

**ХИМИКО-ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРРИТОРИЙ,
ПОДВЕРЖЕННЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ.
I. ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТОКСИЧНОГО
СОСТОЯНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ**

© 2019 г. Ю. И. Скурлатов^{1*}, Е. В. Штамм¹, А. В. Рошин¹,
В. О. Швыдкий², Л. В. Семеняк³, И. В. Семёнова⁴

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

³Всероссийский институт рыбного хозяйства и океанографии, Москва, Россия

⁴Институт проблем мониторинга окружающей среды “НПО “Тайфун” Росгидромета, Обнинск, Россия

*E-mail: yskurlatov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.11.2018;

после доработки 14.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

На примере ряда водных объектов изучены последствия сочетанного воздействия радиационно-химического загрязнения природных вод как среды обитания водных организмов и источников питьевого водоснабжения. В частности, установлено, что в результате радиационного загрязнения после аварии на Чернобыльской АЭС в водной среде Киевского водохранилища сформировалось “сверхокислительное” (с высоким содержанием реакционноспособных окислительных агентов) состояние, на фоне которого происходила гибель взрослых рыб. Аналогичное состояние водной среды было обнаружено и для других водных объектов в регионах, не подверженных явному радиационному загрязнению. В данной работе проанализированы причины и следствия формирования токсичного для рыб и некоторых других гидробионтов “сверхокислительного” состояния природной водной среды, а также представлены результаты исследования химического загрязнения водных объектов и почв районов Калужской области, в наибольшей степени подверженных радиационному воздействию после аварии на ЧАЭС.

Ключевые слова: водные объекты, Чернобыльская АЭС, радиационно-химическое загрязнение, сверхокислительное состояние, токсичность.

DOI: 10.1134/S0207401X19110104

ВВЕДЕНИЕ

Прошло более 30 лет после аварии на Чернобыльской АЭС, в результате которой огромные территории подверглись радиоактивному загрязнению долгоживущими радиоизотопами. На этих территориях проживает и, соответственно, подвергается в той или иной степени хроническому радиационному воздействию большое по численности население. Радиационному воздействию подвергаются также обитатели как сухопутных, так и водных экосистем. Зачастую воздействию радиационного фактора накладывается не химическое загрязнение объектов окружающей среды.

В работах [1–7] установлено, что химическое загрязнение в сочетании с относительно малыми дозами облучения может представлять большую опасность для популяций живых организмов вследствие растянутого во времени отклика биологических си-

стем на слабые воздействия. При этом большую проблему для оценки потенциального мутагенного и канцерогенного риска представляет загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами, сопутствующее радиационному загрязнению. Показано, например, что коэффициент сочетанного действия даже относительно небольших доз радиации при загрязнении водной среды тяжелыми металлами может достигать двух порядков [8].

Трагедия, произошедшая на Чернобыльской АЭС, высветила ряд моментов, которые дали возможность интерпретации наблюдаемых явлений массовой гибели рыб в ряде природных водных объектов и рыбоводных хозяйств. Впервые автор столкнулся с явлением “беспричинной” гибели растительноядных рыб в 1985 году в рыбоводных прудах Слабодзейского рыбокомбината, расположенного на берегу Кучурганского водо-

хранилища, являющегося водоемом-охладителем Кучурганской ГРЭС, использующей в качестве топлива уголь [9]. Оказалось, что момент гибели рыб в рыбоводных прудах совпал с появлением в воде сильных окислителей микроколлоидальной природы. Такое состояние водной среды было охарактеризовано нами как “сверхокислительное”. Добавка в пруды технической аскорбиновой кислоты привела к детоксикации водной среды – возвращению ее к нормальному окислительному состоянию. В результате проведенных исследований мы пришли к выводу, что носителями “сверхокислительных” эквивалентов являются оксиды смешанно-валентного марганца Mn(III,IV). Эти частицы попадали на жабры и в пищевод рыб, приводя к разрушению слизистых тканей. В качестве гипотезы происхождения “сверхокислителей” мы предположили реализацию сочетанного действия повышенного содержания в рыбоводных прудах ионов Mn(II) и наличия в воде Кучурганского водохранилища скрытого радиационного загрязнения, возникающего в результате сжигания большого объема угля, сопровождающегося выбросами в атмосферу в виде аэрозолей “ископаемых” радиоизотопов.

