

На правах рукописи

Окина Ольга Ильинична

**Влияние техногенного загрязнения
окружающей среды на
микроэлементный состав
биосубстратов человека
(на примере гг. Гусь-Хрустальный
Владимирской области и Подольск
Московской области)**

03.02.08. Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в лаборатории химико-аналитических исследований
Учреждения Российской академии наук Геологический институт РАН

Научный руководитель:

к.г.-м.н. заведующий лабораторией химико-аналитических исследований
Ляпунов Сергей Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Федотов Петр Сергеевич

Учреждение Российской академии наук
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
(г. Москва)

доктор технических наук, профессор

Зайцев Валентин Алексеевич

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
(г. Москва)

Ведущая организация:

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Защита состоится 29 декабря 2011 в 15.30 на заседании
диссертационного совета Д 212.204.14 при РХТУ им. Д.И. Менделеева
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд.313 корп.4

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан 28 ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.14

Сметанников Ю.В.

Актуальность темы. Антропогенное загрязнение окружающей среды является серьезной современной проблемой мирового значения. По данным экспертов Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) среди факторов, определяющих здоровье населения, общее состояние окружающей среды может достигать 20% [Ревич Б.А. и др., 2004]. Наибольшую опасность для человека представляют свинец, кадмий, мышьяк вследствие их токсичности, а также широкого применения в промышленном производстве.

Высокий уровень загрязнения окружающей среды свинцом и снижение его влияния на здоровье населения является одной из приоритетных экологических проблем Российской Федерации [Доклад о свинцовом загрязнении, Белая книга, 1997; Измеров Н.Ф. и др., 2000]. В первую очередь это касается городов с промышленностью, связанной с производством и переработкой свинца. Особый интерес вызывает многоэлементное техногенное воздействие на окружающую среду и человека в сочетании с воздействием свинца.

Загрязнение природных сред (атмосферный воздух, вода, почва), среды обитания человека (воздух помещений, пыль, краска, предметы обихода), продуктов питания и других объектов приводит к увеличению поступления токсикантов в организм человека. Специфическим показателем потенциального воздействия токсичных элементов на здоровье человека является увеличение их содержания в биологических субстратах (кровь, моча, волосы и др.). Для оценки уровня воздействия необходимо проводить исследование микроэлементного состава биосубстратов населения с одновременным изучением фактического загрязнения окружающей среды населенных мест.

Цель работы состоит в оценке влияния техногенного загрязнения окружающей среды свинцом и другими элементами на микроэлементный состав биосубстратов человека (волосы, кровь).

Исследования выполнены в российских городах, для которых ранее было установлено техногенное загрязнение окружающей среды свинцом. Это Гусь-Хрустальный Владимирской области [Гусева Т.В., 1994] и Подольск Московской области [Ревич Б.А., 1991]. Кроме свинца, предприятия этих городов являются источниками загрязнения окружающей среды другими элементами, среди которых наибольшее значение имеют мышьяк (Гусь-Хрустальный), медь и цинк (Подольск).

Основные задачи исследования:

1. Обоснование оптимального комплекса аналитических методов для определения информативного набора химических элементов в объектах окружающей среды (почва, вода, атмосферный воздух), среды обитания (воздух помещений, краска, пыль), в биоло-

гических образцах (растения, продукты питания), биосубстратах человека (волосы, кровь).

2. Разработка в рамках выбранного аналитического комплекса методики определения свинца в крови, позволяющей достигнуть требуемого предела определения 1 мкг/дл.
3. Изучение распределения микроэлементов по длине волоса.
4. Оценка фактического распределения содержания свинца и других микроэлементов в объектах окружающей среды и среды обитания в гг. Гусь-Хрустальный и Подольск.
5. Определение содержания микроэлементов в биосубстратах детей (волосы, кровь) гг. Гусь-Хрустальный и Подольск.
6. Выявление закономерностей и связей в распределении микроэлементов между объектами окружающей среды и биосубстратами детей.

Фактический материал. Проанализировано 147 образцов почв, 34 образца атмосферного воздуха и воздуха помещений детских садов, а также пылевые сметы и краска помещений детских садов, питьевая и поверхностная вода, продукты питания – всего 45 проб. Исследовано 275 образцов крови и 271 образец волос детей 4-7 лет. Фоновое распределение элементов по длине волоса изучалось в 12 образцах прядей волос длиной более 24 см. В образцах определяли содержание Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, U, W, Zn.

Научная новизна.

1. Разработана методика пламенного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца в крови, которая позволила достигнуть требуемого предела определения 1 мкг/дл для оценки воздействия техногенного загрязнения окружающей среды свинцом на здоровье человека.
2. Выявлены факторы, влияющие на содержание в волосах элементов эндогенного и экзогенного происхождения.
3. Обоснован выбор представительной пробы волос при их использовании для оценки техногенного воздействия элементов на человека.
4. Установлены статистически достоверные эмпирические взаимосвязи между микроэлементным составом биосубстратов детей (свинец в крови, микроэлементы в волосах) и содержанием микроэлементов в объектах окружающей среды и среды обитания, в т.ч. на уровне содержаний элементов, близких к фоновым.

Практическая значимость исследований.

1. Разработанная методика пламенного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца в крови использована при выполнении проектов «Экология и здравоохранение» в 1997-2005 гг. по оценке воздействия свинца на здоровье детей в гг. Гусь-

Хрустальный, Белово, Санкт Петербург, Чапаевск, Владикавказ; программ РАН «Поддержка инноваций и разработок» в 2006-2008 гг.

2. Разработано методическое пособие для врачей «Методы диагностики экологически зависимых отклонений в нервно-психическом развитии детей» с рекомендациями по отбору, подготовке к анализу и микроэлементному анализу биосубстратов детей (кровь, волосы). Пособие утверждено Ученым медицинским советом Минздрава России (секция профилактической медицины, протокол № 45 от 26 ноября 2001 г.).

