

Методические АСПЕКТЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ снегового покрова В СВЯЗИ С ИХ ВЛИЯНИЕМ НА КАЧЕСТВО **ПРИРОДНЫХ ВОД**

Часть 2: экспериментальные исследования

На основе предложенного авторами алгоритма изучения загрязнения снежного покрова впервые проведена оценка биологической активности органических соединений, обнаруженных в снежном покрове. Анализ полученных результатов позволил дополнить разработанный алгоритм, а также предложить меры по снижению дальнейших воздействий загрязненного снежного покрова на водные объекты.

Материалы и методы исследования

Одним из определяющих индикаторов загрязненности окружающей среды на территориях, где существуют сезоны с отрицательными температурами воздуха, является снежный покров, который из атмосферы накапливает в себе различные загрязнения. Среди приоритетных загрязнителей снега нередко встречаются токсичные, в том числе особо опасные и стойкие. Хотя атмосфера вносит большой вклад в загрязнение поверхностных вод, исследования, изучающие влияние загрязнения снежного покрова на природные воды, проводятся достаточно редко: такие анализы традиционно используются в качестве индикаторов загрязнения атмосферного воздуха.

По результатам аналитического обзора, представленного в первой части нашей работы [1], была сформирована технология анализа загрязненности снежного покрова (см. [1] *рис. 2*). Полная технология включает анализ и выбор территории исследования, оптимальной методики пробоотбора и анализ проб снега с установлением структуры органических соединений, их названия, включая синонимические, а также определение их биологической активности (БА) (*рис. 1*).

Г.М. Баренбойм *,
доктор физико-математических наук,
профессор, главный научный сотрудник
Института водных проблем РАН

М.А. Чиганова,
аспирант Института водных проблем РАН

О.П. Авандеева,
аспирант кафедры экологии и управления водными ресурсами экологического факультета Российского университета дружбы народов



На основе такой технологической последовательности был проведен ряд исследований, имеющих методический характер, на р. Москве, на Истринском и Иваньковском водохранилищах.

Для каждого водного объекта точки отбора проб брались парные – каждой точке отбора снега на акватории соответствовала точка отбора в ближней береговой зоне (расстояние от акваториальной до береговой точки – 150-250 м.).

Отбор снеговых проб производился оригинальным поршневым снегоотборником из нейтрального материала, сконструированным и изготовленным специально для данной работы (*рис. 2*).

