

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПИТЬЕВЫХ ВОД БРЯНСКОЙ ОБЛАСТИ В СВЯЗИ С ПОВЫШЕННЫМ РИСКОМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЗАБОЛЕВАНИЙ ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

© 2020 г. Л. И. Колмыкова^а, *, Е. М. Коробова^а,
И. Н. Громьяк^а, Н. В. Корсакова^а, В. Н. Данилова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kmila9999@gmail.com

Поступила в редакцию 31.05.2018 г.

После доработки 05.12.2018 г.

Принята к публикации 07.12.2018 г.

Проведена комплексная эколого-геохимическая оценка макро- и микроэлементного состава подземных вод Брянской области, используемых для обеспечения питьевого водоснабжения, с ранжированием населенных пунктов (НП) и районов по содержанию I, Se, а также некоторых других химических элементов с выявлением соответствия их концентраций установленным гигиеническим нормативам. Показано, что содержание I и Se в питьевых водах контролируется геохимическими условиями их формирования и в большинстве обследованных районов области не достигает физиологически оптимального уровня (10 мкг/л для йода, 2.5–3.3 мкг/л для селена), что могло усугубить негативную реакцию щитовидной железы (ЩЖ) на загрязнение территории I-131 в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.). Кроме того, были обнаружены другие неблагоприятные гидрогеохимические факторы, которые могут оказывать влияние на распространение естественно-природных эндемических заболеваний среди местного населения, обусловленные локально повышенными концентрациями Mn (до 10 ПДК), Fe (до 26 ПДК), Si и Sr (до 2 ПДК) в питьевых водах, приуроченными к определенным гидрогеологическим комплексам.

Ключевые слова: йод, селен, марганец, железо, кремний, стронций, качество питьевых вод, йод-дефицитные заболевания

DOI: 10.31857/S0016752520010069

ВВЕДЕНИЕ

Йод входит в состав гормонов щитовидной железы и играет важную роль в функционировании всего организма. Дефицит этого микроэлемента рассматривается в качестве основного фактора возникновения различных патологических состояний ЩЖ, главным образом эндемического зоба (Виноградов, 1927; Ковальский, Блохина, 1974; Антипов и др., 2001; Государственный доклад..., 2012). В то же время, значительное влияние на развитие данной патологии может оказывать недостаток селена (Дедов и др., 1992; Fordyce et al., 2000; Денисова и др., 2011).

Ярким примером территорий со значительной распространенностью патологий ЩЖ, вследствие низкого содержания йода в объектах окружающей среды, является Брянская область. Согласно медицинским данным (Прошин, Дорошенко, 2005) в области выявлена легкая степень дефицита йода (медиана экскреции йода 76 мкг/л), в нескольких районах (Жирятинский, Рогнединский, Севский) степень дефицита микроэлемента определена как

средняя (медиана экскреции йода не превышала 46 мкг/л), распространенность эндемического зоба при этом составляла 12–30% (Свириденко, 1999). Дополнительный интерес данный регион представляет в связи со значительным загрязнением его территории техногенными радионуклидами йода в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.). Радионуклиды йода, поступающие в организм по пищевым цепочкам с молоком и молочными продуктами, водой, а также ингаляционно и через кожные покровы, представляли основную опасность в первоначальный период после аварии. В многочисленных исследованиях установлено, что распространенность заболеваний ЩЖ среди населения загрязненных нуклидами территорий, существенно возросла по сравнению с доаварийным периодом (Василенко, 1988; Шахтарин, 2000; Cardis et al., 2005). Зафиксированный рост числа заболеваний ЩЖ явился следствием сочетанного воздействия как природных (дефицит I и Se), так и антропогенных факторов (загрязнение радиоактивным йодом).

Несмотря на то, что в структуре питания на долю поступления йода с питьевой водой приходится не более 5–10% (Сухина и др., 1995; Fuge, 2005), водные компоненты имеют более высокую физиологическую ценность, чем поступающие с продуктами питания (Кондратьев, 1970). Существенную роль в усугублении дефицита может играть химический состав питьевых вод, а именно неоптимальное содержание в них основных макроионов, обеспечивающих физиологическую полноценность воды, присутствие биологически конкурирующих-ионов (хлор, фтор) или ионов, способствующих осаждению йода и селена из водного раствора (железо).

Целью данной работы была эколого-геохимическая оценка макро- и микро-состава природных вод Брянской области с последующим ранжированием территории на уровне районов и отдельных НП относительно потенциального вклада питьевых вод в риск заболеваний ЩЖ среди местного населения.

РАЙОН ИССЛЕДОВАНИЙ

В гидрогеологическом отношении территория Брянской области входит в состав двух артезианских бассейнов: Московского и Днепровского. В разрезе последнего выделяют два гидродинамически изолированных этажа (Оценка..., 2001). Нижний этаж образован водоносными комплексами палеозойских и архей-протерозойских отложений. Для верхнего этажа, включающего четвертичные, неогеновые, палеогеновые и меловые водоносные горизонты, характерен активный водообмен и гидравлическая взаимосвязь водоносных горизонтов и комплексов. Четвертичные водоносные горизонты связаны с болотными, озерными, аллювиальными, водно-ледниковыми и ледниковыми образованиями. Подземные воды четвертичных аллювиальных и водно-ледниковых отложений используются для индивидуального децентрализованного водоснабжения НП. Эти воды характеризуются как пресные, гидрокарбонатно-кальциевые, со значениями минерализации от 100 до 600 мг/л (Антипов и др., 2001). Неогеновые отложения области представлены аллювиальными и озерно-аллювиальными образованиями верхнего миоцена, развитыми отдельными массивами в долинах рек. В разрезе этих отложений выделяют единый водоупорный миоценовый терригенный комплекс, который сложен глинами с прослоями и линзами песков, общей мощностью от 1 до 26 м. Палеогеновые отложения включают слабоводоносный киевско-берекский и водоносный каневско-бучакский терригенные горизонты. Первый горизонт представлен глинисто-песчаной толщей с мощностью до 20 м, а второй – песками, алевроитами, песчаниками и глинами общей мощностью до 33 м. Палео-

геновые горизонты напорно-безнапорные, с глубиной залегания подземных вод от 2 до 31 м. Подземные воды этого горизонта реализуются для питьевого водоснабжения населенных пунктов (колодцы, скважины). Воды пресные, по химическому составу гидрокарбонатно-кальциевые, с минерализацией в диапазоне от 100 до 700 мг/л (Антипов и др., 2001). Глубина залегания горизонтов от поверхности земли увеличивается от 15–40 м на северо-востоке до 60–90 м на юго-западе. Меловые отложения, распространенные на всей территории области, включают водоносные горизонты, служащие основным источником централизованного питьевого водоснабжения юго-западных районов области. Верхняя часть комплекса сложена турон-маастрихтской толщей, а нижняя – альб-сеноманским терригенным горизонтом. Эти воды пресные и имеют гидрокарбонатно-кальциевый и сульфатно-гидрокарбонатно-магниево-кальциевый состав с минерализацией, варьирующей в пределах 190–750 мг/л. Глубина залегания водоносных горизонтов от 30–150 м (турон-маастрихтская толща) до 200 м (альб-сеноманская толща верхнего мела) (Антипов и др., 2001), в бортах долин отмечают выход меловых отложений на поверхность. Турон-маастрихтская толща включает три гидравлически взаимосвязанных водоносных горизонта: кампан-маастрихтский карбонатный (трещиноватые и карстующие мела, мощность 30–83 м), кампанский терригенный (пески и алевроиты, мощность 12–24 м), турон-сантонский карбонатный (мергельно-меловые породы, мощность 100–125 м).

