АНТРОПОГЕННОЕ РТУТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ГОРОДСКОГО ГРУНТА

А.М.Малов, М.Л.Александрова

ФГУН «Институт токсикологии» ФМБА России,

Санкт-Петербург, malexmish@rambler.ru

РЕЗЮМЕ

Для оценки наличия ртути в окружающей среде Санкт-Петербурга использованы два методических подхода. В первом случае использовано прямое определение содержания ртути в верхнем почвенном слое грунта, которое показало среднее значение содержания ртути равным 0.182±0.105 мг/кг. Во втором случае использован метод косвенной оценки содержания ртути в верхнем почвенном слое грунта – по содержанию ртути в плодовых телах высших грибов. При этом получено значение 0.350±0.328 мг/кг. Таким образом, показано, что оба метода могут быть использованы для оценки загрязненности окружающей среды ртутью; в зависимости от задачи может быть использован тот или другой методический подход.

Ключевые слова: Ртуть, грунт, распределение ртути по горизонтам, вторичная контаминация

Mercury contamination anthropogenic city ground

A.M. Malov, M.L. Alexandrova

FSIS Institute of Toxicology FMBA Russia

SUMMARY

Two approaches were used for the estimation of the presence of mercury in the environment of St.Pb. The first one involves a direct measurement of the mercury content in the soil samples. The average mercury content in the top layer of soil 0.0-0.2 m, show 0.182±0.105 mg/kg, in the second case a method of indirect evaluation of mercury contamination was applied such as measurement of mercury level in mushrooms. The mercury content in mushrooms has an average value of 0.350±0.328 mg/kg. Thus two different methods shows that both of the above

methods could be used for measurements of mercury contamination but each can reflect a situation from a different perspective.

***Key words**:* Mercury, distribution of mercury on horizons, secondary contamination

ВВЕДЕНИЕ

Ртуть как токсический компонент окружающей среды остается объектом пристального внимания специалистов различного профиля. Доказательством этого внимания служит значительное количество публикаций и научных мероприятий на эту тему [1, 2, 3]. Обнаружение новых аспектов механизма токсического действия ртути на организм усиливает интерес к этой проблеме [4, 5, 6]. Исследования прежних времен были посвящены в основном острым отравлениям ртутью, т.е. поступлению в организм значительных количеств ртути за относительно непродолжительное время.

Современный уровень исследований в этой области сосредотачивается на длительном, хроническом воздействии на организм относительно невысоких доз ртути – меркуриализме [7]. Источниками такого воздействия в основном оказываются окружающая среда и продукты питания, как ее производные. В связи с этим естественным образом у исследователей возникает интерес к содержанию ртути в окружающей среде и к контролю этого показателя.

Ртуть, в том числе в составе соединений, относят к высоко токсичным соединениям, в России это вещество принадлежит к первому, высшему классу опасности [8]. Ее без преувеличения называют одним из приоритетных неорганических экотоксикантов нашего времени. Высокая токсичность большинства соединений, широкий спектр патологических проявлений: неврологические, психические и иммунные нарушения, пневмонии, бронхиты, нарушения сперматогенеза, ультраструктурные изменения, дегенерация клубочковых канальцев, наличие отдаленных последствий, достаточно широкая распространенность ртути и ее соединений, летучесть металлической ртути и некоторых ее органических соединений, относительная химическая лабильность делают ртуть опасным спутником жизни.

Мониторинг содержания ртути в окружающей среде особенно важен для России со слабым контролем использования ртути и отсутствием эффективной системы утилизации ртутных отходов. Ртуть продолжают масштабно использовать в химическом производстве, в электротехнической промышленности, в военном деле, до недавнего

времени ртутные соединения использовались в сельскохозяйственном производстве при обработке посевного зерна и т.д. Значительный урон состоянию экологии нанесли хищения ртути с производств с целью наживы в 90-е годы, когда десятки, а возможно и более, килограмм ртути оказались бесконтрольными в среде обитания человека. Ртуть является абсолютно устойчивым экотоксикантом, она навсегда остается окружающей среде [9].