* Адрес для корреспонденции: gbarenboim@gmail.com

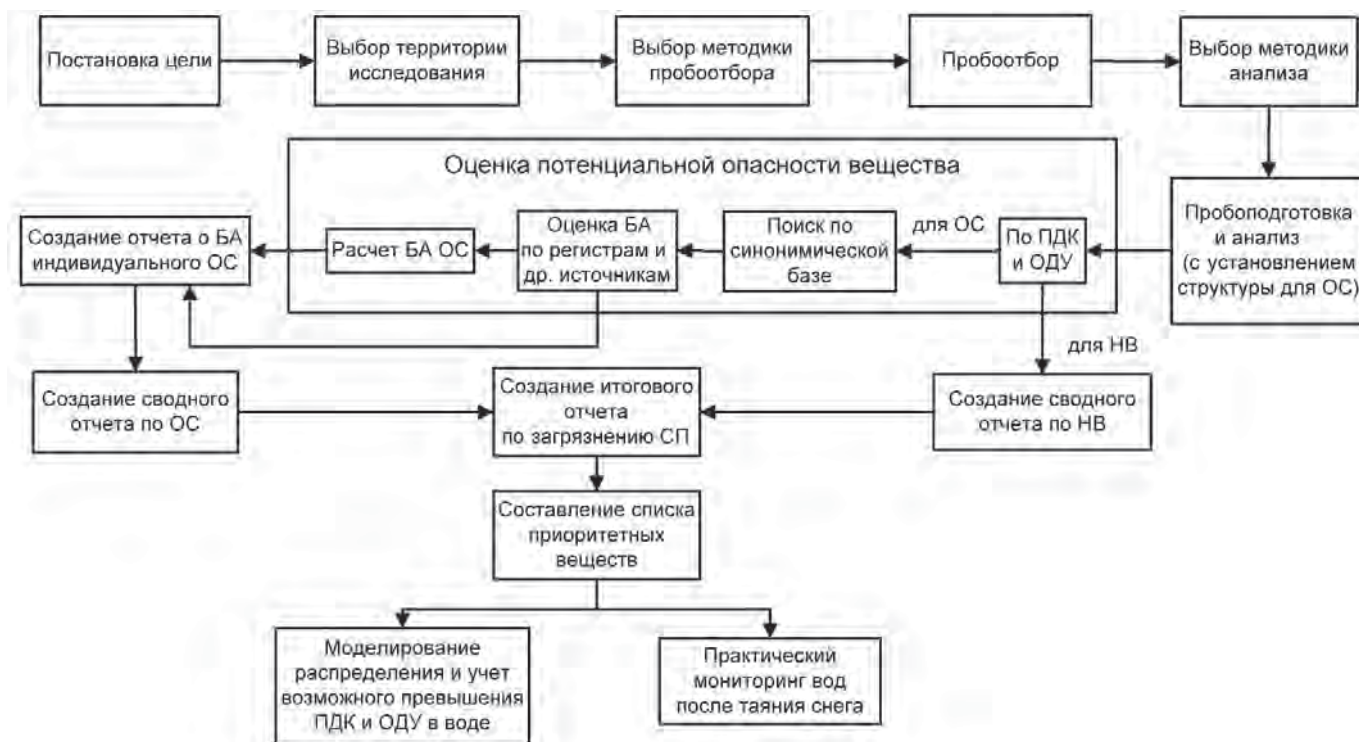


Рис. 1. Алгоритм проведения исследования снежного покрова.

Сокращения: ОС – органические соединения, НВ – неорганические вещества, ПДК – предельно допустимая концентрация химического вещества в воде, ОДУ – ориентировочно допустимый уровень химического вещества в воде, БА – биологическая активность, СП – снежный покров

Хотя масса снега не определялась, следует заметить, что эта процедура должна быть обязательной в связи с различной плотностью снежного покрова, но не принципиальна для отработки методических аспектов работы. Для этих целей достаточны определение объема снега и допущение о равномерности его плотности по всему объему. Фактически результаты измерений относились к массе талой воды.

После таяния снега и измерения объема образовавшейся воды ее разливали в пластиковые (для определения содержания неорганических веществ) и в стеклянные (для определения содержания органических веществ) емкости, которые направляли в специализированные лаборатории (Аналитический сертификационный испытательный центр ВИМС, Аналитический центр контроля качества воды ЗАО «РОСА» и Центр научно-технического сотрудничества «ХимБиоБезопасность»). Использовались следующие виды анализа: масс-спектральный с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой, хромато-масс-спектрометрия с использованием газового хроматографа с масс-селективным детектором и ВЭЖХ.

Помимо общего определения содержания различных веществ в снеговых пробах проводилось сравнение этого содержания как между береговыми и акваториальными пробами, так и сравнение внутри этих типов.

Кроме того, для органических веществ нами был разработан определенный алгоритм определения их токсичности и/или БА, представленный на рис. 3.

Первый поиск осуществляется по национальным нормативным документам, после чего, в случае отсутствия ПДК для конкретного вещества, происходит поиск по зарубежным нормативным документам.



Рис. 2. Отбор снеговой пробы на территории водного объекта.