Московский гидрогеологический бассейн, к которому приурочены северо-восточные районы Брянской области, характеризуется развитием палеозойских (верхнедевонских) водоносных горизонтов, перекрытых верхнеюрским региональным водоупором. Артезианские воды этих горизонтов, представленных, главным образом, доломитами, известняками, реже песками и песчаниками, являются основным источником хозяйственно-питьевого водоснабжения этой части области. Состав вод гидрокарбонатно-кальциевый, кальциево-магниевый, натриево-кальциевый, с варьированием значений минерализации от 200 до 800 мг/л (Антипов и др., 2001). Глубина залегания горизонтов этого комплекса – от 100 до 250 м.

Хозяйственно-питьевое водоснабжение (ХПВ) Брянской области базируется на прогнозных глубоких эксплуатационных подземных скважинах (71,8%) и только в городах Брянск и Клинцы наряду с подземными, для удовлетворения питьевых нужд населения, используют поверхностные водные источники (реки Десна и Ипуть). Около 63% прогнозных эксплуатационных ресурсов сосредоточено в Днепровском артезианском бассейне (Государственный доклад..., 2012).

Потребность в воде питьевого качества по области составляет 316 тыс. м³/сут. или 260 л/сут. на каждого жителя (Постановление..., 2000). В настоящее время в сельских НП централизованным водоснабжением обеспечены около 77% населения, а в городах и поселках городского типа это значение составляет от 65 до 90%. По отдельно взятым районам и городам обеспеченность централизованным водоснабжением варьирует в пределах от 54 до 100%. Децентрализованными источниками питьевого водоснабжения, представленными шахтными колодцами, родниками, колонками и другими водоисточниками, пользуются 23% сельского и 13,6% городского населения области.

Подземные воды региона в ряде случаев характеризуются природно-обусловленными повышенными концентрациями некоторых элементов. Так, для северо-восточной части области выявлены превышения содержания стабильного стронция в водах верхнефранско-фаменской терригенно-карбонатной свиты (Государственный доклад..., 2010; Государственный доклад..., 2012), а также увеличенное содержание железа, бария и фтора в подземных водах верхнемеловых горизонтов юго-западной части Московского артезианского бассейна (Ершов и др., 2006). Концентрации железа в верхнедевонских горизонтах северо-восточной и восточной частях области могут достигать значений 10–30 ПДК. Почти вся центральная часть области характеризуется увеличением уровней содержания кремния и железа в подземных водах верхнемелового водоносного комплекса. Помимо естественно-природных причин, обогащение вод последним, может быть следствием недостаточно хорошего технического состояния эксплуатационных скважин (нарушение изоляции, несоблюдение технологии бурения и эксплуатации сооружения и др.). На территории региона локально встречаются местности с несоответствием подземных питьевых вод существующим нормам по марганцу (Новозыбковский, Злынковский, Клетнянский и Севский районы). В юго-восточном и южном районах в пределах Днепровского артезианского бассейна определены участки техногенного загрязнения меловых подземных вод нитратами (Каничева, 2012).

Для грунтовых вод Брянской области характерны повышенные концентрации органического вещества, железа, аммонийного и нитритного азота, поступающие в воду в составе сельскохозяйственных, промышленных и бытовых сточных вод (Государственный доклад..., 2012). Питьевые воды более половины шахтных колодцев, согласно проводимым органами санитарно-эпидемиологического надзора анализам питьевой воды, не соответствуют нормативам качества вод.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для эколого-геохимической оценки содержания макро- и микроэлементов в питьевых водах Брянской области использовались оригинальные данные о химическом составе подземных вод разной глубины залегания, отобранные в ходе экспедиций в летний период в течение четырех полевых сезонов (2013–2016 гг.). В качестве объектов исследований выступали колодцы (60) и колонки (41), используемые местным населением для питьевых и хозяйственных нужд, а также источники централизованного водоснабжения (27). Выбор расположения точек отбора основывался на картографической информации по загрязнению НП района исследований техногенными радионуклидами (Cs-137, I-131, Sr-90) и медицинскими данными по заболеваемости местного населения эндемическими и онкологическими заболеваниями ШЖ, представленными Брянским клинико-диагностическим центром в рамках работы по гранту РФФИ (рис. 1).

Отбор вод осуществлялся в стерильные пластиковые пробирки объемом 15 мл и пластиковые емкости объемом 400 мл по стандартным методикам. В каждой точке опробования отбирали 3 пробы: в две (400 мл) заливали воду из источника без каких-либо дополнительных манипуляций, а третью (15 мл) консервировали 4% азотной кислотой, для предотвращения возможного осаждения микроэлементов на стенках сосудов. Непосредственно при отборе проб измерялись величины рН, Eh, электропроводности и температуры воды с помощью портативных приборов (рН-метр “pHep” HANNA, ОВП-метр (ORP) HANNA, кондуктометр серии Dist 4 HANNA), а также осуществлялась привязка по географическим координатам с помощью GPS – приемника (Garmin GPSMAP 62).

До поступления в лабораторию пробы природных вод хранились в темном месте при низкой температуре (2°C).

В лабораторных условиях был выполнен анализ общего химического состава водных проб. Оценка валового содержания катионогенных элементов (Ca, Mg, Sr, K, Na, Mn, Zn, Fe, Al, B, Co, Cu, Ni, Si, Ba) осуществлялась методом ИСП-АЭС на модернизированном полихроматоре ICAP-9000 (Thermo Jarell Ash, США) и плазменном Эшелле-спектрометре высокого разрешения ICAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Англия).

