

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ЭНЕРГЕТИКИ**

На правах рукописи

**ЖИГУНОВА
ЛАРИСА НИКОЛАЕВНА**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И МОНИТОРИНГ
НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Специальность: 25.00.36 «Геоэкология»

Диссертация в виде научного доклада
на соискание ученой степени доктора технических наук

Минск 2002

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современные представления о взаимовлиянии человека и окружающей его природы позволило выделить один из факторов, определяющих рост канцерогенной нагрузки на население. Это – повышение содержания нитрозосоединений (НС) в окружающем нас мире и, следовательно, увеличение их поступления в организм человека.

Особая актуальность проблемы повышения содержания нитрозосоединений в последнее время отмечена для территорий, загрязненных в результате аварии на ЧАЭС (Республика Беларусь, Россия, Украина), на промышленно развитых территориях (например, Свердловская область) с дополнительными факторами, влияющими на накопление НС, а именно, загрязнение воды, почвы радионуклидами, высокая загрязненность органическими веществами воды и почвы, нарастающий уровень применения азотных удобрений.

НС, например, нитрозодиметиламин (НДМА), относятся ко второй группе (2А) по классификации, принятой Международным агенством по изучению рака, т.е. химические соединения имеющие достаточные доказательства своей канцерогенности для лабораторных животных и ограниченные для человека. Давно известно, что постоянное поступление в организм человека даже небольших количеств нитрозоминов представляет реальную угрозу для здоровья [Ильницкий А.П. (в соавт.), 1979, 1985, 1992].

Вода – один из наиболее интенсивно используемых ресурсов и необходимый для жизнедеятельности живых организмов компонент – является в то же время, проводником поступления в наш организм вредных соединений. При этом необходимо учесть, что практически все, что производится на водосборе и выбрасывается в атмосферу, концентрируется со временем в поверхностных водах, воздействуя с ними непосредственно или опосредованно (по пищевой цепочке) на организм человека. Не являются исключением и НС. Показано, что

нитрозосоединения в воде достаточно стабильны [Боговский А.П., 1970]. Более того, водные растворы являются средой, в которой может активно протекать процесс образования НС из определенных компонентов (их предшественников), поступление которых активизировано хозяйственной деятельностью. Ряд ингредиентов, являясь продуктом хозяйственной деятельности, играет роль катализаторов процессов образования НС, на что указывают результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в период с 1972 по 1990 гг.

Поскольку требования экосистемного подхода при организации водоохранных мероприятий указывают на необходимость включения во взаимодействующую систему водной, наземной и воздушной экосистем со всеми проявлениями взаимодействия живого и неживого, организация защиты водных объектов от поступления нитрозосоединений и их предшественников предполагает предотвращение выброса или образования этих ингредиентов в экосистемах водных объектов, водосбора и воздушной экосистеме.

Базируясь на вышесказанном, решение проблемы защиты водных объектов от НС и их предшественников должно строиться на определении механизма образования и путей поступления их в водный объект, организации эффективного мониторинга, позволяющего определить распространение ингредиента, и разработке эффективных методов предотвращения поступления компонента и его предшественников в поверхностные водотоки и водосемы.

Организация широкой сети эффективного мониторинга возможна лишь при наличии чувствительного и экспрессного метода, доступной аппаратуры для определения ингредиента. Опираясь на существующие технические средства определения НС, в настоящее время задача создания эффективного мониторинга его в окружающей среде невозможно по следующим причинам: среди большого количества опубликованных описаний технических средств определения нитрозосоединений наибольшее признание получил хемиллюминесцентный детектор [Fine, 1975]. Однако сложность аппаратурного оформления, огра-

ниченная доступность дорогостоящего детектора (ТЭА-502, ТЭА-610), длительность анализа (время анализа летучих нитрозоаминов, учитывая сложность пробоподготовки, составляет не менее суток) исключают возможность широкого применения его для массовых анализов. Высокоинформативные хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография также страдают ограниченной доступностью аппаратурного оснащения, длительностью и сложностью пробоподготовки [Жукова Г.Ф., 1990.; Ильницкий А.П., 1993]. Поэтому разработка и внедрение нетрадиционных, высокочувствительных, достаточно достоверных и в то же время доступных технических средств для контроля нормированных канцерогенных компонентов в водных и других объектах окружающей среды по своей значимости выдвинулись на одно из первых мест в хозяйственной деятельности человеческого общества. Разработка технического устройства для экспресс-метода определения НС является одной из важнейших проблем, возникающих при изучении НС и определяющих научно-методический уровень исследований.