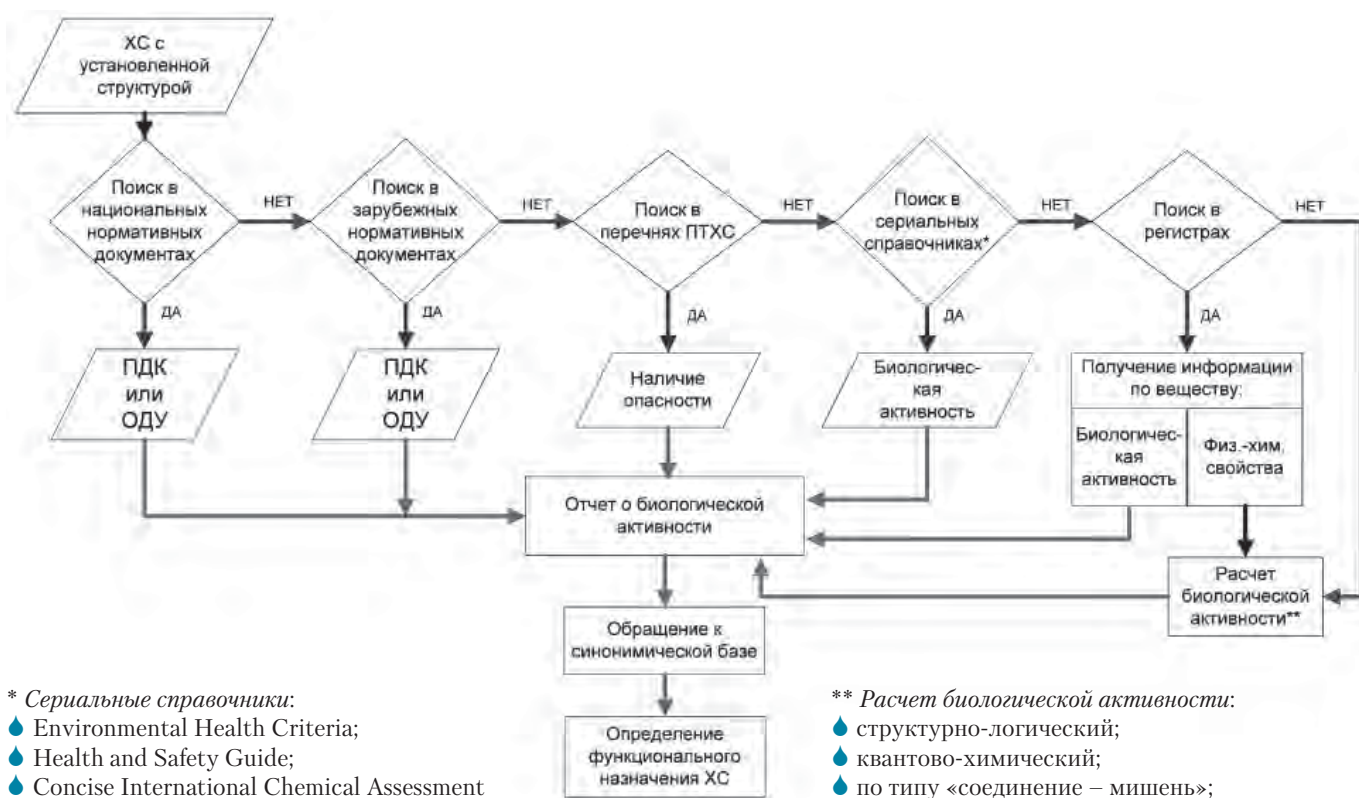


Рис. 3. Алгоритм определения биологической активности химических соединений.

Сокращения: ХС – химические соединения, ПТХС – приоритетные токсические химические соединения, ПДК – предельно допустимая концентрация химического вещества в воде, ОДУ – ориентировочно допустимый уровень химического вещества в воде.

Согласно представленной на рис. 3 последовательности дальнейший «проход» осуществляется по спискам-перечням приоритетных загрязнителей (используются списки, разработанные в ЕС и США), по серийным справочникам, которые публикует ВОЗ в рамках Международной программы химической безопасности и других международных организаций и по международным и национальным регистрам, где, в частности, представлены сведения о БА химических соединений.

После проведения поиска по регистрам определяется необходимость проведения расчета БА в программе PASS, основанной на применении большой определяющей выборки и дескрипторного анализа. Кроме того, возможен поиск по синонимической базе данных ChemIDplus, в которой указываются названия веществ разного функционального назначения, приводятся физико-химические, токсикологические свойства. После завершения расчета формируется

отчет о БА соединения, в котором особо выделяются его опасные свойства.

В связи с тем, что для обнаруженных в данной работе органических соединений отсутствуют значения ПДК любого типа, то для всех этих соединений определялась их БА как путем соответствующего поиска в регистрах химических веществ и других информационных материалах, так и путем расчета БА по программе PASS.