3. Результаты исследований представлены в государственные органы санитарно-эпидемиологического надзора и в администрации обследованных городов.

4. Даны рекомендации по профилактике эколого-зависимых изменений состояния здоровья детей родителям и работникам детских учреждений в обоих городах.

Защищаемые положения.

1. Разработана методика проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца в крови в диапазоне концентраций 1 – 20 мкг/дл, которая позволила оптимизировать комплекс аналитических методов для оценки воздействия техногенного загрязнения окружающей среды свинцом и другими элементами на микроэлементный состав биосубстратов человека.

2. Интенсивность сорбции элементов детскими волосами из внешней среды зависит от ионных радиусов элементов. С максимальной интенсивностью сорбируются ионы с радиусом от 0,9 до 1,3Å, в т.ч. свинец. С учетом полученных результатов обоснован выбор представительной пробы волос для оценки техногенного воздействия микроэлементов на человека: проксимальный участок пряди детских волос одинаковой длины для всех образцов, отмытый от внешнего загрязнения с помощью ацетона и деионизованной воды.

3. Концентрация свинца в крови детей зависит от содержания свинца в почве района их постоянного проживания ($P = 0,95$). Содержание свинца в почве, соответствующее границе безопасной концентрации свинца в крови детей 5 мкг/дл, составляет 130 мг/кг.

4. Микроэлементный состав детских волос связан с содержанием микроэлементов в атмосферном воздухе и в воздухе помещений и отражает специфику техногенного воздействия на уровне фоновых содержаний элементов в волосах.

Личный вклад автора. Постановка цели и задач исследования, разработка методики пламенного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца в крови, обоснование критериев выбора представительной пробы волос, химический анализ объектов окружающей среды и биосубстратов методами ПААС и ИСП-МС, статисти-

ческая обработка и интерпретация результатов выполнены лично автором либо при непосредственном его участии.

Апробация работы. Материалы и основные положения диссертации докладывались и обсуждались на 2-м Всероссийском симпозиуме «Проточный химический анализ» (Москва, 1999); Научно-практической конференции «Актуальные проблемы профилактики неинфекционных заболеваний» (Москва, 1999); Международном совещании IAEA TC Workshop “Investigation of Health Effects on Children from the Consumption of Foods Grown in Industrially Contaminated Areas” (Дубна, 2005), Международной конференции «Environmental Epidemiology & Exposure» (Париж, 2006); 3-й Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России» (Краснодар, 2009), 9-й и 11-й Всероссийских конференциях с международным участием «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2009, 2011).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 19-ти печатных публикациях, в т.ч. в 5 статьях журналов из списка ВАК.

Структура работы. Работа изложена на 175 страницах, включая 62 таблицы и 53 рисунка, и состоит из введения, 5-ти глав и выводов. Список литературы включает 200 наименований, в т.ч. 87 - зарубежных.

Автор глубоко благодарен своему научному руководителю к.г.-м.н. Ляпунову С.М. и к.х.н. Серегинной И.Ф. за всестороннюю поддержку и помощь в подготовке диссертации. Большое содействие в проведении аналитических работ и обсуждении полученных результатов оказали коллеги по лаборатории с.н.с. Горбунов А.В. и с.н.с. к.ф.-м.н. Шевченко Е.П. Автор выражает искреннюю признательность за интерес к работе д.м.н. профессору Ревичу Б.А. и д.м.н. профессору Ильченко И.Н.

В диссертации использованы материалы, полученные при выполнении проектов ROLL № 071-4 и № 996 GR10/ISC-2003, программ президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок» в 2006-2008 гг.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность проведения экологических исследований с использованием микроэлементного анализа объектов окружающей среды, среды обитания и биосубстратов человека.

Первая глава содержит обзор литературных данных по изучению микроэлементного загрязнения окружающей среды и его связи с содержанием элементов в биосубстратах человека. Особое внимание уделено противоречивым сведениям по распределению в волосах человека микроэлементов, в том числе тех, которые вызывают наибольший интерес в экологических исследованиях.

Вторая глава содержит описание методов исследования.

Отбор и подготовка к анализу объектов окружающей среды проводились в соответствии с российскими нормативными документами; для отбора крови использовались рекомендации ИЮПАК.

Для обоснования отбора и подготовки к анализу волос изучено «фоновое» распределение микроэлементов по длине волоса. Исследовались волосы здоровых детей (девочки), живущих в «чистых» районах. Пряди длиной 24 - 32 см разрезали на сегменты длиной 4 см и анализировали как отдельные образцы. Для удаления поверхностного загрязнения последовательно промывали волосы ацетоном (осч), деионизованной водой и снова ацетоном (осч) [Ryabukhin Y.S., 1980].

В результате анализа оригинальных данных выбран комплекс аналитических методов. При выборе методов анализа в первую очередь учитывались матричные влияния при определении микроэлементов в различных по составу объектах, возможность одновременного определения нескольких элементов с необходимой чувствительностью, сложность пробоподготовки, производительность, стоимость анализа. Основу аналитического комплекса составили рентгенофлуоресцентный (РФА), инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА) и пламенный атомно-абсорбционный (ПААС) методы анализа. При необходимости привлекались масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и вольтамперометрия.

Для анализа объектов окружающей среды и среды обитания использовались методы ИНАА, РФА и ПААС. Волосы анализировались методами ИНАА, ИСП-МС и ПААС. Контроль правильности аналитических данных проводился с помощью анализа стандартных образцов, аналогичных по составу исследуемым пробам. Внешний контроль осуществлялся в ходе российских и международных программ профессионального тестирования аналитических лабораторий по микроэлементному анализу объектов окружающей среды и биологических образцов.