Большинство описанных методов анализа нитрозосоединений является высокочувствительными, однако требуют проведения идентификации, которую осуществляют с помощью НС-свидетелей (т.е. необходим ежедневный контакт с канцерогенами и выделение идентифицируемых нитрозосоединений из смеси, что, как уже отмечалось выше, представляет собой трудосмкий и длительный процесс). В этой связи ни один из них не нашел широкого применения в практике мониторинга водных и других объектов окружающей среды, сертификации продуктов питания. Они оказались непригодными и для проведения биологического мониторинга (исследования жидкостей и тканей организма), поскольку требуют больших объемов пробы (до 100 мл).

Цель и задачи исследования

Целью исследования является разработка системы мероприятий по защите водных объектов от поступления НС и их предшественников.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить закономерности образования НС в водной среде и в биологических объектах с учетом воздействия различных влияющих факторов.
2. Разработать эффективные, доступные и экспрессные методы определения содержания НС и их предшественников в компонентах окружающей среды.
3. Создать систему технических средств для определения НС и их предшественников для организации эффективного контроля за степенью загрязнения водных и других объектов окружающей среды.
4. Разработать принципиальную схему мониторинга за безопасностью водных объектов с точки зрения содержания в них НС и их предшественников.
5. Разработать рекомендации по снижению содержания НС и их предшественников в окружающей среде.

Научная новизна

1. Впервые разработаны концептуальные и методологические основы мониторинга нитрозосоединений и их предшественников в окружающей среде.
2. Установлены закономерности образования нитрозосоединений в водной, воздушной средах и почве с учетом радиационной составляющей.
3. Впервые установлена зависимость содержания НС от содержания их предшественников и разработан способ анализа НС по их предшественникам.
4. Впервые установлены количественные закономерности эндогенного синтеза НДМА с учетом радиационной составляющей.
5. Впервые проведен систематический и детальный анализ фактического содержания нитрозосоединений и их предшественников в водных и других объектах окружающей среды, включая районы, загрязненные в результате аварии на ЧАЭС, ВУРС, а также в Свердловской области Российской Федерации.
6. Научно обоснованы мероприятия по защите водных объектов от НС.

Практическая ценность

1. По результатам исследований запатентован способ анализа НС по их предшественникам, разработано техническое задание и создан аналитический спектрофотометрический комплекс «КАНАС-1» для проведения аналитического определения концентрации НС по содержанию их предшественников в воде и других объектах окружающей среды.

2. Разработано техническое задание на освоение выпуска измерительного комплекса для определения содержания НДМА «ПКНА» и производство Минского РУП Приборостроительного завода «Оптрон» подготовлено к серийному выпуску.

3. Для технического комплекса «КАНАС-1» разработаны экспресс-методики, утвержденные для питьевой и природной воды, атмосферного воздуха, почвы, продуктов питания, продовольственного сырья, жидкостей и тканей организма.

4. Впервые в РБ и Свердловской области РФ проведены широкомасштабные исследования по определению НДМА в реках, прудах, колодцах, питьевой воде, атмосферном воздухе и других объектах окружающей среды.

5. На основании научных результатов диссертации выполнены разработки по созданию системы мониторинга за содержанием НС в водных и других объектах окружающей среды.

6. Разработаны рекомендации по защите водных объектов от нитрозосоединений и их предшественников.

7. Разработаны технические средства и системы экспресс-методик для организации системы государственного контроля за содержанием НС в водных и других объектах окружающей среды.

8. Результаты работы нашли применение и в других отраслях деятельности, например, создано комплексное техническое средство, позволяющее оценить онкосостояние человека.