Определение концентраций основных анионов (HCO_3^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}) производилось потенциометрическим методом с использованием твердофазных ионоселективных электродов посредством иономера pH meter OP-208/1 (Radelkis, Венгрия) и спектрофотометрическим

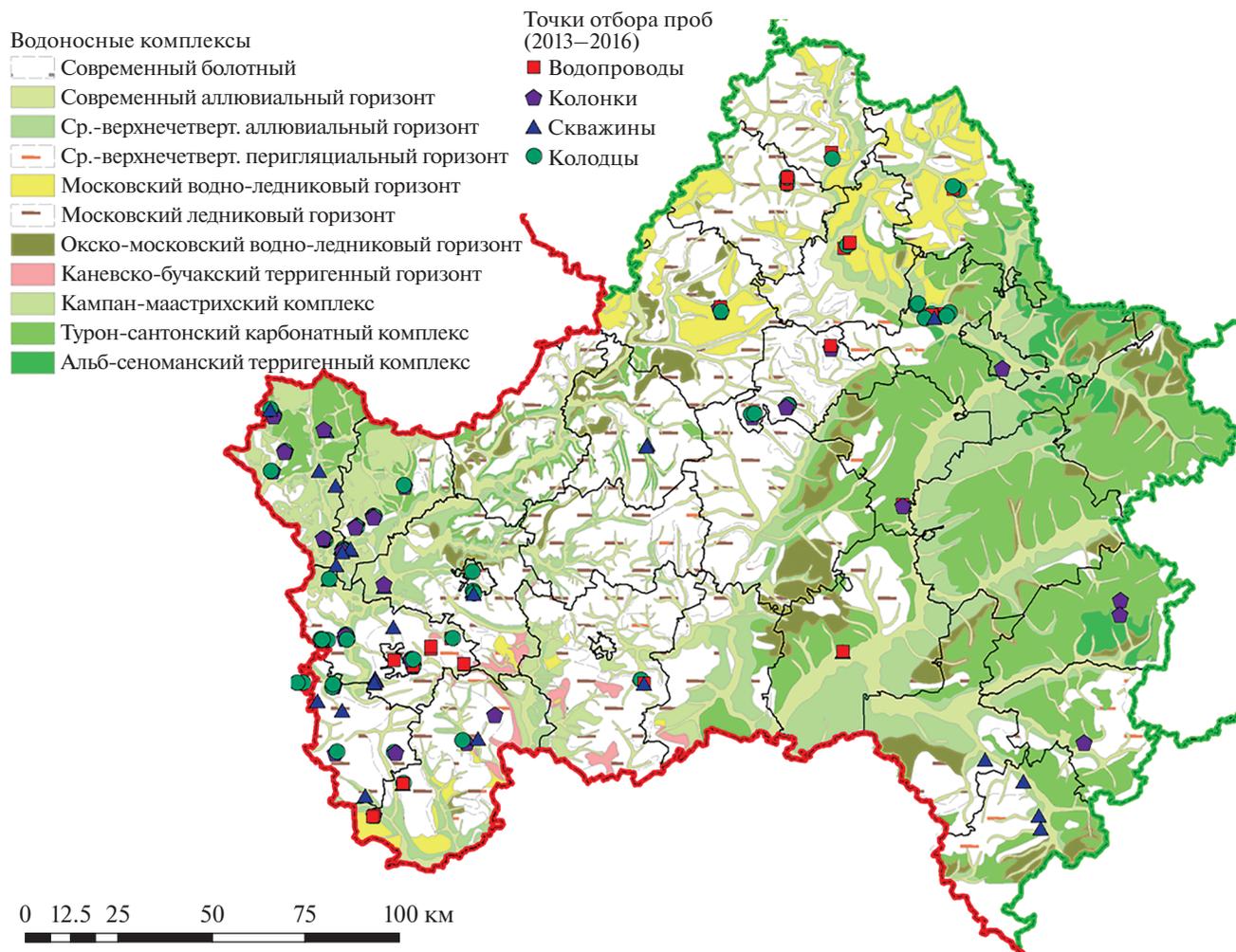


Рис. 1. Расположение точек отбора водных проб на фоне схематической гидрогеологической карты территории Брянской области (Геоцентр-Брянск, 2000).

методом на фотоколориметре КФК-3 (ЗОМЗ, Россия).

Количественное определение содержания йода в природных водах осуществлялось посредством ускоренного варианта высокочувствительного кинетического роданидно-нитридного метода (Проскуракова и др., 1973; Проскуракова, 1974) на фотоколориметрах КФК-3 и КФК 3-01 (ЗОМЗ, Россия). Выбранный метод отличается быстротой и надежностью (Резников, 1970), отвечает условиям анализа природных сред, в которых содержание изучаемого элемента чрезвычайно низкое (10^{-8} – 10^{-6} %), а также обладает высокой чувствительностью (1 мкг/л) и высокой точностью определения (2–4%).

Содержание селена в отобранных водных пробах анализировалось флуориметрическим методом (Ермаков, 1987; МУК 4.1.033-95. 4.1.) на спектрофлуориметре MPFS-2A фирмы Hitachi (Япония). Флуориметрический метод обладает высокой чув-

ствительностью (1 нг/мл) и воспроизводимостью (7%).

Для проверки точности полевого определения значений рН природных вод, в лабораторных условиях потенциометрическим методом на иономере экотест-120 (Эконикс, Россия) было осуществлено повторное измерение данного параметра во всех отобранных водах.

Статистическая обработка полученных данных химического анализа выполнялась с помощью стандартных функций программ MS Excel 2010 и STATISTICA 10.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка обеспеченности йодом и селеном питьевых вод

Йод. Содержание йода в питьевых водах централизованного и нецентрализованного водоснаб-



Рис. 2. Варьирование содержаний йода в питьевых водах из верхнедевонских отложений, верхнемеловых и четвертичных отложений в пределах отдельных НП.

жения Российской Федерации не регламентируется (СанПин 2.1.4.1074-01; СанПин 2.1.4.1175-02), однако в гигиенических требованиях к качеству воды, расфасованной в емкости, установлены нормативы физиологической полноценности питьевых вод, согласно которым оптимальной считается концентрация йода, находящаяся в пределах от 10 до 125 мкг/л (СанПин 2.1.4.1116-02). В случае с расфасованной водой первой категории, норматив содержания йода составляет 125 мкг/л (при отсутствии профилактики йод-дефицита за счет йодированной соли и при условии соблюдения допустимой суточной дозы йодид-иона, поступающего суммарно из всех объектов окружающей среды в организм), высшей категории — 40–60 мкг/л (как способ массовой профилактики йод-дефицита при использовании иных мер профилактики). Обзор литературных данных, содержащих сведения о минимальных концентрациях йода, наблюдаемых в свободных от йод-дефицитных заболеваний регионах, несмотря на их противоречивость, показал, что наименьшей встречаемости заболеваний данного типа соответствует содержание йода в питьевых водах не менее 4–10 мкг/л (Турецкая, Данилейченко, 1965; Савченко, 1967).

