ЗАГРЯЗНЕНИЕ СИСТЕМЫ

ПОЧВА-<mark>ВОДА</mark>-ГИДРОФИТ-ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИ ТЕХНОГЕНЕЗЕ

Исследовано загрязнение системы почва — вода — гидрофит — донные отложения канцерогенными веществами (бенз(а)пирен, мышьяк, тяжелые металлы) на примере ареала с высокой техногенной нагрузкой — территория г. Челябинск и его окрестностей. Среднее содержание бенз(а)пирена, Zn, Pb, Cd, Cr и Hg было существенно выше в донных отложениях, чем в прибрежных почвах водных объектов, дренирующих исследуемую территорию. Количество бенз(а)пирена значительно превышало ПДК в почве, As, Ni, Zn, Pb и Cd - ОДК в почве, Cd — ПДК в воде.



Введение

ри техногенезе источниками поступления в окружающую среду канцерогенных веществ, таких как бенз(а)пирена (С20Н12), мышьяка и ряда тяжелых металлов (Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be, Fe), являются многокомпонентные газопылевые выбросы и стоки предприятий черной и цветной металлургии, машиностроения и энергетики [1-4]. 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 водоемы, а выпускаемые в составе стоков еще больше загрязняют водные объекты. Загрязнение воздушного бассейна и территорий, особенно вокруг крупных предприятий черной металлургии, достигает десятков км, охватывая расположенные в их окрестностях садово-огородные участки и сельскохозяйственные угодья, и негативно отражается на качестве получаемой растениеводческой и животноводческой продукции [5].

В этой связи большое значение приобретают исследования загрязнения окружающей

Р.В. Галиулин*,

доктор географических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук

Р.А. Галиулина, научный сотрудник,

ФГБУН Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук

среды в виде системы почва – вода – гидрофит – донные отложения канцерогенными веществами, что позволяет идентифицировать доминирующий путь их поступления, прогнозировать формирование техногеохимических аномалий веществ и оценить риск их воздействия на человека, чтобы оперативно предпринимать необходимые профилактические меры. Особенно актуальны подобного рода исследования для ареалов со значительной техногенной нагрузкой, каким является г. Челябинск, характеризующийся высокой концентрацией промышленных и энергетических объектов в пределах его грании [6]

Цель работы — исследование загрязнения системы почва — вода — гидрофит — донные отложения канцерогенными веществами — бенз(а)пиреном, мышьяком и рядом тяжелых металлов (Ni, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be, Fe) на территории г. Челябинск и его окрестностей.

^{*} Адрес для корреспонденции: qaliulin-rauf@rambler.ru

Материалы и методы исследования

сследование проводили на территории г. Челябинск и его окрестностей, где в прибрежной полосе р. Миасс и оз. Первое отбирали усредненные образцы почвы из слоя 0-15 см и надводную биомассу гидрофита — тростника обыкновенного (*Phragmites communis*), *рис.* 1. В реке и водотоке, впадающем в озеро, отбирали пробы воды с глубины до 20 см и донных отложений (ДО) из слоя 0-15 см. Краткая физикохимическая характеристика почв и ДО представлена в *табл.* 1. Образцы почвы, растений и ДО предварительно высушивали при комнатной температуре, размалывали и просеивали.

В случае анализа бенз(а)пирена навески почвы и ДО (по 10 г) экстрагировали смесью п-гексана (50 мл) и ацетона (100 мл) один раз, растений (2 г) – п-гексаном трижды (25, 15 и 10 мл) на ультразвуковой бане (в течение 1 ч). Пробы воды (0,5 л) экстрагировали п-гексаном (30 мл) дважды. Экстракты после центрифугирования (2500 об/мин, 5 мин) концентрировали до 2 мл. Вытяжки почвы, ДО и растений очищали, используя колонку с Al₂O₃, а последние еще и с сефадексом LH-20. Воду анализировали без этой процедуры. Элюенты выпаривали досуха, растворяли в п-гексане и анализировали на жидкостном хроматографе высокого давления «Varian» с флуоресцентным детектором. Условия хроматографирования: подвижная фаза вода-ацетонитрил-метанол, 5:85:10, длина волны возбуждения 296 нм, эмиссии 404 нм.