Результаты и их обсуждение

Загрязнение снега неорганическими веществами

Было обнаружено около 40 химических элементов, в том числе таких, как барий, бериллий, бор, висмут, кадмий, свинец, стронций, сурьма, обнаружены представители практически всех элементов редкоземельной группы, а также радионуклиды – торий и уран.

При сравнении концентраций веществ отдельно для акваториальных и для береговых постов было выявлено, что для р. Москвы по элементам барий, кадмий, стронций, рубидий, никель, железо, марганец, кальций, кремний, алюминий, магний есть незначительное превышение в их содержании на акваториальных постах по сравнению с аналогичными показателями на береговых постах. Одновременно на береговых постах по сравнению с аквато-

риальными наблюдается превышение по урану (5), кобальту (8,9), иттербию (9,2), иттрию (11,3), неодиму (12,1), празеодиму (13,5), церию (13,6), гольмию (14,3), гадолинию (14,3), эрбию (15,6), диспрозию (15,9), максимальное у европия (16,4) и самария (16,5). Лишь по молибдену и висмуту отмечено превышение содержания элементов на акваториальном посту (примерно в 4 раза) по сравнению с береговым.

На Ивановском водохранилище концентрации одних и тех же химических элементов также различались в зависимости от места отбора проб. Так, у г. Дубна отмечено небольшое превышение концентрации веществ в береговых пробах по отношению к акваториальным: максимальны значения превышений для неодима (4) и празеодима (4,6). В г. Конаково небольшое превышение содержания веществ на акваториальном посту отмечено для иттрия, кальция, магния, марганца, железа, цинка, кадмия, бария, церия, празеодима, неодима, максимально для натрия (6). Небольшое превышение содержания веществ на береговом посту отмечено лишь для свинца (1,33); у д. Плоски выявлено небольшое превышение содержания натрия и свинца на акваториальном посту. Для магния, алюминия, бария, церия, празеодима, неодима, гадолиния отмечено превышение содержания на акваториальном посту по отношению к береговому, максимально для марганца (4,55) и рубидия (9,58).

Таким образом, сравнение содержания химических элементов в парных пробах (берего-

вой пост – акваториальный пост) показало, что концентрация элементов в снежном покрове зависит от места отбора пробы. В частности, береговой сток при таянии снега будет вносить вклад в загрязнение водных объектов определенными химическими элементами больший, чем растаявший снежный покров на самом водном объекте в пересчете на одинаковый вес (объем) снега.

Сравнительный анализ содержания неорганических веществ на береговых и акваториальных постах (внутри каждого типа постов) показал, что концентрация веществ в пробах, взятых с одного водного объекта, но на различных точках отбора, различна. Это свидетельствует, в частности, о неравномерности осаждения загрязнений, по крайней мере, неорганических из атмосферы, что не позволяет усреднять концентрации веществ между береговыми и акваториальными постами и усреднять концентрацию каждого из химических элементов для всего Истринского или Ивановского водохранилищ. Это также показывает, что отбор снеговых проб при оценке загрязнения снега должен производиться по достаточно густой сетке, т. е. с большим числом контрольных постов. Статистические принципы формирования такой сетки в данном изложении не рассматриваются.

Был проведен ориентировочный расчет суммарного количества каждого из загрязняющих снег веществ применительно ко всей площади акватории водного объекта. Эти расчеты весьма условны. Они исходят из следующего:



1) загрязняющее вещество равномерно распределено по всему объему снежного покрова,

2) средняя величина содержания вещества, определенная по 1-3 пробам, характерна для всего снежного покрова данного водного объекта,

3) толщина снежного покрова и плотность снега одинаковы для всего водного объекта.

Если принять эти условия и учесть площадь акватории, то общее количество каждого из веществ во всем снежном покрове данного водного объекта представляются весьма значительными. Например, во всем объеме снега на Истринском водохранилище при названных выше условиях и при условной средней толщине снега в 50 см содержание алюминия – 190 т, цинка – 170 т, бария – 32 т, свинца – 12 т.