В ходе анализа данных химических составов проб подземных вод, разной глубины залегания, было подтверждено обнаруженное ранее (Колмыкова и др., 2014, Коробова и др., 2014) общее значительное варьирование концентраций йода (диапазон значений от 0.07 до 41.2 мкг/л). Анализ частотной гистограммы распределения микроэлемента показал, что только в 19% обследованных НП средняя концентрация йода в воде была равна или несколько превышала установленную нижнюю границу физиологической полноценно-

сти питьевых вод (10 мкг/л). Установлено относительное обогащение микроэлементом подземных вод верхнедевонских водоносных горизонтов (медиана 8.15 мкг/л, при варьировании от 2.94 до 28.7 мкг/л), используемых для реализации централизованного питьевого водоснабжения северной и северо-восточных частей региона, обусловленное генезисом и особенностями химического состава этих вод (Колмыкова и др., 2016). При более подробном рассмотрении обеспеченности йодом питьевых вод на уровне отдельных районов и НП было обнаружено, что относительно повышенное содержание йода характерно не только для питьевых вод территорий, расположенных на севере (Жуковский р-н, Рогнединский р-н) и северо-востоке (Брасовский р-н) Брянской области, но и локально для питьевых вод меловых отложений юго-западной (Гордеевский р-н) и северной частей региона (Клетнянский р-н) (табл. 1).

Обращает на себя внимание значительный диапазон варьирования концентраций йода в питьевых водах, отобранных в пределах отдельных районов области. Наибольшее варьирование (более 10-ти кратного) обнаружено в подземных водах четвертичных отложений Злынковского района, вскрываемых частными колонками и колодцами, в которых среднее содержание йода в пробах изменялось от 1.7 до 21.7 мкг/л (табл. 1). Двухкратное варьирование выявлено в Жуковке (верхнедевонский комплекс), Петровой Буде (верхнемеловой комплекс), Воробейне (четвертичный комплекс), Вышкове (четвертичный комплекс) (рис. 2). Относительно обеспеченными микроэлементом оказались питьевые воды следующих НП: Кожаны, Денисовичи, Клетня, Летахи, Каташин (табл. 1). В перечисленных НП вне зависимости от глубины залегания, содержание

Таблица 1. Среднее содержание йода (мкг/л) и селена (мкг/л) в питьевых водах централизованных и децентрализованных источников на уровне районов и отдельных населенных пунктов (НП)

Район НП	Централизованное питьевое водоснабжение			Децентрализованное питьевое водоснабжение		
	<i>n</i>	I, мкг/л	Se, мкг/л	<i>n</i>	I, мкг/л	Se, мкг/л
Брасовский	2	17.3	0.09	—	—	—
Глоднево	2	17.3	0.09	—	—	—
Брянский	4	4.66	0.17	11	4.66	0.77
Глаженка	—	—	—	4	3.51	1.21
Брянск	1	2.94	0.24	—	—	—
Первомай	—	—	—	3	4.36	—
Сельцо	3	17.9	0.09	4	5.91	0.39
Выгоничский	2	5.66	0.88	—	—	—
Уручье	2	5.66	0.88	—	—	—
Гордеевский	9	8.08	0.51	6	10.8	0.57
Гордеевка	1	4.21	0.05	1	6.71	0.40
Кожаны	3	11.1	0.43	2	17.3	0.43
Перетин	2	7.78	0.01	2	10.3	0.56
Петрова Буда	3	6.60	1.07	1	3.04	0.91
Дубровский	2	6.40	0.09	2	5.45	0.21
Дубровка	2	6.40	0.09	2	5.45	0.21
Дятьковский	1	5.62	0.09	2	6.95	0.42
Ивот	1	5.62	0.09	2	6.95	0.42
Жирятинский	7	5.80	0.29	5	16.9	0.72
Воробейня	2	—	0.32	3	20.9	0.60
Княвичи	2	5.78	0.27	—	—	—
Мехово	1	4.28	0.49	—	—	—
Норино	2	5.00	0.08	2	10.8	0.85
Жуковский	3	9.85	0.46	1	3.08	0.10
Жуковка	3	9.85	0.46	1	3.08	0.10
Злынковский	4	5.10	0.08	9	8.74	0.42
Вышков	1	1.80	—	3	6.76	0.50
Денисковичи	1	8.61	0.004	2	21.7	1.33
Медвежье	—	—	—	1	5.78	—
Рогов	2	4.36	0.07	2	7.09	0.25
Саньково	—	—	—	1	1.73	—
Клетнянский	3	8.51	0.61	1	22.7	0.53
Клетня	3	8.51	0.61	1	22.7	0.53
Климовский	6	5.08	0.15	—	5.97	—
Лобановка	1	5.82	0.15	—	—	—
Сачковичи	1	8.22	—	—	—	—
Старые Юрковичи	3	4.27	—	—	—	—
Фоевичи	1	3.62	—	1	5.97	—
Клинцовский	1	6.27	0.04	1	4.51	0.46
Клинцы	1	6.27	0.04	1	4.51	0.46
Ущерпье	1	6.27	0.04	—	—	—
Комаричский	1	4.82	0.04	—	—	—

Таблица 1. Окончание

Район НП	Централизованное питьевое водоснабжение			Децентрализованное питьевое водоснабжение		
	<i>n</i>	I, мкг/л	Se, мкг/л	<i>n</i>	I, мкг/л	Se, мкг/л
Угревище	1	4.82	0.04	—	—	—
Красногорский	7	5.66	0.07	5	8.89	0.69
Кургановка	1	8.99	—	1	6.97	—
Летяхи	1	9.38	0.15	1	13.5	0.61
Макарочи	1	5.82	—	—	—	—
Перелазы	2	3.84	—	1	2.43	—
Яловка	2	3.88	0.04	2	11.8	0.76
Новозыбковский	14	5.04	0.40	10	10.1	0.58
Замишево	1	4.21	0.30	2	14.9	0.55
Каташин	1	13.7	—	1	7.94	—
Манюки	3	4.36	—	—	—	—
Новозыбков	1	5.32	0.76	—	—	—
Старые Бобовичи	2	2.53	0.09	3	4.97	0.03
Старый Вышков	2	5.76	0.08	2	13.8	0.60
Старый Кривец	2	5.11	—	—	—	—
Тростань	2	3.78	0.58	2	10.3	0.89
Рогнединский	1	9.06	0.22	1	6.29	2.13
Вороново	1	9.06	0.22	—	—	—
Троицкое	—	—	—	1	6.29	2.13
Стародубский	1	3.18	—	1	4.42	0.98
Мишковка	1	3.18	—	1	4.42	0.98
Трубчевский	2	4.47	0.07	—	—	—
Красное	2	4.47	0.07	—	—	—

йода в питьевых водах превышало или было близким к установленной нижней нормативной границе концентрации йода (10 мкг/л).

