ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ

УДК 616-006-02:577.47

Техногенное загрязнение окружающей среды канцерогенными веществами

© 2015. Р. В. Галиулин¹, д.г.н., в.н.с., Р. А. Галиулина¹, н.с., Б. И. Кочуров², д.г.н., в.н.с.,
¹Институт фундаментальных проблем биологии РАН,
²Институт географии РАН,
е-mail: galiulin-rauf@rambler.ru

Исследованы особенности техногенного загрязнения окружающей среды канцерогенными веществами (бенз (а) пиреном, мышьяком, никелем, цинком, свинцом, кадмием, хромом, ртутью, бериллием и железом) на примере территории Челябинска, характеризующейся высокой концентрацией промышленных предприятий и энергетических объектов в пределах границ города. Анализ содержания бенз (а) пирена в компонентах окружающей среды — в почве и растении (тростнике обыкновенном), а также в воде и донных отложениях р. Миасс и оз. Первое проводился на жидкостном хроматографе высокого давления, а других веществ — на атомно-абсорбционный спектрофотометре. Установлено, что средние содержания бенз (а) пирена, цинка, свинца, кадмия, хрома и ртути были больше, соответственно в 1,8–7,5 раза в донных отложениях, чем в почве. Количества бенз (а) пирена в почве и кадмия в воде превышали их предельно допустимые концентрации соответственно в 3,3–19,6 раза и 7–11 раз, а количества мышьяка, цинка, кадмия, никеля и свинца в различных почвах были больше их ориентировочно допустимых концентраций в 2,8–15,2 раза. По ходу течения р. Миасс содержания отдельных веществ возрастали в почве, растениях, воде или донных отложениях, как свидетельство усиления техногенного загрязнения окружающей среды.

Peculiarities of technogenic environmental contamination with cancerogenic substances (benzo(a) pyrene, arsenic, nickel, zinc, lead, cadmium, chrome, mercury, beryllium and iron) by the example of the Chelyabinsk territory, which is characterized by high concentration of industrial enterprises and power objects within city borders, were investigated. The analysis of benzo(a) pyrene content in environment components – soil and plant (common reed), and also in water and bottom sediments of the Miass river and Pervoe lake was carried out on a high pressure liquid chromatograph, and the analysis of others substances content was carried out on a nuclear-absorbing spectrophotometer. It is established that average contents of benzo(a) pyrene, zinc, lead, cadmium, chrome, and mercury prevailed, respectively by 1.8-7.5 times, in bottom sediments as compared with soil. The quantities of benzo(a) pyrene in soil and cadmium in water exceeded their maximum permissible concentrations respectively by 3.3-19.6 times and 7-11 times, and quantities of arsenic, zinc, cadmium, nickel, and lead in various soils were more their approximately admissible concentrations by 2.8-15.2 times. On the watercourse of the Miass river the contents of separate substances increased in soil, plant, water or bottom sediments, as a sign of strengthening of technogenic environmental contamination.

Ключевые слова: почва, растение, вода, донные отложения, техногенное загрязнение, канцерогенные вещества, предельно допустимая концентрация, ориентировочно допустимая концентрация.

Keywords: soil, plant, water, bottom sediments, technogenic contamination, cancerogenic substances, maximum permissible concentration, approximately admissible concentration.

Введение

Считается, что за возникновение злокачественных опухолей человека до 80-90% ответственны химические вещества, к числу которых отнесены, в частности, бенз (а) пирен, As, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe [1–4]. При техногенезе основными источниками поступления данных канцерогенных веществ в окружающую среду являются газопылевые выбросы и стоки предприятий чёрной и цветной металлургии, машиностроения и энергетики. Вещества, поступающие в атмосферу,

например, с выбросами при пирометаллургии, т.е. получении металлов из руд посредством обжига, а также вследствие сжигания угля, нефти, газа и других процессов оседают на растения, почву и водоёмы, а выпускаемые в составе стоков ещё больше загрязняют водные объекты. Загрязнение воздушного бассейна и территорий, особенно вокруг крупных предприятий чёрной металлургии, достигает десятков километров, охватывая расположенные в их окрестностях садовоогородные участки и сельскохозяйственные угодья, и негативно отражается на качестве

получаемой при этом растениеводческой и животноводческой продукции [5].