Особенно остро проблема загрязнения окружающей среды ртутью стоит в крупных промышленных центрах с развитой транспортной сетью. Примером такого города служит Санкт-Петербург – более 4.5 млн. постоянных жителей, площадь 1439 км^2 [10]. В Санкт-Петербурге развиты практически все виды промышленных производств, в городе сосредоточены экспериментальные установки научно-исследовательских организаций, этот город является крупнейшим транспортным узлом страны.

Данные о системном исследовании загрязнения городской среды Санкт-Петербурга ртутью или отсутствуют, или они являются недоступными для пользователей. Одной из немногих, безусловно, очень ценных и достаточно обстоятельных работ последнего времени, посвященных обсуждаемой проблеме является исследование Я.А. Пуминова с соавт. [11] Эти авторы находят городскую территорию Санкт-Петербурга очень загрязненной и сопоставляя этот факт с носительством ртути у горожан, делают серьезные выводы санитарно-гигиенического характера [11]. С нашей точки зрения определенным недостатком этого исследования является незначительная глубина исследованного горизонта грунта, только 0.0 – 0.1 м; даже «живой», почвенный, наиболее активный горизонт, слой простирается глубже.

Это исследование Я.А. Пуминова с соавт. [11] не дает представления о распределении ртути по глубине, по горизонтам, о ее содержании в более глубоких слоях. Поэтому первой задачей нашей работы было произвести послойный анализ грунта в некоторых, активно осваиваемых территориях Санкт-Петербурга.

Грибы не способны синтезировать питательные вещества из неорганических материалов, поэтому они поглощают необходимые продукты непосредственно из субстрата через плазматические мембраны. Высшие грибы являются гетеротрофными организмами с сапрофитным типом питания. Химический состав плодовых тел грибов, как организмов сапрофитов, зависит от состава субстрата, на котором они произрастают,

т.е. состава почвенного слоя земли и наличия в нем ртути. Таким образом, грибы могут служить индикатором ртутного загрязнения почвы [12].

Точечный отбор проб не дает полного представления о контаминации ртутью поверхностного, наиболее «живого» слоя грунта – почвы. Опосредованное через мицелий гриба, обнаруживаемого практически на любой почве, исследование содержания ртути дает более интегрированное, усредненное и более верное представление о содержании ртути на значительной площади расположения мицелия соответствующего субстрата произрастания.

Таким образом, второй целью нашего исследования было определение содержания ртути в плодовых телах грибов произраставших в центре г. Санкт-Петербурга, на окраинах города и в его пригородах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Всего было проанализировано 145 образцов грунта, полученных из 108 точек различных районов Санкт-Петербурга, его пригородов и некоторых других регионов России. Большая часть приведенных данных относится к горизонту 0.0 – 1.0 м, в некоторых случаях были обследованы несколько горизонтов, начиная с верхнего - 0.0 – 0.2 м и иногда до отметки более 11 м.

Грибы были собраны на газонах, в скверах и парках в различных частях города. Из исследования были исключены грибы ксилофиты, т.е. грибы, произраставшие на древесине, например, грибы из сем. *Polyporaceae* .

В основу метода определения ртути были положены известные методические подходы и разработки анализа и пробоподготовки, принятые (стандартизованные) в России [6, 13, 14, 15]. На конечном этапе, непосредственно содержание общей (total) ртути в пробе производили методом холодного пара на анализаторе «Юлия-2». В качестве стандартов были использованы ГСО РР. Здесь и далее в работе, если это не оговорено особо, под термином «ртуть» следует понимать как атомарную металлическую ртуть, так и ее неорганические и органические соединения. Значительная часть работы выполнена в рамках деятельности Испытательной лаборатории «Аналэкт» во ФГУН Институт токсикологии ФМБА России, аттестат аккредитации РОСС RU 0001.514726.

В работе приведены ранее частично опубликованные данные о содержании ртути в крови женщин детородного возраста [16].

Обработка результатов выполнена с помощью программы BIOSTAT [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диапазон колебаний содержания ртути в грибах простирался от 1.29 мг/кг до 0.010 мг/кг. Диапазоны содержания ртути в грибах, произраставших в центральной и промышленной части города (I), соответствующий показатель для периферии города, жилых кварталов (II), а также для пригородных территорий и области (III) представлены в таблице 1, среднее значение 0.350±0.328 мг/кг (от 0.010 мг/кг до 1.29 мг/кг).