Внедрение результатов работы

1. Разработан новый способ анализа азотсодержащих канцерогенов, на основе которых Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации и метрологии аттестовал методики:

- Свидетельство **01.03.082/2001** «Вода питьевая и природная. Определение нитрит-ионов спектрофотометрическим методом с применением реактива Грисса-Илюсвая».
- Свидетельство **01.14.165/2001** «Вода питьевая и природная. Определение нитрозодиметиламина».
- Свидетельство **02.14.167/2001** «Атмосферный воздух. Определение нитрозодиметиламина».
- Свидетельство **03.03.081/2001** «Почвы. Определение нитрит-ионов спектрофотометрическим методом с применением реактива Грисса-Илюсвая».
- Свидетельство **03.14.164/2001** «Почвы. Определение нитрозодиметиламина».
- Свидетельство **04.03.080/2001** «Пищевые продукты и продовольственное сырье. Определение нитрит-ионов спектрофотометрическим методом с применением реактива Грисса-Илюсвая».
- Свидетельство **04.14.163/2001** «Пищевые продукты и продовольственное сырье. Определение нитрозодиметиламина».
- Свидетельство **09.03.083/2001** «Биологические объекты. Определение нитрит-ионов спектрофотометрическим методом с применением реактива Грисса-Илюсвая».

- Свидетельство **09.14.166/2001** «Биологические объекты. Определение нитрозодиметиламина».

2. Создано и принято к серийному выпуску (акт о внедрении на Минском РУП Приборостроительном заводе «Оптрон») техническое устройство «КА-НАС-1» для определения канцерогенов.

3. Разработан и серийно выпущен комплекс «ПКНА», который используется для отработки методики по прогнозированию онкосостояния человека в НИИ онкологии и медицинской радиологии МЗ Беларуси (акт об использовании прилагается).

4. На основе нового способа определения канцерогенов проведено изучение состояния воздушного бассейна г. Минска и, в частности, на Минском тракторном заводе (акт прилагается), а также состояния водных объектов на территории республики Беларусь (в Быховском и Шкловско-Горечком районах Могилевской области, Дубровенском районе Витебской области).

5. Проведено изучение содержания нитрозоаминов в пищевых продуктах на территории Свердловской области (акт об использовании прилагается).

6. В городе Екатеринбурге создан центр по изучению состояния окружающей среды на Среднем Урале, качества пищевых продуктов и продовольственного сырья, онкосостояния человека на основе содержания НДМА в жидкостях и тканях человека.

7. Разработаны мероприятия по снижению поступления НС и их предшественников в водные объекты:

- очистка сточных вод от нитрозирующихся веществ перед спуском;
- рекомендации Минздраву РБ об ужесточении требований к содержанию предшественников нитрозосоединений в питьевой воде;
- рекомендовано Минздраву РБ законодательно ввести ПДК на содержание НДМА в питьевой воде;
- санитарная очистка территории городов и регионов от мусора, а также радионуклидов для предотвращения попадания НС и их предшественников

ников с осадками в подземные воды,

- очистка сточных вод животноводческих комплексов.

На защиту выносятся:

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов образования НС в различных средах.
2. Способ анализа азотсодержащих канцерогенных соединений и техническое устройство для его осуществления.
3. Математические зависимости для оценки концентрации НС от концентрации их предшественников и других влияющих факторов.
4. Обоснование и экспериментальное подтверждение направлений применения разработанного метода и технического устройства «КАНАС-1».
5. Методики анализа НС и их предшественников с использованием технического комплекса «КАНАС-1» в воде питьевой и природной, атмосферном воздухе, почве, продуктах питания и продовольственном сырье, жидкостях и тканях организма.
6. Концептуальные и методологические основы мониторинга онкоопасных НС в водных и других объектах окружающей среды.
7. Обоснование комплекса мероприятий по снижению содержания НС в окружающей среде.
8. Результаты мониторинга НС и их предшественников в водных объектах, атмосфере и почве Республики Беларусь.
9. Рекомендации и мероприятия по снижению поступления НС и их предшественников в водные объекты.