Основанием для данной гипотезы послужили данные, приведенные в работах [10–12] и свидетельствующие о том, что ОН-радикалы, образующиеся в воде при радиационном воздействии, окисляют ионы Mn(II) с образованием чрезвычайно реакционноспособных микроколлоидальных частиц смешанно-валентного марганца Mn(III,IV). Высокая реакционная способность этих частиц связана с высоким, на уровне ОН-радикала, окислительным потенциалом иона Mn(III). Попадая на слизистую оболочку в составе микроколлоидальной частицы, ион Mn(III) окисляет практически любые органические вещества, восстанавливаясь до состояния Mn(II). Образующийся ион Mn(II) окисляется одним из соседних ионов Mn(IV), что приводит к появлению в составе микроколлоидальной частицы двух ионов Mn(III) вместо одного исходного. Далее процесс развивается лавинообразно, пока все ионы Mn(IV), находящиеся в составе Mn(III,IV), не восстановятся до Mn(II) (происходит восстановительное растворение микроколлоидальной частицы смешанно-валентного марганца).

В 1986 году предположение о роли радиационного фактора в возникновении сверхокислительного состояния водной среды получило наглядное подтверждение: сразу после чернобыльской аварии мы проводили исследования на Киевском водохранилище и здесь также столкнулись с массовой гибелью рыбы на фоне возникновения в воде сверхокислительного состояния [13]. При этом произошло резкое изменение гидробиологической ситуации в Киевском водохранилище: вместо преобладания в альгоценозе сине-зеленых водорослей, формировавших ранее в водной среде

Днепровского каскада водохранилищ квазивосстановительное состояние водной среды [14], после чернобыльской аварии в альгоценозе доминировали диатомовые водоросли.

Качественное совпадение наблюдаемых явлений гибели рыбы, перестройки гидробиоценоза и появления в воде микроколлоидальных “сверхокислителей” привело нас к выводу, что возникновение сверхокислительного состояния может служить индикатором скрытого (как в случае Кучурганского водохранилища) радиационного загрязнения водной среды. Позже подтверждение “скрытости” было получено нами при анализе причин массовой гибели частиковых рыб на Куйбышевском водохранилище, а также карпов в прудах крупнейшего в Европе карпового хозяйства, расположенного на берегу Куйбышевского водохранилища. В условиях повышенного содержания в волжской и прудовой воде ионов марганца гибель рыбы происходила в период формирования сверхокислительного состояния. Также сверхокислительное состояние водной среды фиксировалось нами в низовьях рек Вычегда и Северная Двина [15]. Идея о роли сочетанного действия радиационно-химического загрязнения в формировании токсических свойств питьевой воды получила продолжение в проведенных нами исследованиях на территориях Калужской области, подверженных радиационному загрязнению.

Характерной особенностью чернобыльского выброса стала значительная пространственная неоднородность плотности, радионуклидного состава и физико-химических форм выпадения радиоактивных осадков. На территории Калужской области наибольшему загрязнению подверглись южные районы области: Ульяновский, Хвостовичский, Жиздринский и, частично, Людиновский. Радиоактивное загрязнение было обусловлено на 80–90% осаждением мелкодисперсных частиц и аэрозолей, в составе которых первоначально доминировали изотопы йода, затем – цезия, и 10–20% активности было связано с относительно небольшим числом горячих частиц переменного радионуклидного состава. По мере удаления от источника выброса доля топливной компоненты в выпадениях падала и дисперсионный состав горячих частиц изменялся [1].

В июне 1986 г. было проведено сплошное крупномасштабное радиологическое обследование 46 хозяйств Калужской области. В результате было установлено, что суммарная бета-активность почвы в отдельных точках составляла 110–120 Ки/км² при максимальном загрязнении ¹³⁷Cs в 19.5 Ки/км² и ⁹⁰Sr в 0.3 Ки/км².

В радионуклидном составе загрязнения территории Калужской области преобладают изотопы ¹³⁷Cs, на долю которых (по данным на сентябрь 1988 года) приходилось более 90% от суммарной

активности; доля ^{90}Sr в общем загрязнении составляла не более 1–2% [16]. Максимальная плотность содержания изотопов цезия ^{134}Cs и ^{137}Cs в почве примерно в 160 раз выше глобального фонового уровня: $5 \cdot 10^{-2}$ Ки/км². При этом средняя плотность загрязнения изотопом ^{137}Cs почв в Ульяновском районе составляла 4.6 Ки/км², что в 1.7 раз выше, чем в Жиздринском.