Колебания концентраций микроэлемента в питьевых водах могут быть связаны с различным поступлением в эти источники с поверхностей водосбора органических остатков, содержание которых в почвенном покрове относится к основным факторам, контролирующим уровень йода (Кашин, 1987; Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Селен. Содержание селена в питьевых водах нормируется только для расфасованных вод, в которых контролируется максимально допустимая концентрация этого элемента. Общее содержание селена, в соответствии со стандартом (СанПин 2.1.4. 1116-02), не должно превышать 10 /л, нижнего предела диапазона варьирования при этом не установлено. Однако в литературных источниках имеются сведения об оптимальном содержании селена в питьевых водах, находящемся в диапазоне 2.5–3.3 мкг/л (Никитина и др., 1995).

Согласно полученным данным, концентрация селена в пробах обследованных водных источников изменялась в диапазоне от 0.001 до 6.21 мкг/л. Более обеспеченными селеном оказались подземные воды четвертичных отложений, используемые повсеместно на территории области при нецентрализованном питьевом водоснабжении, медианная концентрация микроэлемента в них составила 0.49 мкг/л. Наименьшим содержанием селена отличались артезианские воды верхнедевонских отложений (медиана 0.09 мкг/л).

Расчет среднего содержания селена в питьевых водах по отдельным районам позволил выявить более высокие концентрации селена в питьевых водах Выгоничского и Клетнянского районов (центральная часть региона), Брянского (северо-восток региона) и Красногорского районов (западная часть региона) (табл. 1). В отличие от йода, для селена характерен более узкий диапазон варьирования значений в питьевых водах на уровне отдельных районов. Максимальный интервал концентраций микроэлемента обнаружен в питьевых

Таблица 2. Соответствие питьевых вод из разных вмещающих пород показателям физиологической полноценности вод по содержанию в них щелочноземельных металлов

Показатель	Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.1116-02) (мг/л)	Подземные воды			
		тип водовмещающих пород			
		D	K	P	Q
Ca	25–130	$\frac{28-83}{47}$	$\frac{36-140}{75}$	$\frac{56-88}{66}$	$\frac{19-212}{74}$
Mg	5–65	$\frac{9-49}{38}$	$\frac{3-37}{14}$	$\frac{6-18}{9}$	$\frac{0.9-60}{14}$

Примечания. D – девонские отложения, K – меловые отложения, P – палеогеновые отложения, Q – четвертичные отложения. Числитель – минимальные и максимальные концентрации, знаменатель – средние значения.

водах Новозыбковского района (табл. 1). Среднее содержание селена в питьевых водах как централизованного, так и нецентрализованного водоснабжения, ни в одном из общего числа обследованных источников не достигает оптимального значения (2.5–3.3 мкг/л). Общая низкая обеспеченность селеном подземных вод Брянской области связана как с невысокими концентрациями этого элемента во вмещающих породах, так и его прочной фиксацией в восстановительных условиях, доминирующих в отобранных пробах, и способствующих выведению микроэлемента из раствора за счет образования малорастворимого селенида железа. Обеднение селеном глубоких артезианских вод, по-видимому, также связано с указанным процессом, поскольку эти воды характеризуются повышенным содержанием железа.

**Соответствие качества
питьевых вод Брянской области
гигиеническим нормативам по содержанию
других химических элементов и ионов**

Кальций и магний. Содержание щелочноземельных металлов в исследованных питьевых водах находилось в пределах норм физиологической полноценности воды (25–130 мг/л) (СанПин 2.1.4.1116-02) (табл. 2), за исключением единичных проб подземных вод четвертичных (5) и меловых отложений (3), в которых концентрации металлов несколько превышали установленные значения (до 2 раз). Указанные пробы также характеризовались более высокими показателями минерализации.

Марганец. Содержание общего марганца в питьевых водах централизованного и децентрализованного водоснабжения превышало гигиенический норматив (0.1 мг/л) хотя бы по одному водному источнику в 23% из общего числа обследованных НП, расположенных в южных (Красногорский р-н, Гордеевский р-н), юго-западных (Новозыбковский р-н, Злынковский р-н), северо-восточных (Брянский р-н) и центральных (Жирятинский р-н)

частях области. Повышенные концентрации общего марганца приурочены к областям распространения верхнемеловых, палеогеновых и четвертичных отложений (табл. 3). Максимальное содержание химического элемента было обнаружено в водопродных водах меловых отложений Жирятинского района (НП Мехово), превышало ПДК в 7 раз.

В водах источников децентрализованного питьевого водоснабжения превышение ПДК по содержанию общего марганца обнаружено в 13% проб колодезных вод (1–5 ПДК), в водопродных водах в 25% проб (2–8 ПДК), в водах, отобранных из колонок, в 18% проб (1.4–4 ПДК).

Железо. В 52% обследованных НП установлено превышение гигиенического норматива по содержанию в питьевых водах общего железа (0.3 мг/л). Наиболее высокие уровни металла отмечены в водах НП юго-западных (Новозыбковский р-н, Климовский р-н, Злынковский р-н), центральных (Жирятинский р-н) и северо-восточных (Брянский р-н) частей области. Высокими концентрациями железа характеризуются пробы питьевых вод меловых и четвертичных отложений (табл. 3). Максимальной концентрацией железа характеризуются подземные воды меловых отложений Клетнянского (НП Клетня) и Жирятинского (НП Воробейня) районов, в которых кратность превышения гигиенического норматива составила 26 и 25 ПДК соответственно.

Обращает на себя внимание значительный диапазон варьирования элемента в пробах питьевых вод одного типа вмещающих пород на уровне отдельных НП (рис. 3). Так, наиболее широким разбросом концентраций железа характеризовались подземные воды маастрихт-туронской толщи меловых водоносных горизонтов в районе НП Воробейня (0.3–7.7 мг/л) и НП Клетня (0.3–7.9 мг/л) (рис. 3).