Апробация работы

Основные положения диссертации доложены на Всесоюзной конференции «Актуальные вопросы радиационной гигиены», г. Москва, 1983; X Всесо-

юзном симпозиуме по радиационной генетике «Радиационный мутагенез и его роль в эволюции и селекции», г. Пущино, 1984; II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной радиационной химии, г. Москва, 1984; V Всесоюзном симпозиуме «Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники – образование и определение в окружающей среде», г. Таллин, 1985; Всесоюзной конференции по действию малых доз радиации, г. Севастополь, 1984; VI Всесоюзном симпозиуме по канцерогенным N-нитрозосоединениям, г. Таллин, 1987; VII Всесоюзном симпозиуме «Канцерогенные N-нитрозосоединения и их предшественники», г. Таллин, 1990; III Республиканской конференции «Научно-практические аспекты состояния людей, подвергшихся радиационному воздействию в результате аварии на Чернобыльской АЭС», г. Гомель, 1992; XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Минск, 1993; Международной конференции «Научно-практические аспекты управления качеством воздуха», г. Санкт-Петербург, 1995, 1998, 2001; Всероссийской конференции «Пищевая промышленность, продовольственная безопасность – XXI век», г. Екатеринбург, 1999 г; Международной научной конференции «Европа – наш общий дом: Экологические аспекты», г. Минск, 1999г; Международном конгрессе «Сертификационные испытания пищевой продукции – 21 век», г. Екатеринбург, 2000 г; «Продовольственная безопасность – 21 век: экологоэкономические аспекты», г. Екатеринбург, 2000 г., Лукенвальд, 2000 г; Международной конференции по научно-практическим проблемам рационального потребления воздуха «Воздух Азии-21 век», г. Алматы, 2001 г; Международном симпозиуме «Приоритетные направления противораковой борьбы в России», г. Екатеринбург, 2001 г.

Публикации

По результатам исследований опубликовано 96 научных работ, статей, тезисов, докладов. Выдано 13 авторских свидетельств, 7 патентов стран СНГ.

Работа выполнена в рамках следующих заданий:

Задание Государственного Комитета по науке и технике (Постановление ГКНТ СССР от 23 февраля 1984 г., №64) «Изучение роли радиационных факторов в синтезе нитрозосоединений из предшественников», (1984–1987 гг.), № регистрации.

Белорусская республиканская программа фундаментальных исследований «Природопользование» (разработка научных основ рационального использования природных ресурсов, улучшения и охраны окружающей среды, 1991–1995 гг.), № Госрегистрации 01860062399.

Распоряжение Президента АН БССР от 19.06.1990 г. №193.

Государственная программа по ликвидации на территории Белорусской ССР последствий аварии на Чернобыльской АЭС – 9.2.4. – 1991 – 1995, № Госрегистрации.

Отдельный проект Госзаказа на проведение комплексных исследований техногенного загрязнения окружающей среды нитрозосоединениями и их предшественниками и изучение влияния на уровень заболеваемости работающих с ними (в соответствии с решением Совета Министров Республики Беларусь от 20 июня 1992 г. № 13-520-268).

Государственный заказ на установление фонового уровня канцерогенных нитрозосоединений и их предшественников на территории Республики Беларусь и выявление источников их образования (в соответствии с постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 15.02.1993 г. №72, по Экономической программе правительства Республики Беларусь на 1993 г.), 1993–1995 гг.

Отдельный проект «Разработка и стандартизация методики определения нитритов и нитрозодиметиламина (НДМА) на опытном образце спектрофотометрического комплекса «КАНАС-1» (в соответствии с Постановлением Кабинета Министров Республики Беларусь «О прогнозе социально-экономического развития Республики Беларусь на 1995 год» от 17 февраля 1995 г., №92), 1995–1996гг.

Республиканская научная фундаментальная программа «Энергетика-50», 1996–2000гг.

Республиканская научная фундаментальная программа «Биосферосовместимые технологии», 1996–2000гг.

Государственная научно-техническая программа «Энергетика», 1997–1999гг.

Республиканская научная фундаментальная программа «Безопасность» 2001–2005гг.

Структура и объем работы

Диссертация в виде научного доклада написана на русском языке, изложена на 60 страницах машинописного текста, содержит 19 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Изучение закономерностей образования нитрозосоединений в окружающей среде

Исследования процессов нитрозирования предшественников O-, S-, C-, N-нитрозосоединений проводились в условиях лабораторного моделирования в водных модельных системах и биологических объектах с применением методов тонкослойной хроматографии и выборочно газожидкостной хроматографии с термоэнергетическим детектором. Эксперименты проводились под влиянием ионизирующего излучения (ИИ) в разных дозах и без такового. Результаты послужили базой для разработки нового способа определения нитрозосоединений и их предшественников в объектах окружающей среды и создания технического устройства «КАНАС-1», позволяющего осуществить определение НС не