Всвязи с этим важное значение приобретает исследование особенностей техногенного загрязнения окружающей среды канцерогенными веществами, что позволяет идентифицировать доминирующие пути их поступления, прогнозировать формирование техногеохимических аномалий данных веществ и оценить риск их воздействия на человека, чтобы оперативно предпринимать необходимые профилактические меры. Особенно актуальны подобного рода исследования для территории г. Челябинска, характеризующейся высокой концентрацией промышленных предприятий и энергетических объектов в пределах границ города [6].

Цель работы – исследование особенностей техногенного загрязнения окружающей

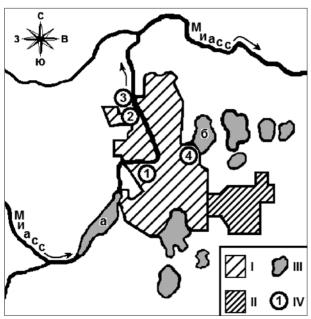


Рис. Карта-схема исследуемой территории [6]. I – г. Челябинск; II – г. Копейск; III – водные объекты: Шершнёвское водохранилище (а), оз. Первое (б) и другие озера; IV – места отбора образцов и проб прибрежных почв, растений, воды и донных отложений в Центральном (1), Металлургическом (2, 3) и Тракторозаводском (4) районах г. Челябинска.

среды канцерогенными веществами (бенз(а) пиреном, As, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe) на примере территории г. Челябинска.

Методика исследований

Исследования на территории г. Челябинска проводили в прибрежной полосе р. Миасс и оз. Первое (рисунок), где отбирали усреднённые образцы почвы из слоя 0–15 см и надводную биомассу тростника обыкновенного (*Phragmites communis*). В реке и водотоке, впадающем в озеро, отбирали пробы воды с глубины до 20 см и образцы донных отложений из слоя 0–15 см. Краткая физико-химическая характеристика почв и донных отложений представлена в таблице 1. Образцы почвы, растений и донных отложений предварительно высушивали при комнатной температуре, размалывали и просеивали.

В случае анализа бенз(а) пирена навески почвы и донных отложений (по 10 г) экстрагировали смесью н-гексана (50 мл) и ацетона (100 мл) один раз, растений (2 г) – н-гексаном трижды (25, 15 и 10 мл) на ультразвуковой бане (в течение 1 ч). Пробы воды (0,5 л) экстрагировали н-гексаном (30 мл) дважды. Экстракты после центрифугирования (2500 об./мин., 5 мин.) концентрировали до 2 мл. Вытяжки почвы, донных отложений и растений очищали, используя колонку с Al_aO_a, а последние ещё и с сефадексом LH-20. Bogy анализировали без этой процедуры. Элюенты выпаривали досуха, растворяли в н-гексане и анализировали на жидкостном хроматографе высокого давления «Varian» (США) с флуоресцентным детектором. Условия хроматографирования: подвижная фаза водаацетонитрил-метанол, 5:85:10, длина волны возбуждения 296 нм, эмиссии 404 нм.

При определении содержания As, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe в навески почвы, донных отложений и растений (по 0,5 г), помещённые в тефлоновые ёмкости, добавляли по

Таблица 1 Краткая физико-химическая характеристика образцов прибрежных почв и донных отложений водных объектов, отобранных на территории г. Челябинска

3.0	Почва		Донные отложения	
№ места отбора образцов (как на карте-схеме)	классификация по грануло- метрическому составу	$\mathrm{pH}_{\mathrm{KCl}}$	классификация по грану- лометрическому составу	$\mathrm{pH}_{\mathrm{KCl}}$
1	суглинок лёгкий	7,1	песок связный	6,9
2	супесь	7,2	суглинок лёгкий	7,0
3	суглинок лёгкий	7,2	суглинок средний	6,8
4	суглинок лёгкий	7,1	суглинок лёгкий	7,1