Оценка соответствия качества химического состава питьевых вод по содержанию железа отдельно в водах централизованного и нецентрализованного

Таблица 3. Содержание марганца, железа, кремния и стронция в питьевых водах из разных водовмещающих пород (мг/л)

Показатель	Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.1074-01) (мг/л)	Подземные воды			
		тип водовмещающих пород			
		D	K	P	Q
Mn	0.1	<u>0.001–0.2</u> 0.03	<u>0.0009–0.4</u> 0.07	<u>0.001–0.5</u> 0.1	<u>0.0009–0.8</u> 0.1
Fe	0.3	<u>0.009–2.6</u> 0.4	<u>0.009–8</u> 0.8	<u>0.01–1.3</u> 0.4	<u>0.009–2.7</u> 0.7
Sr	7.0	<u>0.2–12</u> 3.1	<u>0.1–2</u> 0.6	<u>0.2–0.9</u> 0.3	<u>0.1–2.3</u> 0.4
Si	10	<u>0.8–4.8</u> 3.3	<u>6–14</u> 9.9	<u>7–19</u> 12	<u>2.2–21</u> 9.6

Примечания. D – девонские отложения, K – меловые отложения, P – палеогеновые отложения, Q – четвертичные отложения. Числитель – минимальные и максимальные концентрации, знаменатель – средние значения.

ванного водоснабжения показала, что в 46% проб водопроводных вод, в 55% проб, отобранных из колонок, а также в 17% проб колодезных вод уровни железа превышают гигиенический норматив (2–26 ПДК, 1–25 ПДК и 1–9 ПДК соответственно).

Кремний. Анализ качества химического состава питьевых вод из различных источников централизованного и децентрализованного водоснабжения показал превышение уровня гигиенического норматива (10 мг/л) (СанПин) в 56% из общего числа обследованных НП. Необходимо отметить, что в большинстве случаев эти превышения были незначительными и не достигали 2 ПДК. Районы,

питьевые воды которых оказались в наибольшей степени обогащены кремнием, расположены, преимущественно, в юго-западной (Злынковский р-н, Новозыбковский р-н, Климовский р-н) и центральной (Жуковский р-н, Клетнянский р-н, Жирятинский р-н) частях области, что не противоречит литературным данным о распространении природных геохимических аномалий кремния в водах на территории изучаемого региона. По нашим данным наибольшая обогащенность кремнием характеризует подземные воды в зоне распространения палеогеновых водоносных горизонтов (табл. 3). Максимальная концентрация кремния зафиксирована в подземных водах четвертичных отложений



Рис. 3. Распределение железа в подземных водах, приуроченных к верхнемеловым и верхнедевонским вмещающим породам в пределах отдельных НП.

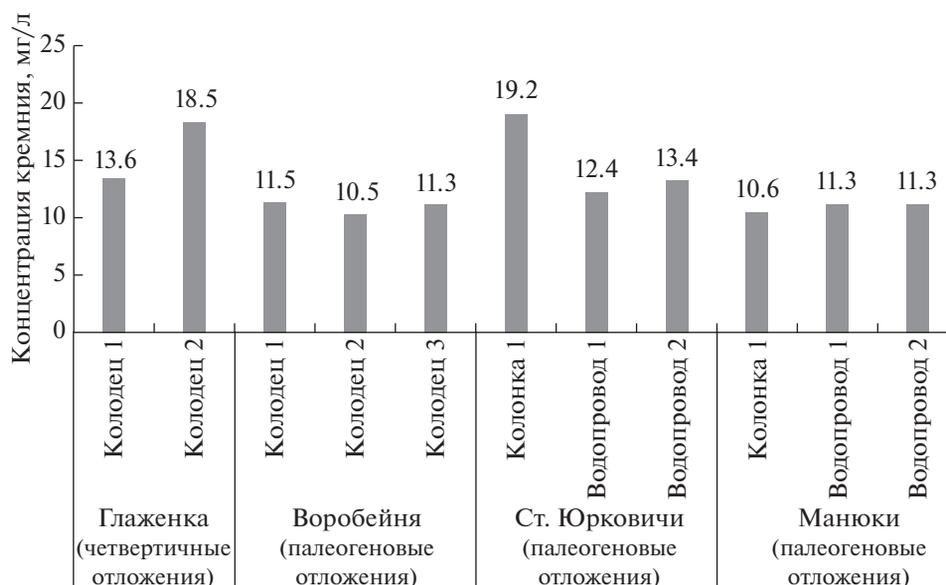


Рис. 4. Распределение кремния в подземных водах, приуроченных к четвертичным и палеогеновым вмещающим породам в пределах отдельных НП.

на территории Клетнянского района (НП Клетня) (2 ПДК).

Варьирование концентраций кремния в питьевых водах, сформированных в пределах одного гидрогеологического комплекса на уровне отдельного НП, характеризовалось более узким диапазоном величин по сравнению с железом (рис. 4).

Несоответствие качества химического состава питьевых вод по содержанию кремния установлено в 31% проб водопродных вод (1–1.5 ПДК), в 52% проб вод, отобранных из частных колонок (1–1.5 ПДК), и в 38% проб колодезных вод (1–2 ПДК).

Стронций. Среднее содержание стронция в питьевых водах не превышало гигиенический норматив, равный 7 мг/л (СанПин 2.1.4.1074-01) за исключением 2-х проб, в которых концентрация элемента была несколько выше. Превышения норматива обнаружены в артезианских водах, приуроченных к северной и северо-восточной частям области (Дятьковский и Рогнединский р-ны) и составили 1.2 и 1.8 ПДК соответственно. Это отвечает литературным данным (Ершов и др., 2016), согласно которым природная провинция стронциевосодержащих вод, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, охватывает территорию Брянской области в зоне распространения Московского артезианского бассейна (север, северо-восток и восток района исследований). Средние содержания стронция в питьевых водах, отобранных в зонах распространения разных вмещающих пород, приведены в таблице 3.

Нитрат-ион. В 15% из общего числа обследованных НП наблюдалось превышение гигиени-

ческого норматива по содержанию нитрат-иона (45 мг/л) (СанПин 2.1.4.1074-01) хотя бы по одному водному источнику. Наиболее загрязненными оказались источники, находящиеся на территории центральной (Жирятинский р-н), западной (Гордеевский р-н, Красногорский р-н) и юго-западной (Новозыбковский р-н, Климовский р-н) частей области. Самым высоким уровнем нитрат-иона характеризовались питьевые воды, отобранные из колодца в Гордеевском районе (НП Кожаны), где содержание аниона превышало ПДК в 5.6 раз. При сравнении средних концентраций нитрат-иона в подземных водах разных вмещающих пород установлена приуроченность более высоких концентраций к четвертичному гидрогеологическому комплексу (табл. 4). Такое распределение нитратов объясняется незащищенностью первого от поверхности водоносного горизонта от вертикальной миграции загрязняющих компонентов в составе азотных удобрений, отходов коммунально-бытовых и животноводческих комплексов.

Зарегистрированы превышения по рассматриваемому показателю в 1 из 25 проб водопродных вод (3 ПДК), в 3% проб вод, отобранных из частных колонок (1–1.5 ПДК), и в 9% проб колодезных вод (1–5 ПДК).