Для определения свинца в крови автором разработана и использована проточная сорбционно-атомно-абсорбционная методика. Концентрирование свинца проводилось на ДЭТАТА-сорбенте, ранее примененном для анализа воды, почв, растений [Цизин Г.И. и др., 1995]. В результате проведенных расчетов и экспериментов снижена концентрация маскирующего реагента - цитрата натрия в 10 раз. Это позволило уменьшить его влияние на результаты проточного определения свинца в крови. Показана возможность снижения анализируемой аликвоты крови с 2 мл до 0,3 - 0,5 мкл, что чрезвычайно важно при работе с детьми. Диапазон определяемых концентраций свинца в крови составляет 1,0 - 20 мкг/дл при коэффициенте разбавления 5. Достоверность результатов определения

свинца в крови по разработанной методике подтверждена данными, полученными при анализе «закрытых» контрольных образцов крови в рамках программы «Blood Lead Laboratory Reference System» Центра по контролю и профилактике заболеваний (BLLRS, CDC, США) в течение 1999-2003 гг. (рис. 1).

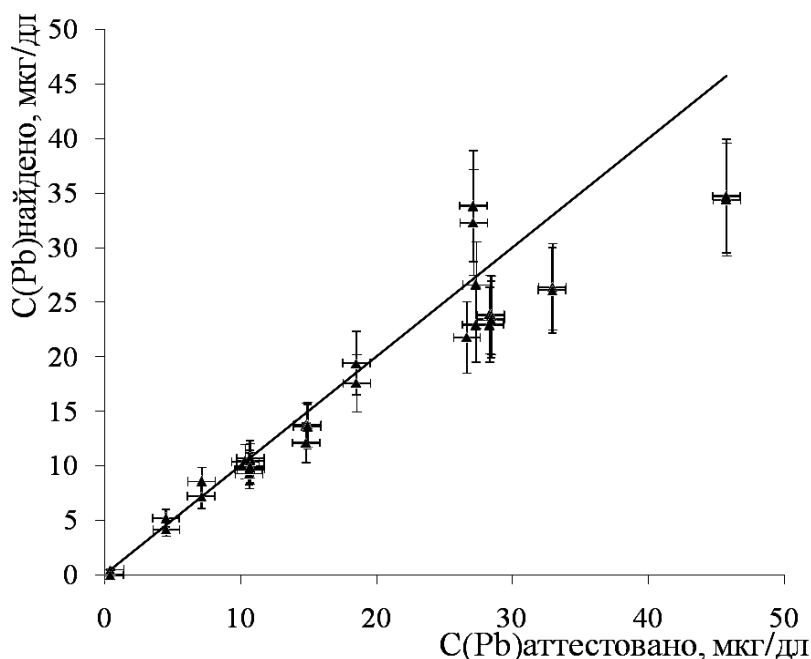


Рис. 1. Результаты определения свинца в контрольных образцах крови (BLLRS, CDC, США) по разработанной точной сорбционно-атомно-абсорбционной методике.

Третья глава содержит результаты исследования распределения микроэлементов по длине волоса.

Установлено, что во всех образцах содержание Au, Ba, Bi, Ca, Cd, Mg, Mn, Pb, Sn и Sr возрастает от проксимальной к дистальной части волоса. В сегменте 20 – 24 см разных образцов волос концентрация отдельных элементов увеличивается от 1,5 до 7 раз по сравнению с прикорневым участком.

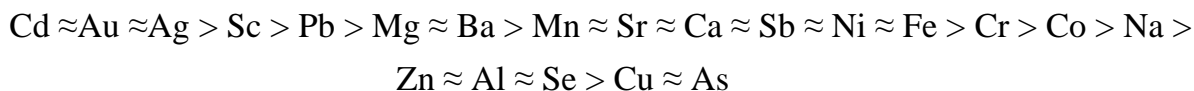
Содержание Ag, Al, Co, Cr, Fe, Na, Ni, Sb, Sc, Se и Zn возрастает в одних образцах волос и распределено равномерно в других. При этом в большинстве образцов получено возрастающее распределение для Ag, Fe, Ni, Sc и равномерное для Al, Na, Se, и Zn. Элементы Co, Cr, Sb занимают промежуточное положение.

Во всех образцах установлено равномерное распределение для мышьяка и меди, убывающее распределение для брома и равномерное, убывающее и инверсионное распределение для ртути.

Увеличение содержания микроэлементов в волосах происходит за счет их сорбции из внешней среды, в т.ч. вследствие образования комплексов с аминокислотными группировками протеинов волос [Al -Hashimi A. et al., 1992; Clarkson T.W. et al., 1988; LeBlanc Alain et al., 1999; Smart K.E. et al., 2009].

Оценена интенсивность сорбции волосами тех элементов, для которых установлены возрастающие и равномерные распределения по длине волоса. Для ее количественной оценки предложено использовать тангенс угла наклона прямой, аппроксими-

рующей нормированное распределение элемента по длине волоса. Нормирование проводили на содержание элемента в прикорневом участке. Установлено, что с максимальной интенсивностью сорбируются ионы с радиусом от 0,9 до 1,3 Å (рис. 2). В среднем, интенсивность сорбции элементами волосами убывает в ряду



Убывающее распределение брома свидетельствует о его десорбции с течением времени. Наиболее вероятная причина – наличие на волосах отрицательного заряда в условиях контакта с природной водой и водой хозяйственно-бытового назначения при pH 6-8 [Wortmann F.-J. et al., 2004].

