

УДК 613.32; 628.19

ОЦЕНКА УРОВНЯ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ В УРБООКОСИСТЕМЕ С ПОМОЩЬЮ ИНДИКАТОРНЫХ БИОСУБСТРАТОВ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

© 2017 Ю.А. Тунакова, Р.А. Шагидуллина, И.Г. Григорьева, В.С. Валиев

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева

Статья поступила в редакцию 06.03.2017

Приводятся методические основы и результаты использования биосубстратов организма человека для оценки воздействия полиметаллического загрязнения среды обитания на организм чувствительных представителей жителей в урбоэкосистеме.

Ключевые слова: биосубстраты, металлы, экспозиция, пороговые концентрации.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно теории о биогенной миграции атомов [1-2], все микроэлементы, из внешней среды попадают внутрь организма человека, концентрируясь в его внутренних средах. Такие внутренние среды, как кровь, моча, волосы, ногти достаточно давно используются в качестве биосубстратов для выявления и измерения содержания металлов в организме человека с целью диагностики нарушений микроэлементного обмена, особенно экообусловленного [3-4].

Выбор того или иного диагностического биосубстрата часто обуславливается аналитическими возможностями лаборатории и простотой отбора того или иного биологического образца. Однако выбор биосубстрата должен определяться требованиями оценки экспозиции, поскольку различные биологические материалы отражают экспозицию на протяжении различных периодов времени [5].

Пробы волос используются для идентификации долговременной экспозиции полиметаллического загрязнения. Кровь – это предпочтительный биосубстрат для оценки кратковременной экспозиции, так как она находится не только в условиях постоянной гомеостатической регуляции, но и в контакте со всеми тканями организма, в которых откладываются химические вещества. Однако существуют огра-

ничения использования данного биосубстрата, ввиду специальных условий получения проб, их транспортировки и доставки [6-7].

Моча является легко собираемым и высоко доступным в больших объемах биологическим субстратом и используется для оценки экскретуемой фракции химических веществ. Однако имеет ограничения для использования данного биосубстрата, ввиду высокой изменчивости состава мочи во времени у одного и того же человека и отражения только уровня кратковременной недавней экспозиции. Использование ногтей в качестве биосубстратов обладает возможностью оценки относительно длительного периода экспозиции, но небольшая масса образцов и их высокая кератинизированность ограничивает использование данного биосубстрата в массовых популяционных исследованиях [8].

Таким образом, для исследования воздействия длительных экспозиций полиметаллического загрязнения компонентов урбоэкосистемы на организм человека целесообразна аналитическая оценка биосубстратов – волос детей. Исследование волос позволяет оценить интенсивность процессов накопления загрязняющих веществ в различных условиях, с охватом длительных циркуляторных экспозиций. Вместе с этим, исследование детских волос обосновано большей чувствительностью к различным факторам воздействия, в том числе и к загрязняющим веществам, именно этой популяционной группы, а также отсутствием вредных привычек, профессиональных заболеваний, которые могут исказить результаты исследования и возможностью проводить исследования территориально дифференцированно ввиду локального местонахождения детей в течение длительного времени. Следует отметить, что содержание металлов в волосах характеризуются исследователями, как интегральная характеристика, обобщающая многосредовое воздействие и учитывающая все пути поступления металлов в организм [9-10].

Тунакова Юлия Алексеевна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой общей химии и экологии. E-mail: julia.prof@mail.ru.

Шагидуллина Раиса Абдулловна, доктор химических наук, начальник управления государственной экологической экспертизы и нормирования воздействия на окружающую среду Министерства экологии и природных ресурсов Республики Татарстан; Raisa.Shagidullina@tatar.ru

Григорьева Ирина Геннадьевна, доцент кафедры общей химии и экологии. E-mail: grig406@yandex.ru.

Валиев Всеволод Сергеевич, научный сотрудник лаборатории биогеохимии Института проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан.