Мы имели возможность сравнить содержание ртути в крови двух сопоставимых популяционных групп населения, проживающих в центральной части СПб и пригороде [16]. Это были женщины (18 – 40 лет) из Центрального района г. Санкт-Петербурга, имевшие в крови 1.25 мкг/дм3 ртути, и женщины из пригорода, у которых в крови было в среднем 0.36 мкг/дм3 ртути (табл. 2). В первом столбце таблицы 1 приведены данные измерения содержания ртути в верхнем слое грунта – 0.0 – 1.0 м. Средние значения этого показателя резко и достоверно ($P<0.05$) отличаются друг от друга в зависимости от территории. Самое высокое содержание в центральной и индустриальной части города (I), меньше всего ртути на пригородной территории (III).

Таблица 1

Содержание ртути в почве, грибах и крови жителей различных районов г. Санкт-Петербурга

Район города	Содержание ртути в горизонте 0.0 – 1.0 м	Содержание ртути в грибах	Содержание ртути в крови жителей двух сопоставимых популяционных групп соответствующих районов
	мг/кг	мг/кг	мкг/дм^3
I	0.272±0.127 (n=14)	0.550 – 1.29	1.25±0.33 (n=47)
II	0.073±0.034 (n=14)	0.130 – 0.420	
III	0.039±0.026 (n=11)	0.011 – 0.050	0.36±0.10 (n = 29)
Примечание: I – центральная индустриальная часть, II – периферическая часть, III – пригородная зона			

Важно отметить, что в центральной части города нами обнаружен грунт с исключительно высоким содержанием ртути – 1.5 мг/кг. Усредненное содержание ртути во всех исследованных районов города для горизонта 0.0 – 0.2 м составило

0.182 ± 0.105 мг/кг (n=51), (диапазон от 0.018 мг/кг – до 0.541 мг/кг). Для сопоставления мы располагаем данными исключительно низкого содержания ртути (0.001 мг/кг) на некоторых территориях южной России – г. Кропоткин. Данные по непосредственному определению ртути в различных слоях грунта территории Санкт-Петербурга носили пестрый характер и не поддавались систематизации (табл. 2).

Таблица 2

Содержание ртути в пробах грунта разных горизонтов
из различных районов города (мг/кг)

Горизонт (м)	№№ образцов									
	1	41	66	67	90	91	92	93	96	97
0.0 – 0.2		0.047	0.110						0.323	0.082
0.2 – 1.0	0.180	0.010	0.122	0.010	0.045	0.034	0.016	0.026	0.256	0.147
1.0 – 2.0	0.152	0.010	0.147	0.005	0.120	0.374	0.231	0.054	0.176	0.167
2.0 – 3.0	0.160	0.026		0.007	0.040	0.016				0.106
3.0 – 4.0	0.180	0.026		0.005						0.122
4.0 – 5.0	0.191	0.064								
5.0 – 5.5		0.064								

Мы полагали, что загрязнение грунта должно происходить путем проникновения ртути из верхнего, наиболее загрязненного по нашим представлениям горизонта в нижние горизонты и в связи с этим градиент ртутного загрязнения должен быть отрицательным, т.е. содержание ртути должно уменьшаться в более глубоких слоях грунта. Действительно, такие примеры были – образец № 96. В то же время встречались случаи положительного градиента, т.е. увеличения содержания ртути на глубине – образец № 66. В целом мы имели достаточно пеструю картину распределения ртути по горизонтам. Пожалуй, наиболее устойчивой особенностью распределения ртути по горизонтам грунта было значительное, близкое к максимальному значение содержания ртути на горизонте 1.0 – 2.0 м.