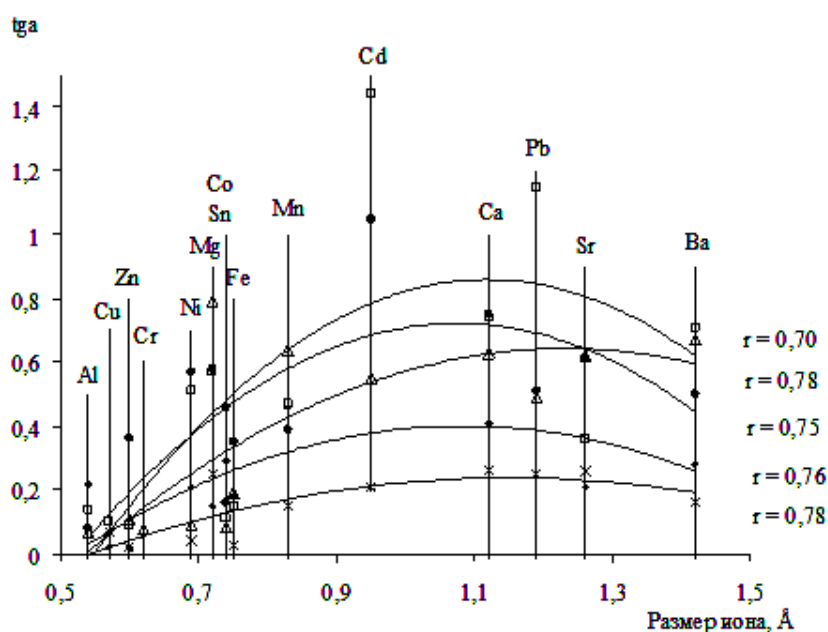


Рис.2. Зависимость тангенса угла наклона нормированного распределения элементов по длине волос от радиуса ионов элементов (характеристическое координационное число для аквакомплексов)

Равномерное, убывающее и отчетливо инверсионное распределение ртути отражает условия роста различных образцов волос.

Микроэлементный состав волос зависит от многих факторов: состояние окружающей среды, химический состав волос, состояние здоровья человека, частота мытья волос и др. [Brochart M., 1981; Chatt A. and Katz S.A., 1988; Павлова А.З., 1998]. Влияние этих факторов может быть причиной в вариации значений содержания химических элементов в волосах здорового человека, достигающей двух порядков [Зайчик В.Е. и Агаджанян Н.А., 2004]. При этом воздействие токсичных элементов на человека отражается в суммарном содержании эндогенных (поступивших в волос из организма на стадии формирования волоса) и экзогенных (поступивших в волос непосредственно из окружающей среды) элементов в волосах. Для обеспечения максимальной информативности результатов микроэлементного анализа волос при оценке техногенного воздействия окружающей среды автор предлагает следующий алгоритм:

- использовать детские волосы, поскольку они в минимальной степени подвержены действию посторонних факторов, влияющих на микроэлементный состав волос (особенности профессионального воздействия, косметические средства и др.);
- отбирать целые пряди, анализировать проксимальные участки одинаковой длины; при этом результаты анализа будут отражать продолжительность воздействия, которая характеризуется длиной волоса;
- отмывать образцы от грубого внешнего загрязнения (жир, пот, пыль и другая механическая грязь) с помощью методики МАГАТЭ. Эта методика обеспечивает приемлемую степень отмывания волос от внешнего загрязнения и в минимальной степени затрагивает элементы эндогенного происхождения.

Описанный подход к выбору представительной пробы использовался при исследовании микроэлементного состава волос в гг. Гусь-Хрустальный и Подольск.

Четвертая глава содержит результаты обследования объектов окружающей среды в гг. Гусь-Хрустальный Владимирской области и Подольск Московской области.

Наиболее опасным для населения является загрязнение почвы селитебных территорий. С учетом геофагии в первую очередь это касается детей, непосредственно контактирующих с почвой во время прогулок.

В г. Гусь-Хрустальный выявлено превышение фонового содержания в песчаных и супесчаных почвах (6 мг/кг), характерных для этого района, а также ориентировочно допустимой концентрации (ОДК) свинца для песчаных и супесчаных почв (32 мг/кг). Зона опасного загрязнения населенных мест охватывает район расположения хрустального завода и территорию на расстоянии до 2 км к югу от него (рис. 3).



Рис. 3. Оценка распределения свинца в почве г. Гусь-Хрустальный (фрагмент карты).

Максимальное валовое содержание свинца в почве – 4400 - 15000 мг/кг найдено в точках, расположенных в пойме р. Гусь ниже заводской территории. Скорее всего, это связано с накоплением свинца в донных отложениях в результате деятельности хрустального завода и переносом донных отложений на пойму при весенних разливах. Это подтверждается уменьшением валового содержания свинца в пойме вниз по течению, а также низким относительным содержанием подвижного свинца (аммонийно-ацетатный буфер, рН=4,8) в этих образцах (11 – 26 % от валового).

По мышьяку получено распределение, аналогичное свинцовому, однако зона максимального загрязнения занимает несколько меньшую площадь. В половине образцов найденное содержание мышьяка превышает ОДК для песчаных и супесчаных почв (2 мг/кг) при максимальных содержаниях до 63 - 230 мг/кг. При этом фоновое содержание мышьяка в песчаных и супесчаных почвах составляет 1,5 мг/кг.

В г. Подольск превышение ОДК свинца для глинистых и суглинистых кислых почв (65 мг/кг), которые характерны для природных ненарушенных почв Подольского района, установлено в 30 % образцов. В 15 % образцов (все они отобраны в промышленном районе) валовое содержание свинца выше ОДК для глинистых и суглинистых нейтральных почв (130 мг/кг), составляющих основную часть городской территории.

Участки с повышенным содержанием свинца в почве находятся в промышленной зоне, в населенной части города на расстоянии до 2 км к западу от аккумуляторного завода, а также вдоль основных транспортных магистралей города (рис. 4).

В обследованных городах выявлено различие в поведении подвижной формы свинца. В г. Гусь-Хрустальный корреляция между его валовой и подвижной формами отсутствует.