E-mail: ipen-anrt@mail.ru

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При выборе метода анализа необходимо учитывать концентрацию металлов в пробах биосубстратов и их сложный состав. Применение современных аналитических методов с крайне низкими пределами количественного определения привело к расширению имеющихся возможностей использования биосубстратов. К таким методам относится масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, которая используется для определения следов металлов в биосубстратах [11]. Но для популяционных исследований, основной задачей которых является скрининг большого количества образцов с достаточной массой пробы, целесообразно применение рутинных методов анализа. С этой целью в качестве аналитического метода определения металлов в волосах использовался метод атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), показавший себя как точный, воспроизводимый, отличающийся высокой избирательностью и быстротой исполнения анализа содержания металлов в индикаторных биосубстратах [12].

В Руководстве по токсикологии [13] приведены референтные и максимально допустимые концентрации содержания в биосубстратах работающего населения 27 металлов и их соединений, однако данные концентрации не могут быть рекомендованы для использования на территориях, обладающих высоким уровнем антропогенной, в том числе и полиметаллической нагрузки. Для таких территорий должны разрабатываться региональные пороговые концентрации в индикаторных биосубстратах, что и является целью данной работы.

В качестве территории исследования нами выбран город Нижнекамск, характеризующийся высоким уровнем антропогенной нагрузкой, и, как рассматривалось нами ранее, содержанием металлов в приземном слое атмосферного воздуха. Город Нижнекамск не однократно попадал в список городов и территорий, включающий 35-36 городов РФ с наибольшим уровнем загрязнения атмосферного воздуха [14-15].

Репрезентативную группу обследуемых, в рамках специального мониторингового исследования, составили 70 детей от 6 до 10 лет ($9,16 \pm 0,13$ лет), проживающих на территории города Нижнекамска. Места жительства детей были приурочены к 7 точкам контроля стационарных постов МЭПР (ул. Ямьле, Молодежная, Спортивная, Юности, Южная, Гагарина, Сююмбике). Оценивалось содержание в волосах детей 9 металлов, поступающих с выбросами в атмосферный воздух города: Zn, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Cr, Fe, Sr.

Подготовленные к определению концентраций металлов методом «сухого озоления» образцы волос детей взвешивались. Предварительно смоченные концентрированной азотной кисло-

той каждая навески пробы, сжигалась в муфельной печи в фарфоровом тигле при постепенном (в течение 1 часа) подъеме температуры до 450 °С. Полученная зола растворялась в 15 мл 1 н. азотной кислоты (х.ч.), раствор отфильтровывался через беззольный фильтр («синяя лента»). Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода и стеклянная посуда (ГОСТ 1770-74). Определение металлов проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Analyst 400.

Используемый в нашем исследовании ААС позволил определить уровень Zn по резонансной линии 213,9 нм с пределом обнаружения 0,001 мкг/мл, Cu – 324,8 нм с пределом обнаружения 0,001 мкг/мл, Fe – 248,3 нм с пределом обнаружения 0,01 мкг/мл, Pb – 283,3 нм с пределом обнаружения 0,01 мкг/мл, Cr – 357,9 нм с пределом обнаружения 0,005 мкг/мл, Sr – 460,7 нм с пределом обнаружения 0,03 мкг/мл.

Статистическая обработка полученных результатов проведена на компьютере с помощью статистического пакета «STATISTICA v.6.0». Достоверность различий средних сравниваемых величин определялась по стандартному *t*-критерию Стьюдента с поправкой Кейлса для малых выборок, а для выборок с ярко выраженной асимметрией с помощью *U*-критерия Манна-Уитни. За достоверное принимали различие на 95%-ном уровне значимости ($p < 0,05$). Массив аналитических данных был подвергнут статистической обработке, которая заключалась в установлении распределения металлов в волосах детей по зонам исследования, включающий детальную информацию по каждому металлу. Исследования проводились в аккредитованной лаборатории Института проблем экологии и недропользования АН РТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1. При сопоставлении средних значений содержания различных металлов по участкам исследования статистически значимо (уровень значимости $p < 0,05$) выделяются: по Cd – район улиц Сююмбике и Гагарина (достоверно отличаются от ул. Ямьле и Молодежная); по Pb – ул. Молодежная, Южная (достоверно отличаются от ул. Ямьле); по Cr – Молодежная и Гагарина (достоверно отличаются от ул. Ямьле и Спортивная). По остальным металлам статистически значимых различий не отмечено, хотя и присутствует значительный размах средних значений.