Еще менее однородная картины распределения ртути по горизонтам наблюдается в одном из районов предполагаемой массовой застройки – 0.106 км^2 и населением 50 – 60 тыс. человек. Данные отличаются широким диапазоном полученных значений

содержания ртути – от 0.48 до 0.001 мг/кг (табл. 3). Лишь на глубине около 7.5 метров и более находится грунт с относительно невысоким содержанием ртути в нем. Более верхние слои могут содержать достаточно высокие концентрации ртути, значительно превышающие средние по региону – 0.030 мг/кг. Наиболее загрязненным оказывается слой грунта на глубине от 2.5 м до 4.5 м. Наблюдается пестрая картина распределения ртути по горизонтам, что, по-видимому, можно объяснить происхождением этой ртути – это район бывшей городской свалки, куда продолжительное время возили разного рода городские отходы, а также тем, что производились попытки рекультивации этого участка – засыпка чистым грунтом (песком).

Таблица 3

Содержание ртути в пробах грунта разных горизонтов одного из районов планируемой массовой жилищной застройки (мг/кг)

Горизонт (м)	№№ образцов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5 - 1.0						0.48				
1.5 - 2.5		0.12		0.020	0.01	0.37	0.029	0.026	0.080	0.017
2.5 -3.5	0.22									
3.5 - 4.5			0.42			0.033				
5.0 - 6.5		0.059			0.081			0.17	0.019	
6.5 - 7.5	0.034	0.32		0.28			0.089		0.001	
7.5 - 8.5		0.058								0.045
8.5 - 9.5	0.059		0.026		0.018		0.013	0.013		
9.5 10.5				0.047						
10.5 - 11.5		0.024								
11.5 - 12.0	0.009		0.11							0.008

Приведенные нами данные ни в коей мере не претендуют на исчерпывающее и систематизированное изложение предмета исследования – в частности ртутного загрязнения грунтов Санкт-Петербурга, что потребовало бы несоизмеримо больших материальных и временных затрат по сравнению с теми, что имелись в распоряжении авторов настоящей работы. Не менее важным обстоятельством мы считаем отсутствие методологии подобного рода исследований. Исправлению этого положения, полагаем, в какой-то мере могут помочь представленные нами материалы.

Территория СПб и его окрестностей не является природным источником ртути, поэтому предположение о ее естественном происхождении было бы необоснованным. Практически вся обнаруженная ртуть, по-видимому, появилась в результате деятельности

человека. Анализ мест отбора проб показал, что это, чаще всего известные места прошлых производств или захоронений отходов и в еще большей мере – отходов производства, в которых содержались значительные количества ртути.

Пестрота картины распределения ртути по горизонтам, по-видимому, обусловлена перемещением грунтов, содержащих токсикант, в процессе хозяйственной деятельности человека, и в гораздо меньшей степени объясняется естественными процессами диффузии и миграции ртути в толще грунта. Значительные отличия по содержанию ртути по горизонтам в определенной точке отбора проб свидетельствуют о слабой способности ртути мигрировать между слоями и об исходно высокой загрязненности этих слоев в результате разного рода антропогенной деятельности за более чем 300–летнюю историю города. Например, трудно представить какие значительные количества ртути были использованы в городе при золочении крыш соборов и статуй методом горячего амальгамирования в XVIII в. Известно, что огромная крыша Исаакиевского собора была покрыта золотом именно таким образом. Немало из обследованных точек в прошлые времена служили местами вывоза производственных отходов, в том числе ртутьсодержащих. Это подтверждает концепцию глобализации ртутного загрязнения, рассеяния этого элемента со временем в окружающей среде [18, 19]. Ртуть попавшая в окружающую среду практически навсегда остается там. Обследованные нами места никогда не были источниками естественного залегания (скопления) ртутных минералов. Ртуть обнаруживаемая в СПб, за исключением принесенной осадками, антропогенного происхождения.

Сопоставление данных непосредственного измерения ртути в верхнем слое грунта 0.0 – 1.0 м. и в грибах (табл. 1) демонстрирует неплохое качественное соответствие данных по зонам.

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

– Прямой и не прямой методы, использованные для оценки ртутного загрязнения грунта, дают сопоставимые результаты; наибольшая загрязненность ртутью наблюдается на глубине от 1.0 до 4.0 метров.