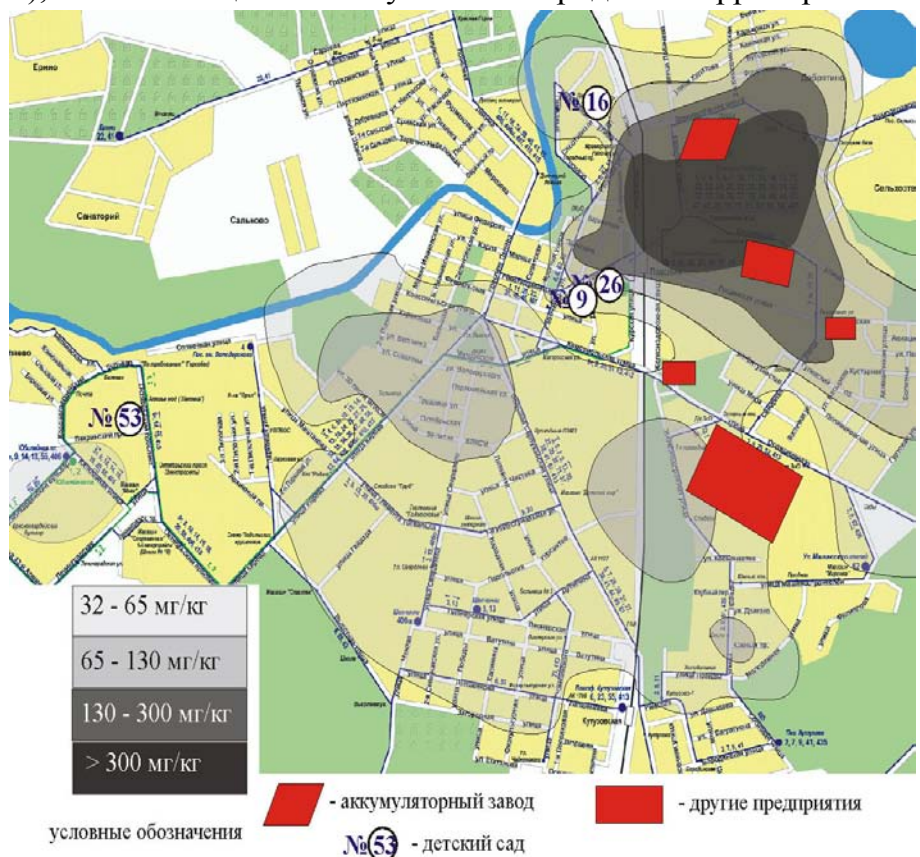


Рис. 4. Оценка распределения свинца в почве г. Подольск (фрагмент карты).

В г. Подольск наблюдается логарифмическая зависимость подвижных свинца, меди и цинка (аммонийно-ацетатный буфер, pH=4,8) с их валовыми содержаниями ($p < 0,01$). При этом доля подвижного свинца в загрязненных пробах с валовым содержанием свинца свыше 300 мг/кг достигает 40 – 45 %. По мнению автора, основную роль здесь могут играть различные формы техногенного свинца, поступающего в окружающую среду. В г. Гусь-Хрустальный почва загрязняется практически нерастворимыми оксидами свинца, в г. Подольск это могут быть соли, связанные с особенностью технологии металлургических производств.

Выявлено превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) и ОДК для валовых и подвижных форм As, Cu, Zn в почве г. Подольск (табл. 1). Повышенное валовое содержание As, Cu, Ni и Cr найдено в пределах промышленной зоны, аномалии цинка разбросаны по территории города.

Таблица 1.

Концентрация микроэлементов в почвах г. Подольск, мг/кг

Концентрация	As	Cu		Ni	Pb		Zn	
	Вал	Вал	Подв	Вал	Вал	Подв	Вал	Подв
Минимальная	2,3	9,0	0,16	4,0	12	1,1	36	3,0
Максимальная	13	430	19	54	1200	450	1200	400
Средняя	6,7	42	2,6	24	98	53	175	56
Фон (суглин. и глин.) [СП-11-102-97]	2,2	15	-	30	15	-	45	-
ПДК [ГН 2.1.7.2041-06]	2,0	-	3,0	-	32	6,0	-	23
ОДК (суглин. и глин.) [ГН 2.1.7.2511-09]	pH KCl < 5,5	5	66	-	40	65	110	-
	pH KCl > 5,5	10	132	-	80	130	220	-

Результаты проведенных исследований почвы стали основой для выбора детских садов, на базе которых проводилось обследование детей. Детские сады выбирались в разных по уровню загрязнения свинцом городских районах на расстоянии до 1 км, 1-3 км и более 3 км от основных предприятий – источников свинцового загрязнения.

В атмосферном воздухе в г. Подольск зафиксировано повышенное содержание свинца на уровне 0,10 - 0,14 мкг/м³ в промышленной зоне (среднесуточная ПДК (ПДК_{сс}) 0,3 мкг/м³). При этом в населенной части и в воздухе помещений обследованных детских садов в обоих городах его содержание составило 0,02 – 0,09 мкг/м³. Статистически достоверных различий в среднем содержании свинца в воздухе между городами не обнаружено.

В г. Подольск выявлено превышение ПДК_{сс} меди в промышленной зоне рядом с кабельным заводом - 4,1 мкг/м³ (ПДК_{сс} 1,0 мкг/м³) и в населенной части города, в т.ч.

на игровых площадках обследованных детских садов, на уровне 1,2 – 1,7 мкг/м³. В воздухе помещений детских садов ее концентрация составляет <0,01 – 0,03 мкг/м³.