Хлорид-ион. Содержание хлоридов практически во всех исследованных питьевых водах находилось в пределах нормы и не достигало ПДК 350 мг/л (СанПин 2.1.4.1074-01). Превышение гигиенического норматива зафиксировано только в одной пробе, отобранной в колодце на территории НП Яловка (Красногорский р-н) и может

Таблица 4. Содержание нитрат-иона, хлорид-иона и сульфат-иона в питьевых водах из разных водовмещающих пород (мг/л)

Показатель	Гигиенический норматив (СанПиН 2.1.4.1074-01) (мг/л)	Подземные воды			
		тип водовмещающих пород			
		D	K	P	Q
NO ₃ ⁻	45	1.2–11	0.1–208	1.8–171	0.1–252
		5	8.3	23	26
Cl ⁻	350	2.9–65	2–143	2.2–105	3.9–359
		17	17	21	47
SO ₄ ²⁻	500	7.2–85	0.2–409	1–71	0.3–144
		36	25	29	45

Примечания. D – девонские отложения, K – меловые отложения, P – палеогеновые отложения, Q – четвертичные отложения.
2. Числитель – минимальные и максимальные концентрации, знаменатель – средние значения.

быть связано с поступлением сточных вод. При рассмотрении уровней хлоридов в питьевых водах из разных вмещающих пород наиболее высокие средние концентрации отмечены в водах областей распространения четвертичного гидрогеологического комплекса (табл. 4).

Сульфат-ион. Общее содержание сульфат-иона в анализируемых водах не выходило за пределы гигиенического норматива (500 мг/л) (СанПин 2.1.4.1074-01). Более высокими средними концентрациями сульфатов характеризовались подземные воды четвертичного гидрогеологического комплекса (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эколого-геохимический анализ обеспеченности питьевых вод Брянской области макро- и микроэлементами показал, что в большинстве случаев уровни содержания йода и селена в питьевых водах не достигают физиологически оптимальных значений (10 мкг/л для йода и 2.5–3.3 мкг/л для селена). В ходе исследований были получены данные о пространственном распределении микроэлементов в подземных водах централизованных и нецентрализованных источников питьевого водоснабжения, позволившие ранжировать НП отдельных районов области по степени йодного и селенового дефицитов в питьевых водах. К районам, питьевые воды которых оказались в наименьшей степени обеспечены йодом, относятся: Брянский, Выгоничский, Дубровский, Дятьковский, Климовский, Клиновский, Комаричский, Стародубский и Трубчевский. Обращает на себя внимание относительно равномерное распределение указанных районов по территории области, без их приуроченности к местностям, характеризующимся распространением определенного типа пород. Обнаружены районы, в которых, несмотря на общую низкую обеспеченность йодом

питьевых вод, грунтовые воды, вскрываемые колонками или шахтными колодцами, могут рассматриваться как постоянный источник оптимального уровня йода. Концентрация микроэлемента в данном случае находилась в диапазоне от 10.1 до 22.7 мкг/л. Подобная картина наблюдается в Новозыбковском, Жирятинском и Клетнянском районах.

В ходе оценки качества отобранных питьевых вод было установлено превышение содержания ряда химических элементов относительно принятых нормативов (СанПин 2.1.4.1074-01). Так, в 52% НП обнаружено превышение гигиенического норматива по содержанию в питьевых водах общего железа, при этом наибольшее содержание этого элемента отмечено для подземных вод мелового гидрогеологического комплекса (до 26 ПДК). Для подземных вод верхнедевонских отложений, приуроченных к северной и северо-восточной частям области, установлено природно-обусловленное повышенное содержание стабильного стронция (до 1.8 ПДК), тогда как подземные воды палеогеновых отложений отличаются более высокими концентрациями кремния и марганца (до 2 и 7 ПДК соответственно). В части проб, относящихся, главным образом, к западной, юго-западной и центральной частям Брянской области, выявлено превышение гигиенического норматива по содержанию нитрат-ионов (до 6 ПДК).

По содержанию йода и селена, а также ряда других рассмотренных компонентов подземных вод, можно сделать вывод о том, что на уровне административных районов наиболее неблагоприятным комплексом свойств характеризуются питьевые воды обследованных населенных пунктов Жирятинского, Климовского, Новозыбковского и Брянского районов.

Таким образом, природными геохимическими факторами риска распространения эндемических заболеваний среди местного населения, помимо