– наиболее загрязненные ртутью горизонты расположены на глубине – 1.0 – 4.0 м, могут являться причиной ее вторичного попадания в окружающую среду при

проведении землеустроительных работах (рытье траншей, котлованов и т.д.).

– расконсервация ртутных захоронений, особенно в местах массовой жилищной застройки, будет приводить к ухудшению экологической обстановки в городе и ухудшению качества жизни населения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ICSS, Management and Remediation of Contaminated Sites, International Centre for Soil and Contaminated Sites, ICSS at German Federal Environmental Agency, P.O.B. 33 00 22, 14191, Berlin, Germany, Home page: http://icss-uba.de, 2004.

2. “Report to New England Governors and Eastern Canadian Premiers on the Mercury Project”, Conference of the New England Governors and Eastern Canadian Premiers, August 2002.

3. Таукин П.Б. Осторожно - ртуть! СПб., Издательский дом «Щит экологии».- 2004. 48 с.

4. Cebulska-Wasilewska, A., A., Panek, Z. Żabiński, P. Moszczyński and W.W. Au, “Occupational Exposure to Mercury Vapour on Genotoxicity and DNA Repair”, Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. – 2005. - Vol. 586, No. 2., pp. 102-114.

5. Малов А.М., Карпова Л.С., Петров А.Н., Семенов Е.В. – Содержание ртути в крови женщин с различными сроками беременности г. Санкт-Петербурга. – Токсикологический вестник. 2001, № 5, с. 5 – 11.

6. Mirta Milić, Ružica Rozgaj, Davor Želježić and Vilena Kašuba, Mercury Chloride Genotoxicity in Human Lymphocyte Culture Assessed by the Alkaline Comet Assay, Toxicology Letters, - 2006. Vol. 164, p. S195.

7. Энциклопедия медицинских терминов. Под ред. Петровского Б.В.- 1983., Советская энциклопедия . – 1983.- Т 2. с. 168.

8. Минздрав России. Гигиенические нормативы. М., ГН 2.1.6.686, 689, 690, 695, 696-98.

9. Adam D., What is red mercury? Guardian, UK, 30 September 2004.

10. Официальный портал Правительства города. Дом. стр. http://www.gov.spb.ru

11. Пуминов Я.А., Решетов А.А., Машьянов Н.Р. Особенности накопления ртути на территории Санкт-Петербурга Сб. статей. Ртуть. Комплексная система безопасности, СПб, -1999 – с. 47 – 49.

12. Malov A.M., A.N. Petrov, and E.V. Semenov, “Mushrooms as Indicators of Mercury Pollution”, The Complete Works of International Ecologic Forum, St.-Petersburg, p. 626, 2003.

13. ГОСТ 26927-86 «Сырье и продукты пищевые. Методы определения ртути».

14. М.У. 2.1.7.730-99. Методические указания. Гигиеническое оределение солей металлов в селитебных зонах. М. МЗ России. - 1999. 24 с.

15. МУК 4.1.1470-03 «Атомно-абсорбционное определение массовой концентрации ртути в биоматериалах при гигиенических исследованиях» - в Сборнике методических указаний - 4.1. Методы контроля. Химические факторы – Атомно-абсорбционное определение ртути в объектах окружающей среды и биологических материалах. М.: Минздрав России, 2003.

16. Гайдуков С.Н., Малов А.М., Зграблев И.И. Ртуть как перинатальный фактор риска (Данные сравнительного исследования). // Сб. материалов I Междисциплинарной Конференции по акушерству, перинатологии и неонатологии. «Здоровая женщина – здоровый новорожденный». СПб., - 3 – 4 ноября 2006 - с. 30 – 33.

17. Stanton A. Glantz, McGraw-Hill. Primer of Biostatistics. Fourth edition, Inc., New York, 1997. pages: xvi+473+computer program.

18. Agency for Toxic Substances & Disease Registry, Department of Health and Human Services. Toxicological Profile for Mercury. http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.html, -1999. - 485 p.

19. AMAP/ACAP, Mercury – A Priority Pollutant, Arctic Monitoring and Assessment Program (AMAP) and Arctic Council Action Plan to Eliminate Pollution of the Arctic (ACAP), Jan. - 2005. Home page: www.mst.xx.

20.