Еще раз подчеркнем всю условность и даже малую правомерность такого расчета, но он полезен для демонстрации того факта, что снег накапливает значительные количества токсичных веществ. При этом возможны как «ударные» концентрации таких веществ в воде в зоне таяния снега, так и малое их влияние на качество вод после смешивания со всей массой вод водохранилища.

Загрязнение снега органическими веществами

В общей сложности было обнаружено 31 органическое вещество, среди которых бис (2-этилгексил) фталат, гексадекановая кислота, глицерин, глицин, D-глюкоза, D-глюкопираноза, глюцитол, деканаль, дигидро-

Ключевые слова:

снежный покров,
загрязнение
снежного покрова,
расчет биологической
активности
органических
ксенобиотиков

абиетиковая кислота, диэтиленгликоль, докозановая кислота, 13-докозенамид, изопимариновая кислота, капролактан, ксилитол, левоглюкозан, D-маннопираноза, мочевины, октадекановая кислота, 3-окси бутановая кислота, 9,12-октадекадиеновая кислота, 9-октадеценамид, олеиновая кислота, 5-оксо-L-пролин, рибитол, сорбопираноза, тетрадекан, тетрадекановая кислота, углеводороды нефти, эйкозановая кислота, эритритол.

Сравнительный анализ содержания органических веществ между акваториальными и береговыми постами (внутри одного водного объекта), а также акваториальными постами одного водохранилища говорит о неравномерности распределения загрязнений между берегом и акваторией и по площади снежного покрова самих водных объектов.

Оценка биологической активности обнаруженных органических веществ

Для всех названных органических соединений в отечественной и аналогичной доступной нам зарубежной нормативной документации не представлены ПДК и, следовательно, сложно говорить об их токсикологической опасности без дополнительных расчетов и поисков. Поэтому вначале все обнаруженные органические соединения были виртуально проведены через последовательность информационных массивов, представленную на *рис. 3*. При проведении веществ через регистры свойств химических соединений рассматривались опасность или безопасность этого соединения. Частично результаты представлены в *табл. 1*.



Таблица 1

Некоторые органические вещества, обнаруженные в снежном покрове исследованных водных объектов и их биологическая активность по данным регистров

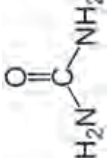






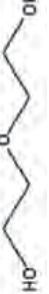
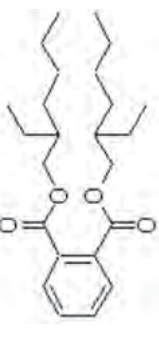
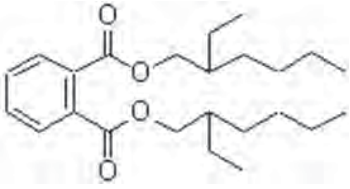
№ п/п	Вещество (№ CAS)	Химическая структура	Место обнаружения (водный объект)	Название регистра	Биологическая активность
1	Мочевина (57-13-6)		р. Москва, Истринское вдхр.	Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) – http://www.chemexper.com/	Сильный раздражитель кожного покрова и глаз, может быть причиной желудочно-кишечного расстройства, нарушения сердечной деятельности
2	Олеиновая кислота (112-80-1)		р. Москва	Тот же	Сильный раздражитель кожного покрова и глаз, респираторный раздражитель с сильным кашлем и затруднением дыхания
3	Гексадекановая кислота (57-10-3)		Истринское вдхр.	Тот же	Та же
4	9,12-октадекадиеновая кислота (60-33-3)		Истринское вдхр., Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
5	Тетрадекановая кислота (544-63-8)		Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
6	Октадекановая кислота (7-11-4)		р. Москва	Тот же	Та же
7	Тетрадекан (629-59-4)		Истринское вдхр., Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
8	Диэтиленгликоль (111-46-6)		Истринское вдхр., Ивановское вдхр.	Тот же	Та же
9	Бис (2-этилгексил) фталат (8033-53-2)		Истринское вдхр.	Бельгийская поисковая система карт химической безопасности (ChemExper) – http://www.chemexper.com/ International Agency for Research on Cancer (IARC) – Summaries & Evaluations – http://www.inchem.org/pages/iarc.html	Высокоокислительное соединение и канцероген для животных и возможный канцероген для человека, снижает рождаемость, причиняет вред плоду в процессе эмбрионального развития