В данной работе проведен анализ химического загрязнения объектов окружающей среды Жиздринского и Ульяновского районов Калужской области, которые оказались в числе наиболее пострадавших в результате катастрофы на ЧАЭС. В населенных пунктах этих районов было проведено два цикла натуральных исследований, в ходе которых изучены химическое загрязнение и токсикологические характеристики объектов окружающей среды. Ниже представлены результаты исследования водных объектов и почв по широкому кругу химических загрязнений.

С целью оценки потенциальной опасности загрязнения объектов окружающей среды в отобранных пробах поверхностных и подземных вод помимо общих физико-химических показателей были измерены комплексные показатели содержания органических веществ, концентрации наиболее распространенных тяжелых металлов и содержание органических загрязняющих веществ первого класса опасности – бенз(а)пирена (БП) и изомеров полихлорированных бифенилов (ПХБ). В отобранных пробах почв было определено также содержание большого спектра изомеров полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов (ПАУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализируемые показатели химического состава поверхностных и подземных вод

В ходе натуральных исследований химического загрязнения объектов окружающей среды в Жиздринском и Ульяновском районах Калужской области пробы воды поверхностных и подземных вод отбирали с помощью стандартного оборудования и соответствующих средств пробоотбора. Пробы воды помещали в емкости из стекла и полиэтилена вместимостью 0.5–1.0 дм³. Непосредственно после отбора в пробе воды измеряли температуру, электропроводность и водородный показатель (рН).

Для удаления взвешенных частиц пробы воды фильтровали через стерильные мембранные фильтры с диаметром пор 0.45 мкм компании Millipore. Все градуировочные и модельные водные растворы готовили на дважды дистиллированной воде. В работе использовали хроматографически чистые органические растворители, коммерческие реактивы марок “х. ч” и “ч. д. а” и соответствующие

стандартные государственные образцы. Показатели химического состава проб воды определяли в соответствии с методическими указаниями из [17, 18].

При анализе загрязнения почв из пахотного горизонта отбирали пробы весом до 0.5 кг, методом квартования отбирали усредненную пробу весом примерно 200 г, высушивали ее при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, удаляли посторонние предметы и растительные остатки, растирали в фарфоровой ступке и просеивали через сито диаметром 1 мм. Для получения водной вытяжки использовали 0.1 М калий хлористый, который добавляли к навеске воздушно-сухой почвы в соотношении 1 : 5. В качестве контроля при определении показателей состава вытяжек из почв использовали тот же объем 0.1 М раствора КСl, который проводили через все операции анализа. При определении содержания в пробах воды БП с помощью люминесцентного метода использовали реактивы фирмы “Fluka A.G.” (Швейцария).

Для определения содержания в почве ПХБ и ПАУ использовали 10–12 г усредненной пробы в воздушно-сухом состоянии; для контроля полноты извлечения ПХБ в образец почвы вводили раствор внутреннего стандарта, содержащий 60 нг конгенера ПХБ#11 и 5 нг конгенера ПХБ#112; при определении ПАУ в анализируемый образец почвы вносили по 100 нг дейтерированных нафталина, фенантрена, аценафтена, хризена и перилена.

Образцы с внесенными внутренними стандартами ПХБ и ПАУ растирали с сульфатом натрия до пылеобразного состояния и дважды экстрагировали в объеме 30 см³ дихлорметана на ультразвуковой бане в течение 12 мин. Объединенные экстракты концентрировали до объема в 0.5 см³ с использованием ротормного испарителя.

Экстракты, содержащие в качестве внутреннего стандарта конгенеры ПХБ#11 и ПХБ#112, элюировали н-гексаном в объеме 40 см³ на пробу. Экстракты, содержащие в качестве внутреннего стандарта дейтерированные нафталин, фенантрен, аценафтен, хризен и перилен, элюировали смесью гексан–дихлорметан в соотношении 1 : 4 объемом 35 см³ на пробу. Очистку экстрактов осуществляли на хроматографической колонке с 6 г 3%-ного дезактивированного силикагеля (компания Merck, размер частиц – 60–120 меш). Очищенные экстракты концентрировали до 1 см³ с помощью ротормного испарителя, затем переносили в микроиалу и отдували до конечного объема в 0.1 см³.

При анализе на содержание в почве конгенов ПХБ и ПАУ целевую фракцию анализировали в режиме программирования температуры: ПХБ – от 80 до 180 °С со скоростью 20 град/мин и далее от 180 до 280 °С со скоростью 4 град/мин, ПАУ – от 60 до

200°C со скоростью 20 град/мин и далее от 200 до 280°C со скоростью 10 град/мин. Расчет концентраций конгенов ПХБ и ПАУ проводили по методу внутреннего стандарта, добавляемого в конечный экстракт непосредственно перед инструментальным анализом. При анализе ПХБ в качестве внутреннего стандарта использовали 5 нг конгенера ПХБ#166, при анализе ПАУ – 150 нг 1-бромадмантана фирмы компании Sigma-Aldrich (USA).