Содержание остальных элементов в воздухе обоих городов на 1,5 – 4 порядка ниже ПДК_{сс}. Тем не менее, между гг. Гусь-Хрустальный и Подольск обнаружено статистически достоверное различие в средних содержаниях тех элементов, которые характеризуют промышленную специфику города. Более высокие концентрации мышьяка, хрома, лантана и церия выявлены в г. Гусь-Хрустальный, что свидетельствует о составе сырья и его примесей при производстве специального и цветного стекла. Концентрация сурьмы достоверно выше в г. Подольск, что, скорее всего, связано с производством и переработкой аккумуляторов, содержащих сурьмяно-свинцовые сплавы. Эти различия выявлены на низких содержаниях элементов в этих средах: средняя концентрация хрома меньше ПДК_{сс} в 30 раз, сурьмы – в 1000 раз.

Содержание микроэлементов в питьевой воде обоих городов низкое, за исключением железа и марганца. Для этих элементов в обоих городах выявлено превышение ПДК (до 780 мг/дм³ для железа и 130 мг/дм³ для марганца), что свидетельствует об изношенности водопроводных труб и проблемах коммунального водоснабжения.

В сметах пыли и краске из детских садов обнаружен целый ряд токсичных элементов – свинец, мышьяк, хром, сурьма, цинк, кобальт. Содержание свинца находится на безопасном уровне.

В продуктах питания и суточных пищевых рационах в детских садах повышенных концентраций свинца и других токсичных элементов не обнаружено.

Из полученных результатов следует, что основными источниками поступления повышенных концентраций элементов из окружающей среды в организм человека являются почвы (пыль) и атмосферный воздух (воздух помещений).

Пятая глава содержит результаты исследований микроэлементного состава биосубстратов детей (волосы, кровь). Обследовались дети, постоянно проживающие в районе посещаемого детского сада. Одновременно с отбором проб биосубстратов специалистами-медиками проводилось обследование детей, нацеленное на выявление нарушений в их нервно-психическом развитии, что является специфичным признаком хронического субтоксического свинцового воздействия на детское здоровье. Исследование проводилось с использованием стандартных психометрических тестов, охватывающих различные сферы нервно-психической деятельности и адаптированных для российских детей [Ильченко И.Н. и др., 2004].

Особое внимание обращалось на содержание свинца (табл. 2, 3). Установлено, что его содержание в крови большинства детей в обоих городах находится в диапазоне <1

– 10 мкг/дл. Превышение уровня «обеспокоенности» (10 мкг/дл) выявлено у 2,3 % детей г. Гусь-Хрустальный и 7,0 % детей г. Подольск. У 25 % детей г. Гусь-Хрустальный и 28 % детей г. Подольск содержание свинца в крови выше границы безопасного содержания 5 мкг/дл [Med. guidel., 2007].

Таблица 2.

Среднее содержание свинца в крови и волосах детей 4-7 лет (г. Гусь-Хрустальный)

Детский сад, расположение*	Кровь, мкг/дл				Волосы, мкг/г			
	N	Мин	Макс	Ср±СКО**	N	Мин	Макс	Ср±СКО
№ 2 центр, (до 1 км)	33	2,0	13	4,7±2,6	32	0,9	21	5,0±4,1
№ 20 центр, (до 1 км)	8	<1	5,9	4,1±1,6	8	2,1	27	6,6±8,3
№ 8, центр (1 – 3 км)	11	<1	8,0	5,1±1,9	12	0,9	8,8	3,4±2,4
№ 9, центр (1 - 3 км)	27	<1	10,0	3,9±1,9	21	<0,7	6,9	2,9±1,6
№ 38 (более 3 км)	53	<1	7,3	3,5±1,2	46	0,5	16,4	3,2±2,8
Всего	132	<1	13	4,1±1,9	119	0,5	27	3,8±3,7

* - указано расстояние от основного источника свинцового загрязнения

** - среднеквадратичное отклонение

Таблица 3.

Среднее содержание свинца в крови и волосах детей 4-7 лет (г. Подольск)

Детский сад, расположение	Кровь, мкг/дл				Волосы, мкг/г			
	N	Мин	Макс	Ср±СКО	N	Мин	Макс	Ср±СКО
№ 16 центр, (до 1 км)	50	1,6	20	5,4±3,8	49	0,8	15	4,4±3,4
№ 9 центр, (1 – 3 км)	35	<1	7,7	3,0±1,8	34	0,8	12,2	3,5±2,5
№ 26 центр, (1 – 3 км)	29	1,6	13,6	4,6±2,8	28	1,0	17	5,3±3,5
№ 53 (более 3 км)	29	1,0	19,9	3,0±3,5	28	0,6	20	5,1±3,7
Всего	143	<1	20	4,2±3,3	139	0,6	20	4,5±3,3

В волосах в качестве допустимого содержания свинца отдельные авторы принимают уровень 8 – 9 мкг/г [Ревич Б.А., 1990; Черняева Т.К. и др., 1997]. В настоящей работе повышенное (> 8 мкг/г) содержание свинца в волосах обнаружено у 7,6 % детей г. Гусь-Хрустальный и 10,8 % детей г. Подольск.

В волосах, кроме свинца, определяли Ag, As, Au, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, La, Mn, Na, Ni, Sb, Sc, Se, Th, U, W, Zn. Средние содержания практически всех элементов не превышают фоновых уровней, опубликованных в литературе [Rodushkin I. and Axelsson M.D., 2000], за исключением лантана и церия в волосах детей г. Гусь-Хрустальный.

Статистическая обработка данных позволила автору оценить связь между техногенным загрязнением окружающей среды и содержанием микроэлементов в биосубстратах детей.

Установлена прямая корреляционная зависимость среднего содержания свинца в крови детей от среднего содержания свинца в почве района их постоянного проживания в г. Подольск и логарифмическая – в г. Гусь-Хрустальный ($P=0,95$).