Таблица 2

Пример расчетной оценки биологической активности вещества, обнаруженного в снежном покрове (расчет по программе PASS, расчет ограничен 10-ю наиболее вероятными видами активности)

Бис (2-этилгексил) фталат (CAS номер: 117-81-7) – Di(2-ethylhexyl) phthalate	
	
Activity Prediction	
28 Substructure descriptors; 0 new.	
Toxic	
Embryotoxic	
Teratogen	
Carcinogenic	
Skin irritative effect	
Carcinogenic, female mice	
Carcinogenic, female rats	
Carcinogenic, male mice	
Carcinogenic, male rats	
Non mutagenic, Salmonella	
Skin irritation, weak	
Carcinogenic, group 3	
Eye irritation, inactive	
1710 Possible activities at Pa > 70 %	
Pa* Pi* for Activity:	
0,942	0,009 Transferase stimulant
0,923	0,002 Cutinase inhibitor
0,885	0,008 Sugar-phosphatase inhibitor
0,872	0,011 Alkenylglycerophosphocholine hydrolase inhibitor
0,869	0,010 Antiseborrheic
0,858	0,022 Retinal oxidase inhibitor
0,839	0,006 Acetylerase inhibitor
0,837	0,006 Antiinflammatory, pancreatic
0,846	0,022 Ubiquinol-cytochrome-c reductase inhibitor
0,827	0,005 Lipid metabolism regulator

* Pa и Pi – соответственно, вероятности наличия и отсутствия данного вида активности.

Был также проведен расчет их БА по программе PASS [2-4]. Пример такого расчета для одного из веществ представлен в *табл. 2* в том виде, в котором эти активности представляет программа, с указанием вероятности наличия (Pa) данного вида активности и ее отсутствия (Pi).

Оценка БА была произвольно ограничена 10-ю наиболее вероятными видами активности. Анализ расчетных характеристик показывает, что все обнаруженные органические соединения обладают видами БА,

которые при взаимодействии с соответствующими мишенями живого организма способны вызвать нежелательный эффект. Разумеется, это заявление носит принципиальный, а не фактический характер – реальные действующие концентрации этого вещества в воде после таяния снега неизвестны.

Этот расчет показал большое разнообразие активностей как для одного вещества, так и для всей их совокупности. Так, например, диэтиленгликоль на организменном уровне обладает репродуктивной дисфункцией, а на молекулярном уровне является ингибитором сахаро-фосфатазы, НАДФН-пероксидазы, кофермента Q восстановленного цитохрома С редуктазы, а также субстратом алкогольдегидрогеназы. Левоглюкозан на уровне организма может способствовать предотвращению рестеноза, на клеточном уровне может негативно воздействовать на различные клетки организма, в том числе на опухолевые, а на молекулярном уровне является ингибитором бета-амилазы и сахаро-фосфатазы и стимулятором каспазы 9 и 8 и т. д.

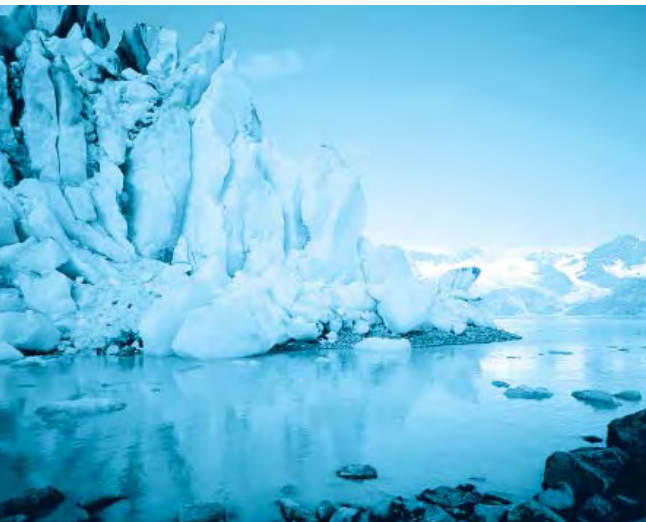
Обнаруженные вещества анализировались по синонимической базе данных *ChemIDplus*. Некоторые вещества при этом были идентифицированы по их функциональному назначению, включая лекарственные функции.

