by neutron activation analysis. *forest messenger*, 26(3), 54-61(2022).
39. Chaligava O., I. Nikolaev, K. Khetagurov; Y. Lavrinenko, A. Razaev, M. Frontasyeva, K.Vergel, D. Grozdov. First results on moss biomonitoring of trace elements in the Central Part of Georgia, Caucasus. *Atmosphere*, 12(12), 317(2021). <https://doi.org/10.3390/atmos12030317>
40. Buse A., D. Norris, H. Harmens, P. Buker, T. Ashenden and G. Mills. Heavy Metals in European mosses: 2000/2001 survey, UNECE ICP Vegetation. Centre for Ecology&Hydrology, University of Walse Bangor, United Kingdom, March 2003, pp.45.
41. Harmens H., D. Norris. Spatial and temporal trends in heavy metal accumulation in mosses in Europe (1990-2005). URL: <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Spatial%20and%20Temporal%20Trends%20in%20Heavy%20Metal%20Accumulation%20in%20Mosses%20in%20Europe%20%281990-2005%29.pdf>
42. Harmens H., G. Mills, F. Hayes, D. Norris. Air pollution and vegetation, ICP Vegetation Annual Report 2010/2011. (Publisher: ICP Vegetation Programme Coordination Centre, Centre for Ecology and Hydrology, Environment Centre Wales, Gwynedd)
43. Uzhinskiy A., Ososkov G., Frontasyeva M. Data Management System of the UNECE ICP Vegetation. *Advances in Ecological and Environmental Research* V4(6), 168-176(2019). URL: <http://www.ss-pub.org/wp-content/uploads/2019/06/AEER2019040202.pdf>

44. Shao J., Zhang Z., Chai Z., Mao X., Lu Y., Stan O., Frontasyeva M.V., Wu P. Study of concentration of heavy metals deposited from atmosphere by mosses. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 24(1), 6-11 2002 (in Chinese).
45. Zhang Z., O. Stan. Study of epiphytic mosses using as biomonitors of heavy metal atmospheric deposition by INAA. Workshop of 4th National Instrumental Analysis and Sample Preparation, May 19-25, Chengdu, Sichuan Province, P. R. China, 2000; *Modern Instruments Application & Maintenance*, 2, 25-31(2000).
46. Kang Y.S., Guinyun K., Frontasyeva M.V., Pavlov S.S. Biomonitoring in South Korea using moss, lichens and tree bark. In *Proceedings, Workshop on Nuclear Data Production and Evaluation*. 2001, Pohang, Korea, p.35.
47. Doan Phan Thao Tien; Trinh Thi Thu My; Le Hong Khiem; M. Frontasyeva; I. Zinicovscaia; N.A. Son; Do V. D. Studying airborne trace elements in featured areas in Red River Delta and South Central Vietnam using moss technique and neutron activation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10967-022-08331-z>
48. Nurgalieva D.Zh., N.M. Omarova, A.K. Tashenov, M.U. Nurkasimova, A.Zh. Makhambet, M.V. Frontasyeva and others. Atmospheric precipitation of heavy metals on the territory of the Republic of Kazakhstan. *Bulletin of ENU. L.N. Gumilyov Series Chemistry. Geography. Ecology Issue*, 2 (123), 2018
49. Pavlov S.S., A.Yu. Dmitriev, M.V. Frontasyeva. Automation system for neutron activation analysis at the reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 309, 27–38(2016).
50. Uzhinskiy A.V., Ososkov G.A., Goncharov P.V., Frontasyeva M.V. Perspectives of using a satellite imagery data for prediction of heavy metals contamination. *Computer Research and Modelling*. 10(4), 535-544(2018).
51. Uzhinskiy A.V., Ososkov G., Goncharov P., Frontasyeva M. (2018). Combining satellite imagery and machine learning to predict atmospheric heavy metal contamination. *Proceedings of the 8th International Conference Distributed Computing and Grid-technologies in Science and Education, CEUR Workshop Proceedings*, 2267, 351-358

М.В. Фронтасьева

Біріккен ядролық зерттеулер институты, Дубна, Ресей

Біріккен Ұлттар Ұйымының бағдарламасы туралы «Еуропадағы ауыр металдардың атмосфералық шөгінділері – биомонитор мүктерін талдауға негізделген бағалаулар»