Статистический анализ данных по содержанию различных металлов в волосах обследованных детей позволил также рассчитать пороговые значения концентраций, величины которых соответствуют нижнему квартилю ранжированного ряда всех значений концентраций того или иного металла (табл. 2).

Таблица 1. Содержание металлов ($M \pm m$, мкг/г) в волосах детей различных зон исследования

Металл	Содержание металлов ($M \pm m$, мкг/г), зоны исследования						
	Ямьле n=7	Молодежная n=7	Спортивная n=11	Юности n=10	Южная n=10	Гагарина n=14	Сююмбике n=11
Zn	92,4 ±7,8	110,7 ±7,1	105,6 ±6,34	114,5 ±7,1	104,5 ±7,5	123,5 ±12,7	113,5 ±6,8
Cd	0,64 ±0,11	0,61 ±0,14	0,67 ±0,11	0,72 ±0,16	0,71 ±0,13	0,87 ±0,14	0,94 ±0,08
Cu	9,23 ±1,21	10,6 ±0,89	11,8 ±1,33	11,4 ±0,92	11,3 ±1,25	11,3 ±0,99	10,2 ±0,41
Mn	1,046 ±0,28	1,005 ±0,16	1,53 ±0,29	1,087 ±0,06	1,12 ±0,18	0,97 ±0,12	1,34 ±0,21
Ni	0,82 ±0,17	1,24 ±0,27	1,22 ±0,28	1,42 ±0,26	1,13 ±0,16	1,25 ±0,22	1,21 ±0,26
Pb	4,27 ±0,3	10,47 ±1,72	3,76 ±0,55	7,69 ±1,07	8,35 ±0,81	6,6 ±1,79	5,23 ±1,69
Cr	0,418 ±0,11	1,43 ±0,35	0,65 ±0,13	0,87 ±0,09	1,026 ±0,15	1,32 ±0,16	0,82 ±0,07
Fe	22,2 ±4,3	22,6 ±1,52	21,5 ±2,11	20,6 ±1,79	17,7 ±1,12	28,2 ±3,79	22,1 ±2,76
Sr	11,9 ±3,68	6,85 ±1,006	11,2 ±1,99	9,65 ±1,34	6,55 ±0,81	8,61 ±1,14	11,4 ±1,49

Таблица 2. Пороговые концентрации металлов (мкг/г) в волосах детей, проживающих в городе Нижнекамске

Металл	$C_{\text{порог}}$
Zn	93,6
Cd	0,44
Cu	8,76
Mn	0,76
Ni	0,73
Pb	4,13
Cr	0,57
Fe	16,0
Sr	5,70