При определении содержания мышьяка и тяжелых металлов в навески почвы, ДО и растений (по 0,5 г) помещенные в тефлоновые емкости, добавляли по 3 мл концентрированной HNO₃ (осч) и выдерживали в микроволновой печи MDS-2000 при давлении 160 рsi (ед. фунт-силы/дюйм²) в течение 1 ч. Затем объем охлажденных образцов доводи-

Таблица 1

Краткая физико-химическая характеристика образцов прибрежных почв и донных отложений водных объектов, отобранных на территории г. Челябинск и его окрестностей по карта-схеме

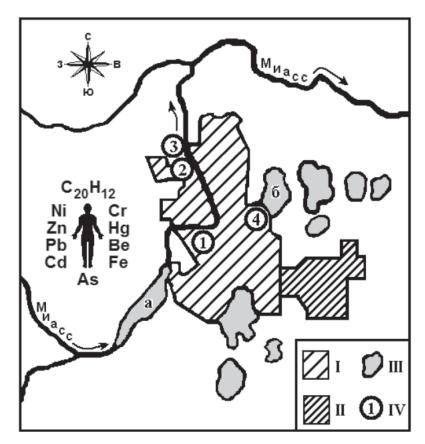


Рис. 1. Карта-схема исследуемой территории [6]. І – г. Челябинск; ІІ – г. Копейск; ІІІ – водные объекты: Шершневское водохранилище (а), оз. Первое (б) и другие озера; ІV – места отбора образцов (проб) прибрежных почв, растений, воды и донных отложений в Центральном (1), Металлургическом (2, 3) и Тракторозаводском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

ли до 20 мл бидистиллированной водой. Пробы воды (50 мл) подкисляли 2-3 каплями концентрированной HNO₃ и выпаривали досуха. Сухой остаток в охлажденных пробах растворяли в 2 мл 2 М HNO₃. 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.

№ места	Почва		Донные отложения	
отбора образцов	классификация по гранулометрическому составу	pH _{KCl}	классификация по гранулометрическому составу	pH _{KCl}
1	Суглинок легкий	7,1	Песок связный	6,9
2	Супесь	7,2	Суглинок легкий	7,0
3	Суглинок легкий	7,2	Суглинок средний	6,8
4	То же	7,1	Суглинок легкий	7,1

Риск воздействия канцерогенных веществ на человека

Считается, что за возникновение злокачественных опухолей человека до 80-90 % ответственны химические вещества [1]. При этом в отличие от органических субстанций (в нашем случае бенз(а)пирена) инициирование неоплазии, т.е. образования новой ткани или опухоли под действием металлосодержащих соединений, не требует специальной метаболической активности, кроме окисления-восстановления или растворения их частиц в плазме крови [7]. Если металл способен 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 - onyхоли полости носа, гортани и почек, соединения 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 основным органом-мишенью для перечисленных канцерогенных веществ, включая цинк и железо, являются легкие.

О большом риске интоксикации человека, в частности бенз(а)пиреном, можно судить по случаю экстремально высокого загрязнения данным веществом атмосферного воздуха в г. Челябинск, когда его содержание составило 97 ПДК (предельно допустимая концентрация) [8]. Исследованиями [9] на примере г. Кемерово была выявлена прямая корреляционная зависимость между годовыми среднесуточными концентрациями бенз(а) пирена в атмосферном воздухе и стандартизированными показателями различных

Таблица 2Содержание бенз(а)пирена и мышьяка в компонентах системы почва — вода — гидрофит — донные отложения на территории г. Челябинск и его окрестностей

Компоненты системы	Бенз(а)пирен, мкг/кг, мкг/л*	Мышьяк мг/кг, мг/л*
Почва	199,7 (65,0–392,5)	29,8 (22,7–35,4)
Гидрофит	2,4 (2,0-3,0)	0,52 (0,39-0,67)
Вода	0,0007 (0,0002-0,0012)*	0,002 (0,001-0,003)*
Донные отложения	362,5 (71,3–900,0)	33,7 (22,7–46,7)

Примечание: в скобках – min-max.