З мл концентрированной НОО3 (ос. ч) и выдерживали в микроволновой печи MDS-2000 при давлении 160 psi (ед. фунт-силы/дюйм²) в течение 1 ч. Затем объём охлаждённых образцов доводили до 20 мл бидистиллированной водой. Пробы воды (50 мл) подкисляли 2-3 каплями концентрированной НОО3 и выпаривали досуха. Сухой остаток в охлаждённых пробах растворяли в 2 мл 2 моль/л НОО3. Анализ содержания веществ в образцах и пробах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Varian Spectr AA-250 Plus»: As, Ni, Pb, Cd, Cr и Ве в режиме электротермической атомизации, Zn и Fe – методом пламенной атомизации и Hg – способом «холодного пара», используя гидридную приставку. Статистическую обработку аналитических данных осуществляли общепринятыми методами.

Риск воздействия канцерогенных веществ на человека

В отличие от органического вещества – бенз(а)пирена, инициирование неоплазии, т.е. образование новой ткани или опухоли, под действием соединений As, Ni, Zn, Pb, Cd,

Cr, Hg, Be и Fe не требует специальной метаболической активности, кроме окислениявосстановления или растворения их частиц в плазме крови [7]. Если вещество способно достичь конкретного органа и внедриться в клетки так, чтобы со временем возникла достаточно высокая концентрация, то это вещество способно вызвать канцерогенный ответ. Из исследуемых веществ бенз(а) пирен индуцирует опухоли кожи, мочевого пузыря и кишечника, соединения мышьяка - кожи и кроветворной ткани, никеля - опухоли полости носа, гортани и почек, свинца увеличивают риск заболеваемости раком желудка, почек и мочевого пузыря, соединения кадмия индуцируют лейкемию, опухоли яичка и предстательной железы, шестивалентный хром - рак полости носа, соединения ртути - предстательной железы и почек, бериллия – остеосаркомы [1–4].

Однако в условиях техногенных газопылевых выбросов основным органом-мишенью для перечисленных канцерогенных веществ, включая цинк и железо являются лёгкие. О большом риске интоксикации человека, в частности, бенз(а) пиреном можно судить по случаю экстремально высокого загрязнения данным

Таблица 2 Распределение содержания бенз (а) пирена (С₂₀Н₁₂), As, Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe в объектах окружающей среды на территории г. Челябинска

	в объектах окружающей среды на теј	оритории г. Челябинска		
Компоненты	Объ	Объекты		
	почва, мг/кг	тростник, мкг/кг		
$(C_{20}H_{12})$	199.7(65.0 - 392.5)	2,4 (2,0 – 3,0)		
As	29,8(22,7-35,4)	0,52 (0,39 - 0,67)		
Ni	62,5(54,2-78,5)	1,6(0,8-2,6)		
Zn	504(144 - 926)	44,8(25,1 - 54,4)		
Pb	67(28,1-124,1)	2,2(1,4-2,8)		
Cd	6,9(0,6-17,5)	0.27(0.10 - 0.51)		
Cr	116(89 -141)	4,2(1,9 - 5,9)		
Hg	0.53(0.07 - 1.18)	0.002(0.002 - 0.002)		
Be	1,23(0,98-1,52)	0,005(0,003-0,007)		
Fe	25600(20700 - 31200)	173,5(133,6 - 199,0)		
	вода, мкг/л	донные отложения, мкг/кг		
$(C_{20}H_{12})$	0,0007(0,0002-0,0012)	362,5(71,3 - 900,0)		
As	0,002(0,001-0,003)	33,7(22,7 - 46,7)		
Ni	0,0021(0,0002-0,0042)	80,1(38,5 - 110,0)		
Zn	0.19(0.01 - 0.52)	2509(99 -7010)		
Pb	0,0008(0,0001-0,0016)	158,7(50,9 - 400,0)		
Cd	0.0046(0.0001 - 0.0110)	49,5(0,5-100,0)		
Cr	0,0001(0,0001-0,0001)	250(97 - 424)		
Hg	0,0001(0,0001-0,0001)	4,0(0,08 - 11,4)		
Be	0,0001(0,0001-0,0001)	1,4(0,9-2,0)		
Fe	0,007(0,001-0,018)	35200(16700 - 48900)		

 $\overline{\it Примечание.*мкг/кг, **мкг/л;}$ в скобках — минимальное и максимальное содержание.