Аңдатпа. Қоршаған ортаны және адам денсаулығын қорғау мәселелерін шешудің маңызды аспектілерінің бірі атмосфералық ауаның сапасын бақылау болып табылады. Қоршаған ортаны ең қауіпті ластанушылар ауыр металдар (НМ). Еуропа елдерінің көпшілігінде олардың қоршаған ортаға және адам денсаулығына әсер ету салдарын зерттеу қажеттілігі ауыр металдардың атмосфералық шөгінділерінің биомониторингінің ұлттық және халықаралық бағдарламаларын құруға әкелді. ГМ және басқа улы элементтердің атмосфералық құлдырауы туралы деректер аэрозоль сүзгілерінің аналогы ретінде қызмет ететін биомонитор мүктерін талдау негізінде жиналады. Біріккен Ұлттар Ұйымының Еуропадағы атмосфералық шөгінділерді трансшекаралық тасымалдау жөніндегі комиссиясының (UNECE ICP Vegetation) қамқорлығымен 5 жыл сайын ауыр металдардың атмосфералық шөгінділерінің атласы шығарылады. Мақалада FLNP JINR нейтрондық активтендіруді талдау және қолданбалы зерттеулер департаментінің халықаралық командасының 1995 жылдан бастап осы атластарға қосқан үлесі туралы баяндалады. Ауыр металдар мен басқа да улы элементтердің атмосфералық жауын-шашынын БЯЗА-ға мүше және мүше емес бірқатар мемлекеттерде (Әзірбайжан, Албания, Армения, Беларусь, Болгария, Греция, Грузия, Қазақстан, Молдова, Польша, Румыния, Словакия, Батыс Украина, Солтүстік Македония, Сербия және Хорватия), оның ішінде Орталық Ресейдің кейбір аумақтары (Мәскеу, Тула, Тверь, Иваново, Ярославль, Владимир, Самара, Рязань облыстары), сондай-ақ Оңтүстік Орал және Солтүстік Кавказ (Ичкерия Республикасы, Солтүстік Осетия)) зерттелетін аумақтардағы осы ластану аймақтарын анықтауға және бағалауға және Батыс Еуропа елдеріндегі ұқсас ластану деңгейлерімен салыстыруға мүмкіндік берді. Қазіргі уақытта бұл бағдарламаны Азия мен Тынық мұхиты жағалауындағы елдерге дейін кеңейту мүмкіндігі талқылануда.

Түйін сөздер: атмосфералық жауын-шашынның биомониторингі, ауыр металдар, тұрақты органикалық ластаушы заттар, радионуклидтер, микропластика, ғарыштық шаң, нейтронды активтендіру талдауы, талдаудың физика-химиялық әдістері, үлкен деректер жиынтығын статистикалық талдау, факторлық талдау, ГАЗ технологиялары.

M.V. Frontasyeva

Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

About the United Nations Program

«Atmospheric deposition of heavy metals in Europe – estimates based on the analysis of moss biomonitors»

Abstract. One of the most important aspects in solving problems of environmental protection and human health is the control of atmospheric air quality. The most dangerous environmental pollutants are heavy metals (HM). In most European countries, the need to study the consequences of their impact on the environment and human health has led to the establishment of national and international programs for the biomonitoring of heavy metal atmospheric deposition. Data on atmospheric fallout of HMs and other toxic elements are collected based on the analysis of moss biomonitors, which serve as an analogue of aerosol filters. Under the auspices of the United Nations Commission on Transboundary Transport of Atmospheric Deposition in Europe (UNECE ICP Vegetation), an Atlas of Atmospheric Deposition of Heavy Metals is published every 5 years. International team of the sector of neutron activation analysis and applied research of the FLNP JINR contributes to these Atlases since 1995. Study of atmospheric deposition of heavy metals and other toxic elements in a number of JINR member and non-member states (Azerbaijan, Albania, Armenia, Belarus, Bulgaria, Greece, Georgia, Kazakhstan, Moldova, Poland, Romania, Slovakia, Western Ukraine, North Macedonia, Serbia and Croatia), including some areas of Central Russia (Moscow, Tula, Tver, Ivanovo, Yaroslavl, Vladimir, Samara, Ryazan' regions, as well as the South Urals and the North Caucasus (Republic of Ichkeria, North Ossetia) made it possible to identify and assess the areas of these pollutions in the studied territories and compare with the levels of similar pollution in Western Europe. The possibility of expanding this program to countries in Asia and the Pacific is currently being discussed.

Keywords: biomonitoring of atmospheric deposition, heavy metals, persistent organic pollutants, radionuclides, microplastics, cosmic dust, neutron activation analysis, physical and chemical methods of analysis.

Сведения об авторе:

Фронтасьева Марина Владимировна – кандидат физ-мат. наук, доцент, профессор РАН, физик, Советник при Дирекции Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, Координатор Программы ООН по воздуху Европы с 2014 по 2023 гг., Дубна, Российская Федерация

Frontasyeva Marina Vladimirovna – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Professor of the Russian Academy of Natural Sciences, Physicist, Advisor to the Directorate of A.I. Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Coordinator of the UN Air Europe Program from 2014 to 2023. Dubna, Russian Federation