Ключевые слова:

почва, вода, гидрофит, донные отложения, техногенез, канцерогенные вещества, ПДК, ОДК видов онкологической заболеваемости, в том числе раком легких. Отмечается высокий риск этой заболеваемости у людей, работающих в обжиго-восстановительных цехах никелевых предприятий, в воздухе которых обнаруживаются высокие концентрации пыли, содержащей различные соединения никеля [3]. Аналогичное можно сказать о горняках, добывающих цинк, свинец, ртуть и железо [2, 3, 10].

Результаты и их обсуждение

реднее содержание бенз(а)пирена в ДО р. Миасс и водотока, впадающего в оз. Первое, было в 1,8 раз больше, чем в прибрежных почвах (табл. 2). Это свидетельствует о формировании бентогеохимической аномалии данного канцерогенного вещества 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 раз, в воде в 3,3 раза и ДО в 12,6 раз, что свидетельствовало о функционировании точечных источников загрязнения окружающей среды данным веществом. В районе р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание бенз(а)пирена в почве было больше в 6 раз, в воде в 6,1 раза и ДО в 7,6 раз. Это позволило считать территорию, дренируемую р. Миасс, подверженной большей техногенной нагрузке, чем ареал оз. Первое. Содержание бенз(а)пирена в почвах района р. Миасс превышало ПДК (20 мкг/кг [4]) в 6,3-19,6 раз, оз. Первое в 3,3 раза.

Существенных различий в содержании мышьяка в почвах и ДО исследуемой территории не было. Количество вещества по ходу течения р. Миасс увеличивалось не только в почве (в 1,6 раз), но и в биомассе тростника (в 1,7 раз), воде (в 1,5 раз) и ДО (в 2,1 раза).



Таблица 3

Содержание тяжелых металлов в компонентах системы почва – вода – гидрофит – донные отложения на территории г. Челябинск и его окрестностей

M	Компоненты системы		
Металл	почва, мг/кг	гидрофит, мг/кг	
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)	
Ве	1,23 (0,98–1,52)	0,005 (0,003-0,007)	
Fe	25600 (20700-31200)	173,5 (133,6-199,0)	
	вода, мг/л	донные отложения, мг/кг	
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)	
Ве	0,0001 (0,0001-0,0001)	1,4 (0,9-2,0)	
Fe	0,007 (0,001-0,018)	35200 (16700-48900)	

Примечание: в скобках – min-max.

Последнее позволило считать биомассу тростника, биогеохимия которого а priori связана с поверхностной водой и ДО индикатором загрязнения речных илов мышьяком. В тростнике из района р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание вещества было больше в 1,7 раз, в воде в 3 раза и ДО в 1,7 раз. Содержание мышьяка в суглинистой и супесчаной почвах превышало ОДК (ориентировочно допустимая концентрация (10 и 2 мг/кг [11]), соответственно, в 2,8-3,3 и 17,7 раз.

Оценка распределения тяжелых металлов в окружающей среде показала, что их средние количества (за исключением Ni, Ве и Fe) в ДО в зависимости от вещества были выше в 2,2-7,5 раз, чем в прибрежных почвах (табл. 3). По ходу 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 раз; 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 Fe в ДО в 2,9, 70,5, 7,4, 204, 4,4, 141, 2,3 и 2,9 раз. Возрастание по ходу течения р. Миасс содержания ряда металлов в воде и тростнике доказывает не только функционирование точечных источников загрязнения окружающей среды, но и вторичное загрязнение из ДО водной массы и произрастающего в прибреж-

ной полосе тростника. Это происходит под влиянием различных физико-химических и микробиологических процессов, в числе которых изменение величины pH и Eh на границе раздела фаз вода - ДО, создание дефицита растворенного кислорода в водной толще и в самих илах, трансформация неорганических соединений металлов в металлоорганические и др. В районе р. Миасс по сравнению с районом оз. Первое содержание Zn, Pb, Cd, Cr, Hg и Fe в почвах было больше, соответственно, в 6,4, 4,4, 27,3, 1,6, 17,4 и 1,5 раз; в тростнике Ni, Zn, Pb, Cd и Ве в 3,3, 2,2, 1,5, 5,1 и 1,8 раз; в воде Zn, Pb, Cd и Fe в 52, 2, 55 и 9 раз; в ДО Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, Be и Fe в 25,4, 7,9, 32,3, 2,5, 67,1, 1,8 и 1,8 раз. В районе р. Миасс содержание Zn и Cd в суглинистой почве превышало ОДК (220 и 2 мг/кг [11]), соответственно, в 4,2 и 8,8 раз, Ni, Zn, Pb и Cd в супесчаной почве было больше ОДК (20, 55, 32 и 0,5 мг/ кг [11]) – в 3, 11,7, 3,9 и 15,2 раза. Содержание Cd в воде р. Миасс оказалось выше ПДК $(0,001 \,\mathrm{MF}/\pi\,[2])\,\mathrm{B}$ 7-11 раз.