веществом атмосферного воздуха в г. Челябинске, когда его содержание в 13 раз было больше предельно допустимой концентрации (ПДК) [8]. Исследованиями, на примере г. Кемерово, была выявлена прямая сильная корреляционная зависимость (r = 0.81 - 0.97) между годовыми среднесуточными концентрациями бенз(а) пирена в атмосферном воздухе и стандартизированными показателями различных видов онкологической заболеваемости, в том числе раком лёгких [9]. Отмечается также высокий риск заболеваемости раком лёгких у людей, работающих в обжиго-восстановительных цехах никелевых предприятий, в воздухе которых обнаруживаются высокие концентрации пыли, содержащие различные соединения никеля [3]. Аналогичное можно сказать о горняках, добывающих цинк, свинец, ртуть и железо [2, 3, 10].

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что среднее содержание бенз (а) пирена в донных отложениях р. Миасс и водотока, впадающего в оз. Первое оказалось в 1,8 раза больше, чем в прибрежных почвах (табл. 2). Это свидетельствует о накоплении данного канцерогенного вещества в донных отложениях в результате преимущественно водного пути его поступления в окружающую среду, т. е. с промышленными сточными водами. При этом содержание бенз(а)пирена по ходу течения р. Миасс увеличивалось в почве в 1,8 раза, воде – 3,3 раза и донных отложениях – 12,6 раза, что свидетельствовало об усилении техногенной нагрузки на окружающую среду. В районе р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание бенз(а)пирена в почве было больше в 6 раз, воде – 6,1 раза и донных отложениях – 7.6 раза. Это позволило считать территорию. дренируемую р. Миасс, подверженной большей техногенной нагрузке, чем ареал оз. Первое. Кроме того, содержание бенз (а) пирена в почвах района р. Миасс оказалось больше ПДК (20 мкг/ кг [4]) в 6,3–19,6 раза, оз. Первое – в 3,3 раза.

Между тем существенных различий в содержании As в почвах и донных отложениях водных объектов не было обнаружено. Однако количество вещества по ходу течения р. Миасс увеличивалось не только в почве (в 1,6 раза), но и в биомассе тростника (в 1,7 раза), воде (в 1,5 раза) и донных отложениях (в 2,1 раза), что позволило считать биомассу тростника, биогеохимия которого связана с поверхностной водой и донными отложениями, индикатором загрязнения речных илов As. В тростнике из района р. Миасс по сравнению с ареалом оз.

Первое содержание вещества было больше в 1,7 раза, воде – 3 раза и донных отложениях – 1,7 раза. Содержание As в суглинистой и супесчаной почвах было больше ориентировочно допустимой концентрации, ОДК (10 и 2 мг/кг [11]) соответственно в 2,8–3,3 и 17,7 раза.