Пороговые концентрации металлов, определяемые с помощью индикаторного биосубстрата, характеризующего длительную экспозицию на территории с высоким уровнем антропогенной нагрузки, могут использоваться для разработки региональных нормативов содержания металлов в компонентах урбоэкосистемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Мир. Оникс 21 век, 2004. 216 с.
2. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова. АМН СССР. М.: Медицина, 1991, 496 с.
3. Методологическая схема обследования городского населения с многоуровневыми оценками экспозиции загрязнителями атмосферного воздуха / С.М. Новиков, Ю.А. Ревазова, В.М. Розенталь, И.М. Корсунская, И.Е. Зыкова, Л.В. Хрипач, Н.С. Скворцова, Т.Д. Князева // Гигиена и санитария. 2007. № 5. С. 65-67.
4. Характеристика количественных значений региональных факторов экспозиции на исследуемых территориях / Ю.А. Рахманин, Т.А. Шашина, Т.Н. Унгурияну, С.М. Новиков, Н.С. Скворцова, А.В. Мациук, Т.Б. Легостаева, Н.А. Антипанова // Гигиена и санитария. 2012. № 6. С. 30-33.
5. Dongarrà G., Varrica D., Tamburo E., D'Andrea D. Trace elements in scalp hair of children living in differing environmental contexts in Sicily (Italy). Environ Toxicol. Pharmacol. 2012. 34(2):160-9.
6. Определение химических соединений в биологических средах. Методы контроля. Химические факторы. Сборник методических указаний МУК4.1.763-4.1.779-99. М. 2000. 152 с.
7. Биомониторинг человека: факты и цифры. Копенгаген: Европейское региональное бюро ВОЗ, 2015 г.
8. Ревич Б.А. Биомониторинг металлов в организме человека // Микроэлементы в медицине. 2005. № 6 (4) С. 11-16.
9. WHO/IPCS. Environmental Health Criteria 155:

- Biomarkers and Risk Assessment: Concepts and Principles. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1993.
10. *Coelho P., Costa S., Silva S., Walter A.* Metal(loid) levels in biological matrices from human populations exposed to mining contamination-Panasqueira Mine (Portugal) // *J. Toxicol. Environ. Health. A.* 2012. 75 (13-15). P. 893-908.
 11. Методика определения микроэлементов в диагностируемых биосубстратах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС): Метод, рекомендации. М. 2003. 24 с.
 12. Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. New York. 1989. 768 с.
 13. *Галимова А.Р., Тунакова Ю.А.* Поступление, содержание и воздействие высоких концентраций металлов в питьевой воде на организм // *Вестник технологического университета.* 2013. № 20. С. 165-169.
 14. *Шагидуллин А.Р., Шагидулина Р.А., Тунакова Ю.А.* Выявление зон сверхнормативного загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха на территории г. Нижнекамска при залповых выбросах стационарных источников // *Вестник технологического университета.* 2015. Т.18. № 1. С. 383-386.
 15. Оценка влияния комплекса метеопараметров на рассеивание выбросов от стационарных источников загрязнения на примере территории города Нижнекамска / *И.Г. Григорьева, Ю.А. Тунакова, Р.А. Шагидулина, В.С. Валиев, О.Н. Кузнецова* // *Вестник технологического университета.* 2015. Т.18. № 15. 268-271.

ASSESSMENT OF LEVEL OF POLYMETALLIC POLLUTION IN THE URBANIZED ECOLOGICAL SYSTEM BY MEANS OF INDICATOR BIOLOGICAL SUBSTRATAS IN THE HUMAN BODY

© 2017 Yu.A. Tunakova, R.A. Shagidullina, I.G. Grigorieva, V.S. Valiev

Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev

Presents methodical bases and results of use of biosubstratas in the human body for assessment of impact of polymetallic pollution on an organism of sensitive representatives of inhabitants in an urbanized ecological system

Keywords: biosubstratas, metals, exposition, processing concentration.

Julia Tunakova, Ph. D., Head at the General Chemistry and Ecology Department. E-mail: juliaprof@mail.ru

Raisa Shagidullina, Ph.D., Head of the State Ecological Examination and Valuation of the Environmental Impact of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Tatarstan. E-mail: Raisa.Shagidullina@tatar.ru

Irina Grigorieva, Associate Professor at the General Chemistry and Ecology Department. E-mail: grig406@E-mail: grig406@yandex.ru

Vsevolod Valiev, Research Fellow at the Laboratory of Biogeochemistry Institute of Ecology and subsoil of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan. E-mail: ipen-anrt@mail.ru