низкой обеспеченности питьевых вод йодом и селеном, важными для нормального функционирования ЩЖ, могут быть и локально повышенные концентрации марганца, железа и кремния, обусловленные типом водовмещающих пород.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-05-00823).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антипов М.А., Батова Е.А., Бахур А.Е., Безденежных Н.А., Бобков А.Ф., Бородин А.Н., Бородина Т.С., Вакуловский С.М., Васильев В.М., Газиев Я.И., Гоголь С.Б., Гудзенко В.В., Дадыкин С.В., Дубинчук Викт.Т., Дубинчук В.Т., Дубровина Т.Ф., Ежова М.П., Каткова М.Н., Катрич И.Ю., Колесникова Л.В., Кондратьева Э.Н., Костенко В.Н., Куликова Т.М., Максимова А.А., Мартыненко В.П., Назаров Л.Е., Новицкий М.А., Петренко Г.И., Поляков В.А., Пятницкий Н.В., Расторгуев А.В., Рогачевская Л.М., Семенова И.В., Соколовский Л.Г., Степанова К.В., Тертышник Е.Г., Ткаченко А.Е., Уваров А.Д., Яхрюшин В.Н. (2001) Оценка и прогноз качества воды в районах, пораженных в результате Чернобыльской аварии (Брянская область) (1997–2001). Окончательный отчет по Проекту РУС/95/004. Публикация Программы Развития Организации Объединенных Наций (ПРООН), ФСТГМ ОС и МПР РФ. М., 47-75.
- Антонов Ю.Г. (1978) Определяющая роль йода при эндемическом зобе и подвижность ареалов эндемий. *Биологическая роль микроэлементов. Их применение в сельском хозяйстве и медицине*. Кн. 2. Ивано-Франковск, 9-10.
- Василенко И.Я. (1988) Канцерогенное действие радиоактивных изотопов йода. *Вопросы онкологии* (6), 643-645.
- Виноградов А.П. (1946) Геохимическая обстановка в районах эндемического зоба. *Изв. АН СССР. Серия: География и геофизика* 10 (4), 341-355.
- Виноградов А.П. (1927) Йод в природе. *Природа* (9), 670-678.
- Государственный доклад “О состоянии окружающей природной среды Брянской области в 2011 году” (2012). Комитет природопользования и охраны окружающей среды, лицензирование отдельных видов деятельности Брянской области. Брянск, 285 с.
- Государственный доклад “О состоянии окружающей природной среды Брянской области в 2009 году” (2010). Комитет природопользования и охраны окружающей среды, лицензирование отдельных видов деятельности Брянской области. Брянск, 296 с.
- Дедов И.И., Юденич О.Н., Герасимов Г.А., Смирнов Н.П. (1992) Эндемический зоб. Проблемы и решения. *Проблемы эндокринологии* 38 (3), 6-15.
- Денисова О.А., Барановская Н.В., Рихванов Л.П., Черногорюк Г.Э., Калянов Е.В. (2011) Проблема патологии щитовидной железы с позиций геоэкологии и геохимии. *Разведка и охрана недр* (8), 60-63.
- Ермаков В.В. (1987) Флуориметрическое определение селена в продуктах животноводства, органах (тканях) животных и объектах окружающей среды. *Методические указания по определению пестицидов в биологических объектах*. М.: ВАСХНИЛ, 8-18.
- Ершов А.В., Силин И.И., Кривова Ю.С., Губарева Т.И. (2006) Аномалии природного стронция в питьевых водах Калужской области. *Вестник новых медицинских технологий XIII* (4), 161-165.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. (1987) Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 439с.
- Каничева Н.В. (2012) Анализ состояния проблем водоснабжения населения Брянской области. *Вестник Брянской сельскохозяйственной академии* (6), 33-35.
- Кашин В.К. (1987) *Биогеохимия, фитофизиология и агрохимия йода*. Л.: Наука, 261 с.
- Ковальский В.В., Блохина Р.И. (1974) Геохимическая экология эндемического зоба. *Тр. биогеохим. лаб. АН СССР* (13). М.: Наука, 191-216.
- Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Корсакова Н.В., Березкин В.Ю., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Седых Э.М. (2014) Оценка содержания йода и селена в водах питьевого назначения Брянской области в зависимости от водовмещающих пород и условий миграции. *Актуальные проблемы экологии и природопользования* (16). М.: РУДН, 140-143.
- Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Рыженко Б.Н. (2016) Содержание и особенности распределения йода в природных водах Брянской области. *Вестник Тюменского государственного университета. Серия: Экология и природопользование* 2 (1), 8-19.
- Кондратьев В.Г. (1970) Общая гигиена. М.: Медицина, 284 с.
- Коробова Е.М., Рыженко Б.Н., Черкасова Е.В., Седых Э.М., Корсакова Н.В., Данилова В.Н., Хушвахтова С.Д., Березкин В.Ю. (2014) К вопросу о формах нахождения йода и селена в природных водах и их концентрирование на ландшафтно-геохимических барьерах. *Геохимия* (6), 554-568.
- Korobova E.M., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V., Sedych E.M., Korsakova N.V., Danilova V.N., Khushvakhtova S.D., Berezkin V.Y. (2014) Iodine and selenium speciation in natural waters and their concentrating at landscape-geochemical barriers. *Geochem. Int.* 52 (6), 500-514.
- МУК 4.1.033-95. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Определение селена в продуктах питания. Методические указания.
- Никитина Л.П., Иванов В.Н., Аникина Л.В. (1995) Селен в горных породах и почвах. Селен в жизни человека и животных. М.: ВИНТИ РАН, 17-19.
- Оценка и прогноз качества воды в районах, пораженных в результате Чернобыльской аварии (Брянская область; 1997–2001). (2001) Окончательный отчет по проекту РУС/195/004. Москва, 201 с.
- Постановление от 24 февраля 2000 года № 2-1021 Об утверждении региональной программы “Обеспечение населения Брянской области питьевой водой” (с изменениями на 31 июля 2007 года).
- Проскуракова Г.Ф., Швейкина Р.В., Никитина О.В. (1973) Способ определения йода в почве, воде, растениях, молоке и крови. *Докл. 2-го Всес. Симпоз. По методам определения микроэлементов в природных объектах*. Самарканд, 43-44.

- Проскурякова Г.Ф. (1974) Два способа повышения чувствительности роданидно-нитритным методом определения микроколичеств йода. *Агрoхимия* (3), 14-16.
- Прошин А.Д., Дорошенко В.Н. (2005) Дефицит йода среди населения Брянской области. Брянск: ООО "Ладомир", 164 с.
- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. (1970) Методы анализа природных вод. М.: Недра, 488 с.
- Савченко П.С. (1961) Методы химического и микробиологического анализа воды. Киев, 120 с.
- СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения питьевого водоснабжения. Контроль качества.
- СанПиН 2.1.4.1116-02. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.
- СанПиН 2.1.4.1175-02. Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников.
- Свириденко Н.Ю. (1999) Йод-дефицитные заболевания: эпидемиология, диагностика, профилактика и лечение. Автореф...д.м.н. Москва, 49 с.
- Скальный А.В. (2004) Химические элементы в физиологии и экологии человека. М., 216 с.
- Сухина С.Ю., Бондарев Г.И., Поздняковский В.М. (1995) Йод и его значение в питании человека. *Вопросы питания* (3), 12-15.
- Турецкая Э.С., Данилейченко В.А. (1965) Йод, бром, кобальт и медь в питьевых водах горного района и эндемическая болезнь. *Микроэлементы в животноводстве и медицине*. Киев, 62-67.
- Шахтарин В.В. (2000) Сочетанное влияние облучения в малых дозах и йодной эндемии на развитие тиреоидной патологии у детей и подростков. Автореф...д.м.н. Обнинск, 50 с.
- Cardis E., Kesminiene A., Ivanov V., Malakhova I., Shibata Y., Khrouch V., Drozdovitch V., Maceika E., Zvonova I., Vlassov O., Bouville A., Goulko G., Hoshi M., Abrosimov A., Anoshko J., Astakhova L., Chekin S., Demidchik E., Galanti R., Ito M., Korobova E., Lushnikov E., Maksioutov M., Masyakin V., Nerovnia A., Parshin V., Parshkov E., Piliptsevich N., Pinchera A., Polyakov S., Shabeka N., Suonio E., Tenet V., Tsyb A., Yamashita S., Williams D. (2005) Risk of thyroid cancer after exposure to ¹³¹I in childhood. *J. Natl. Cancer Inst.* **97** (10), 724-732.
- Fuge R. (2005) Soils and iodine deficiency. In *Essen. med. geol.: Impacts of the natural environment on public health*, 417-433.
- Fordyce F.M., Johnson C.C., Navaratna U.R.B., Appleton J.D., Dissanayake S.B. (2000) Selenium and iodine in soil, rice and drinking water in relation to endemic goiter in Sri Lanka. *Sci. Total Environ.* (263), 127-141.