На основе полученных уравнений корреляции проведена оценка содержания свинца в почве, соответствующего границе безопасной концентрации свинца в крови детей в 5 мкг/дл. Полученное значение согласуется при использовании обоих уравнений, и составляет 128 - 134 мг/кг.

Достоверных различий в средних содержаниях свинца в крови и волосах детей между городами не найдено. Повышенное содержание свинца в детских биосубстратах является специфическим признаком его воздействия на здоровье детей. Это подтверждают результаты медицинского обследования, согласно которым по отдельным показателям нервно-психического развития только воздействие свинца является причиной от 3 до 8 % нарушений состояния детского здоровья в обоих городах.

В волосах среднее содержание As, Ce, Co и La достоверно выше у детей г. Гусь-Хрустальный. В волосах детей г. Подольск установлено более высокое среднее содержание Cd, Cu и Sb. Аналогичные различия между городами найдены в содержании As, Ce, La и Sb в воздухе помещений детских садов, а в случае мышьяка и сурьмы – и в атмосферном воздухе (табл. 4).

Таблица 4.

Различия в содержании элементов в детских волосах и в воздухе между гг. Подольск и Гусь-Хрустальный

Элемент	Волосы, Ср ± СКО, мкг/г			Воздух, Ср ± СКО, мкг/м ³			Прим.
	Подольск	Гусь-Хруст.	p*	Подольск	Гусь-Хруст.	p	
As	0,087±0,055	0,12±0,071	0,008	0,0012±0,0011	0,0045±0,0026	0,046	1**
				0,00076±0,00054	0,0026±0,0017	0,048	2**
Ce	0,088±0,048	0,65±0,53	<0,001	0,0030±0,0022	0,043±0,047	0,049	2
La	0,053±0,020	0,45±0,42	<0,001	0,0021±0,0018	0,021±0,019	0,034	2
Sb	0,100±0,054	0,040±0,046	<0,001	0,0033±0,0021	0,0014± 0,00049	0,017	1
				0,0045±0,0026	0,0018±0,00055	0,081	2
Cd	0,16±0,12	0,091±0,085	<0,001	<0,01	<0,01	н/разл.	1, 2
Co	0,044±0,030	0,102±0,087	<0,001	0,0013±0,0013	0,0014±0,0008	н/разл.	1
				0,00086±0,00026	0,00096±0,00053		2
Cu	12±9,1	8,8±2,1	<0,001	не определяли в г. Гусь-Хрустальный			
Cr	0,50±0,29	0,53±0,34	н/разл.	0,011±0,012	0,032±0,011	0,007	1
				0,016±0,017	0,030±0,009	0,13	2

* - p – уровень значимости различий; ** - 1 - атмосферный воздух, 2 - воздух помещений

В волосах более 90 % обследованных детей найдены вольфрам и серебро – элементы, характерные для атмосферных выбросов предприятий по переработке цветных металлов, машиностроения и металлообработки, химико-металлургических заводов, расположенных в г. Подольск. У большинства детей из г. Гусь-Хрустальный содержание этих элементов ниже предела определения.

Выводы

1. Разработанная методика проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения свинца в крови в диапазоне концентраций 1 – 20 мкг/дл позволила оптимизировать комплекс аналитических методов для оценки влияния техногенного загрязнения окружающей среды свинцом и другими элементами на микроэлементный состав биостратов человека.
2. Интенсивность сорбции элементов детскими волосами из внешней среды зависит от ионных радиусов элементов. Для обеспечения представительности пробы волос при оценке низкоуровневого техногенного влияния элементов на человека следует использовать детские волосы, отбирать целую прядь, анализировать проксимальный участок пряди одинаковой длины для всех образцов. Отмывать волосы от внешнего загрязнения следует по методике МАГАТЭ с помощью ацетона и деионизованной воды.
3. На территории населенных мест установлен высокий уровень загрязнения почвы свинцом (300 мг/кг и выше) и другими элементами: в г. Гусь-Хрустальный - в районе расположения хрустального завода и на расстоянии до 2 км к югу от него, в г. Подольск - на расстоянии до 2 км к западу от аккумуляторного завода. По санитарно-гигиеническим нормативам загрязнение отдельных участков почвы As и Pb в г. Гусь-Хрустальный и Cu, Pb и Zn в г. Подольск относится к чрезвычайно опасной и опасной категории. В атмосферном воздухе в г. Подольск зафиксировано повышенное содержание свинца в промышленной зоне и превышение ПДК_{сс} меди на всей территории города. Содержание остальных элементов в воздухе обоих городов на 1,5 – 4 порядка ниже ПДК_{сс}.
4. Основными источниками поступления повышенных концентраций элементов из окружающей среды в организм человека являются почвы (пыль) и атмосферный воздух (воздух помещений).
5. Найдена эмпирическая зависимость среднего содержания свинца в крови детей гг. Гусь-Хрустальный и Подольск от среднего содержания свинца в почве района их постоянного проживания ($P = 0,95$). На основе полученных уравнений корреляции уста-

новлено, что границе безопасного уровня свинца в крови детей 5 мкг/дл соответствует содержание свинца в почве 130 мг/кг.

6. Установлено статистически достоверное синхронное различие концентраций элементов, характеризующих промышленную специфику городов, в атмосферном воздухе, воздухе помещений и в детских волосах, в т.ч. на уровне фоновых содержаний. Выявлены более высокие концентрации As, Se, La в г. Гусь-Хрустальный и Sb в г. Подольск.

Основные результаты исследований по теме диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Ляпунов С.М., Серегина И.Ф., Окина О.И., Кислова И.В., Шевченко Е.П., Сорокина Н.М. Аналитический комплекс для определения свинца в объектах окружающей среды и биологических объектах. //Медицина труда и промышленная экология. 1998, № 12, с. 37-43.