Так как вся эта работа носит, прежде всего, методический характер, подробно результаты определения БА веществ в данном сообщении не рассматриваются.

Заключение

В процессе работы была разработана и апробирована оригинальная технология оценки загрязнения снежных покровов водных объектов и территории их водосбора, представляющая последовательность операций от отбора снеговых проб пробоотборником новой конструкции до расчета БА органических ксенобиотиков. Применение этой технологии проиллюстрировано на примере анализа снежного покрова некоторых водных объектов. Расчеты БА органических веществ, загрязняющих снежный покров, равно как и их виртуальное проведение через систему информационных массивов, характеризующих тип их опасности, были впервые использованы в мировой и отечественной практике.

В совокупности результаты аналитического обзора, экспериментальных исследований и теоретических расчетов БА веществ, загрязняющих снежный покров, свидетельствуют о потенциально возможном вкладе органических



ких ксенобиотиков в суммарные экологические риски, генерируемые загрязнениями водных объектов. Разумным представляется ведение мониторинга снежного покрова как на акватории водного объекта, так и на территории водосбора, поскольку накопление токсичных веществ снегом и их обнаружение позволяют предсказать появление соответствующих токсикантов в воде и установить приоритеты слежения за такими веществами в сезоны, когда снежный покров отсутствует. Кроме того, подобный мониторинг позволит оценить вклад атмосферных переносов и соответствующих выпадений загрязняющих веществ, а также с помощью различных экспериментальных и модельных подходов выявить источники такого загрязнения и инициировать меры по снижению негативного влияния подобного источника.

Авторы благодарят заведующего отделом биоинформатики Института биомедицинской химии им. В.Н. Ореховича РАНХ д.б.н., проф. В.В. Поройкова и старшего научного сотрудника этого отдела к.б.н. Т.А. Глорiovу за методическое содействие и непосред-

ственное участие в проведении расчетов, генерального директора МГУП «Мосводоканал» к.т.н. С.В. Храменкова и начальника управления новой техники и системного развития МГУП «Мосводоканал» к.т.н. М.Н. Козлова за общую постановку проблемы, связанной с обнаружением ксенобиотиков и оценкой их опасности, заведующего лабораторией охраны вод Института водных проблем РАН д. ф.-м. н., проф. Е.В. Веницианова за общее содействие в проведении работы, инженеров АНО «Институт экологических технологий и систем управления «ЭСКОС»» А.А. Магомедова и Е.А. Романова за проведения пробоотбора на водных объектах в зимних условиях, а также участвовавшего в их работе студента кафедры экологии и управления водными ресурсами Экологического факультета Российского университета дружбы народов А.Ю. Савева.

Литература

1. Баренбойм Г.М., Чиганова М.А., Авандеева О.П. Методические аспекты анализа загрязнений снегового покрова в связи с их влиянием на качество природных вод. Часть 1. Аналитический обзор // Вода: Химия и Экология, 2010. № 11 С. 13-23
2. Poroikov V., Filimonov D. PASS: Prediction of Biological Activity Spectra for Substances // Predictive Toxicology, 2005. P. 459-478.
3. Филимонов Д.А., Поройков В.В. Прогноз спектров биологической активности органических соединений // Российский химический журнал, 2006. № 50 (2). С. 66-75.
4. Filimonov D.A., Poroikov V.V. Probabilistic approach in activity prediction // Chemo informatics Approaches to Virtual Screening. Cambridge (UK): RSC Publishing, 2008. P. 182-216.

G.M. Barenboym, M.A. Chiganova, O.P. Avandeeva

SNOW COVER CONTAMINATION AND ITS INFLUENCE ON WATER QUALITY. Part 2. EXPERIMENTAL STUDY

Estimation of organic compound bioactivity based on pollution study algorithm of snow cover has been carried out. Examination of the results

obtained enabled to refine the existing algorithm, and propose actions focused on reduce of contaminated snow cover impact on water subjects.

Key words: snow cover, snow cover pollution, calculation of the biological activity of organic xenobiotics