Оценка распределения других веществ в окружающей среде показала, что их средние количества (за исключением Ni, Be и Fe) в донных отложениях водных объектов в зависимости от вещества были больше в 2.2–7.5 раза, чем в прибрежных почвах. Кроме того, по холу течения р. Миасс содержание Zn: Pb: Cd; Hg и Be в почвах увеличивалось соответственно в 3,0; 3,1; 8,8; 5,1 и 1,6 раза, Ni; Cd и Ве в биомассе тростника – в 3,2; 4,3 и 2,3 раза, Ni; Zn; Pb; Cd и Fe в воде – в 15; 52; 16; 110 и 18 раз, Ni; Zn; Pb; Cd; Cr; Hg; Ве и Fе в донных отложениях – в 2,9; 70,5; 7,4; 204; 4,4; 141; 2,3 и 2,9 раза. В районе р. Миасс по сравнению с ареалом оз. Первое содержание Zn; Pb; Cd; Cr; Нд и Fe в почвах было больше соответственно в 6,4; 4,4; 27,3; 1,6; 17,4 и 1,5 раза, тростнике Ni; Zn; Pb; Cd и Be – в 3,3; 2,2; 1,5; 5,1 и 1,8 раза, воде Zn; Pb; Cd и Fe – в 52; 2; 55 и 9 раз, донных отложениях Zn; Pb; Cd; Cr; Hg; Ве и Fe – в 25,4; 7,9; 32,3; 2,5; 67,1; 1,8 и 1,8 раза. В районе р. Миасс содержание Zn и Cd в суглинистой почве было больше их ОДК (220 и 2 мг/кг [11]) соответственно в 4,2 и 8,8 раза, Ni; Zn; Pb и Cd в супесчаной почве превышало их ОДК (20; 55; 32 и 0.5 мг/кг [11]) – в 3; 11.7;3,9 и 15,2 раза. Содержание Сd в воде р. Миасс было больше ПДК $(0,001 \,\mathrm{mr/n}\,[2])$ в $7-11 \,\mathrm{pa}$ з.

Сравнительный анализ данных двухлетнего мониторинга содержания некоторых канцерогенных веществ выявил тенденцию их возрастания в различных компонентах окружающей среды на исследуемой территории. Так, среднее содержание бенз (а) пирена за один год увеличилось в донных отложениях в 2,1 раза, As — в почве и донных отложениях соответственно в 2,6 и 2,2 раза, Ni; Zn и Cd — в воде в 1,6; 2,8 и 2,1 раза.

Таким образом, особенности техногенного загрязнения территории г. Челябинска канцерогенными веществами заключаются преимущественно в водном пути их поступления и накоплении в донных отложениях. Кроме того, увеличение содержания данных веществ по ходу течения р. Миасс в различных компонентах окружающей среды свидетельствует об усилении техногенной нагрузки на окружающую среду. Сопоставление результатов анализа по содержанию веществ в почве и воде с их ПДК или ОДК выявило превышение

уровней загрязнения этих сред бенз(а)пиреном, As, Ni, Zn, Pb и Cd.

Литература

- 1. Путилова А.А., Блохина Н.Н. Природные и антропогенные предпосылки и факторы риска злокачественных новообразований // Проблемы региональной экологии. 2006. № 6. С. 61–66.
- 2. Бандман А.Л., Гудзовский Г.А., Дубейковская Л.С. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп. Л.: Химия, 1988. 512 с.
- 3. Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. и др. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп. Л.: Химия, 1989. 592 с.
- 4. Бандман А.Л., Войтенко Г.А., Волкова Н.В. и др. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Л.: Химия, 1990. 732 с.
- 5. Грибовский Г.П., Грибовский Ю.Г., Плохих Н.А. Биогеохимические провинции Урала и проблемы техногенеза // Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы. М.: Наука, 2003. С. 174–187.

- 6. Кононов А.Н., Нестеренко В.С., Мочалова С.А. О комплексном экологическом мониторинге г. Челябинска // Проблемы экологии Южного Урала. 1998. № 4. С. 8–20.
- 7. Коста М., Хек Дж.Д. Канцерогенность ионов металлов // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. С. 213–227.
- 8. Дмитриевская Е.С., Красильникова Т.А., Маркова О.А. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в январе 2013 г. // Метеорология и гидрология. 2013. № 4. С. 111–116.
- 9. Мун С.А., Ларин С.А., Браиловский В.В. и др. Бенз(а) пирен в атмосферном воздухе и онкологическая заболеваемость в Кемерово // Гигиена и санитария. 2006. № 4. С. 28–30.
- 10. Заридзе Д.Г., Ильичева С.А., Шаньгина О.В. Канцерогенность экотоксикантов в когортных исследованиях индустриальных популяций // Гигиена и санитария. 2003. № 6. С. 71–73.
- 11. Новые гигиенические нормативы // Токсикологический вестник. 2009. \mathbb{N} 6. С. 56–58.