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 ДО в 2,1 раза, Аѕ в почве и ДО, соответственно, в 2,6 и 2,2 раза, Ni, Zn и Cd в воде в 1,6, 2,8 и 2,1 раза.

Заключение

аким образом, загрязнение территории г. Челябинск и его окрестностей канцерогенными веществами заключается в преимущественно водном пути их поступления и формировании бентотехногеохимических аномалий в результате хронического попадания бенз(а)пирена и ряда тяжелых металлов с промышленными сточными водами. Увеличение содержания канцерогенных веществ в системе почва - вода - гидрофит – донные отложения по ходу течения р. Миасс свидетельствует о функционировании точечных источников загрязнения, а в воде и биомассе тростника характеризует речные илы, как источник вторичного загрязнения водной массы и растений. На основе сравнительного анализа данных двухлетнего мониторинга можно констатировать возрастание хронического загрязнения окружающей среды рядом канцерогенных веществ. Сопоставление данных по содержанию веществ в почве и воде с санитарногигиеническими нормативами выявило превышение уровней загрязнения этих сред бенз(а)пиреном, мышьяком, никелем, цинком, свинцом и кадмием. Однако отсутствие на сегодняшний день ПДК или ОДК исследуемых веществ для ДО не дает возможности в полной мере оценить риск загрязнения водных объектов, дренирующих территорию г. Челябинск и его окрестностей.

Литература

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

- 6. Кононов А.Н. О комплексном экологическом мониторинге г. Челябинска / А.Н. Кононов, В.С. Н естеренко, С.А. Мочалова // Проблемы экологии Южного Урала. 1998. № 4. С. 8-20.
- 7. Коста М. Канцерогенность ионов металлов / М. Коста, Дж. Д. Хек // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир, 1993. С. 213-227.
- 8. Ованесянц А.М. О загрязнении природной среды и радиационной обстановке на территории Российской Федерации в июле 2005 г. / А.М. Ованесянц, Т.А. Красильникова, И.А. Асташкина // Метеорология и гидрология. 2005. № 10. С. 107-112.
- 9. Мун С.А. Бенз(а)пирен в атмосферном воздухе и онкологическая заболеваемость в Кемерово / С.А. Мун, С.А. Ларин, В.В. Браиловский, А.Ф. Лодза, С.Ф. Зинчук, А.Н. Глушков // Гигиена и санитария. 2006. № 4. С. 28-30.
- 10. Заридзе Д.Г. Канцерогенность экотоксикантов в когортных исследованиях индустриальных популяций / Д.Г. Заридзе, С.А. Ильичева, О.В. Шаньгина // Гигиена и санитария. 2003. № 6. С. 71-73.
- Токсикологический вестник. 2006. № 6.
 С. 43.

R.V. Galiulin, R.A. Galiulina

SOIL-WATER-HYDROPHYTE SYSTEM: CONTAMINATION BY CARCINOGENS

Contamination of the soil-water-hydrophyte system by carcinogens (benzapyrene, arsenic, heavy metals) on the example of region with high anthropogenic load (Chelyabinsk region with adjacent areas) has been analyzed. The average content of

benzapyrene, Zn, Pb, Cd, Cr and Hg have been significantly higher in sediments than in soils of coastal water bodies. Number of benzapyrene significantly exceeded the maximum permissible concentration in the soil. As, Ni, Zn, Pb and Cd exceeded

approximate permissible concentration in the soil, while Cd exceeded MPC in water.

Key words: soil, water, hydrophyte, sediments, technogenesis, carcinogens, MPC, APC