2. Ильченко И.Н., Ляпунов С.М., Окина О.И., Горбунов А.В. Ранняя диагностика и оценка риска воздействия малых концентраций токсичных металлов (свинца, кадмия, марганца, меди, мышьяка) на здоровье детей дошкольного возраста. //Экологические системы и приборы. 2006, № 11, с. 32-41.

3. Ильченко И.Н., Вялков А.И., Сырцова Л.Е., Ляпунов С.М., Окина О.И. От разработки и внедрения методик биохимического и нервно-психического тестирования к созданию системы ранней диагностики и профилактики эколого-зависимых изменений здоровья детей, обусловленных воздействием тяжелых металлов. //Гигиена и санитария. 2007, № 6, с. 70-74.

4. Окина О.И., Ляпунов С.М., Горбунов А.В. Использование микроэлементного состава волос в экологических и медицинских исследованиях. //Экология человека. 2009, № 4, с. 45-51.

5. Серегина И.Ф., Ланская С.Ю., Окина О.И., Большов М.А., Ляпунов С.М., Чугунова О.Л., Фоктова А.С. Определение химических элементов в биологических жидкостях и диагностических субстратах детей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. //ЖАХ. 2010, том 65, № 9, с. 986-994.

6. Ляпунов С.М., Серегина И.Ф., Окина О.И., Голубчиков В.В., Кислова И.В., Кистанов А.А., Шевченко Е.П., Сорокина Н.М. Определение свинца в объектах окружающей среды при проведении мониторинга. //В сб. "Геохимические исследования городских агломераций". М.: ИМГРЭ. 1998. с. 132-144.

7. Серегина И.Ф., Окина О.И., Ляпунов С.М., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение свинца в биологических объектах. //Тез. докл. 2-го Всероссийского симпозиума «Проточный химический анализ». 1999, с. 50.

8. Ляпунов С.М., Серегина И.Ф., Окина О.И., Кислова И.В., Шевченко Е.П., Сорокина Н.М., Голубчиков В.В., Кистанов А.А. Определение свинца в объектах окружающей среды и биологических субстратах при проведении мониторинга. //Амбулаторная

токсикология: проблемы, опыт, решения. «Свинец и здоровье детей: диагностика, лечение, профилактика». 1999, с. 101-108.

9. Ляпунов С.М., Серегина И.Ф., Окина О.И., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Вопросы аналитического обеспечения при выявлении и профилактике экологически зависимых изменений здоровья. //Тез.докл. Научно-практической конференции «Актуальные проблемы профилактики неинфекционных заболеваний». 1999, с. 4.

10. Gorbunov A.V., Lyapunov S.M., Frontasyeva M.V., Kistanov A.A., Okina O.I., Ramadan A.V. Heavy and Toxic Metals in Staple Foodstuff and Agriproduct from Contaminated Soils Part B, Food Contaminants and Agricultural Wastes 2003, v. B38, N 2, p. 181-192.

11. Горбунов А.В., Ляпунов С.М., Окина О.И., Фронтасьева М.В., Гундорина С.Ф. Оценка поступления микроэлементов в организм человека с продуктами питания в центральных регионах России. /Препринт ОИЯИ D14-2004-89, Дубна.

12. Ильченко И.П., Ляпунов С.М., Матвеева С.В., Деев А.Д., Окина О.И., Горобец П.Ю. Методы диагностики экологически зависимых отклонений в нервно-психическом развитии детей. /Пособие для врачей. 2004, 50 с.

13. Gorbunov A.V., Lyapunov S.M., Frontasyeva M.V., Okina O.I. Distribution of some xenobiotics in biosubstrates of workers occupied in the production of mineral nitrogenous phosphate fertilizers Preprint of JINR, D14-2005-XX, Dubna, 2005.

14. Okina O.I. Distribution of microelements on hair lock length. /Тез.докл. IAEA TC Workshop "Investigation of Health Effects on Children from the Consumption of Foods Grown in Industrially Contaminated Areas", JINR, Dubna, November 14–17 2005. 2005, с.2.

15. Ilchenko I., Lyapunov S., Gorbunov A., Okina O., Gorobech P. The relationship between lead exposure and neurodevelopment of children living in Russian towns with industrial sources of lead emission. /Тез.докл. International Conference on Environmental Epidemiology & Exposure, Paris, September 2-6 2006. 2006, p. 415.

16. Горбунов А.В., Ляпунов С.М., Окина О.И., Фронтасьева М.В., Гундорина С.Ф. Оценка поступления микроэлементов в организм человека с продуктами питания в центральных регионах России. Экологическая химия, 2006, т. 15. вып. 1. с. 47-59.

17. Окина О.И., Ляпунов С.М., Горбунов А.В., Ильченко И.Н. Использование биосубстратов при оценке антропогенного воздействия элементов-токсикантов на здоровье человека. //Актуальные проблемы экологии и природопользования: Сб. науч. тр. Вып. 11. М.: РУДН., 2009. с.75 – 77.

18. Серегина И.Ф., Ланская С.Ю., Большов М.А., Окина О.И., Ляпунов С.М., Фоктова А.С. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для определения элементов в биологических субстратах детей при проведении диагностических исследований и оценке риска. //Тез.докл. 3-й Всероссийской конференции с межд. участием «Аналитика России», Краснодар, 27 сент.-3 окт. 2009. Краснодар: КубГУ. 2009, с. 261.

19. Окина О.И., Ляпунов С.М., Горбунов А.В., Ильченко И.Н. Микроэлементный состав биосубстратов человека в экологических исследованиях.// Актуальные проблемы экологии и природопользования: Сб. науч. тр. Вып. 13. М.: РУДН., 2011, ч. 1. с. 25-31.

Заказ № 89-р/11/2011 Подписано в печать 17.11.2011 Тираж 100 экз. Усл. п.л. 0.8



ООО “Цифровичок”, тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