В качестве аналитического окончания использовали метод хромато-масс-спектрометрии с разделением компонентов на высокоэффективной кварцевой капиллярной колонке 30 м × 0.25 мм с фазой DB-5MS в режиме программирования температуры. Анализ проводили на хроматографе Varian Saturn 4D. Выделенные компоненты идентифицировали по наличию характеристических ионов в масс-спектре и по совпадению времен удерживания с временами удерживания соответствующих соединений, находящихся в стандартной калибровочной смеси [19].

В Жиздринском и Ульяновском районах Калужской области объектами исследований были выбраны питьевые воды из подземных источников, а также поверхностные воды из водотоков, которые широко используются местным населением для хозяйственно-бытовых нужд. Пробы воды отбирались из колодцев, колонок и водопровода централизованного снабжения. Исследования качества водной среды были проведены для двух основных гидрологических фаз – осенней межени (осень – 20.09.1999) и весеннего паводка (весна – 12.05.2000).

В отобранных пробах воды определены физико-химические показатели (рН, минерализация, содержание главных ионов, форм азота), а также валовое содержание в воде десяти наиболее распространенных тяжелых металлов: Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Co, Cd и V. Из органических загрязняющих веществ, отнесенных к первому классу опасности, определяли содержание БП как индикатора загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами и конгенов ПХБ, начиная с дихлорированных соединений.

При определении класса чистоты природной водной среды помимо измерения содержания индивидуальных компонентов в работе были использованы комплексные показатели, среди которых – количество эфирорастворимых веществ (ЭРВ), перманганатная окисляемость (ПО), биохимическое потребление кислорода (БПК₅).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты физико-химического исследования проб воды, отобранных из поверхностных вод и источников питьевого водоснабжения, по общим показателям и содержанию в воде главных

ионов и биогенных элементов представлены в табл. 1 и 2.

В большинстве изученных проб показатель рН изменялся в диапазоне 7.2–7.7. Исключение составили пробы воды из колодцев населенных пунктов Зикеево (Жиздринский район) и Кцынь (Ульяновский район), в которых фиксировались пониженные значения рН (5.63–6.28) при предельно допустимых для питьевой воды значениях $6.5 < \text{pH} < 8.5$. Повышенная кислотность является крайне неблагоприятным фактором, так как при пониженных значениях рН существенно возрастает доля подвижного, водорастворимого радиоактивного цезия, а также тяжелых металлов и некоторых токсичных органических соединений, например фенолов, нитрозоаминов и др.

Общий уровень минерализации отобранных проб воды варьирует в диапазоне от 200 до 650 мг/дм³, что ниже допустимого уровня (<1000 мг/дм³) и соответствует низко- и среднеминерализованным водам. По содержанию главных ионов вода в подавляющем большинстве классифицируется как гидрокарбонатно-кальциевая, так как суммарный вклад гидрокарбонатных анионов и катионов кальция в пробах воды составляет свыше 70%, а в некоторых пробах он превышает даже 90% от общей суммы ионов. Общая жесткость в большинстве проб воды составляет <7 мг-экв/дм³, т.е. находится в пределах санитарно-гигиенических значений ПДК_{пит.}

Из главных ионов для целей питьевого снабжения нормировано содержание в воде только хлоридных и сульфатных ионов. Установлена линейная зависимость частоты возникновения всех форм рака от содержания в питьевой воде сульфатов [20, 21]. С соотношением хлоридов и сульфатов в известной мере связаны заболевания нервной системы. Результаты анализа свидетельствуют, что содержание этих ингредиентов во всех пробах воды удовлетворяет нормативным требованиям. Абсолютное содержание и соотношение между главными ионами в воде питьевых источников в большинстве случаев не зависят от фазы водного режима, т.е. наблюдаемые концентрации этих ингредиентов являются типичными.

Из биогенных элементов с гигиенической точки зрения наиболее важными являются минеральные формы азота. Изучению влияния азота нитратов и нитритов на формирование различных патологий уделяется большое внимание [22]. В частности, установлено, что частота цереброваскулярных нарушений в значительной мере коррелирует с содержанием в питьевой воде нитритов.

В большинстве зарегистрированных случаев метгемоглобинемия возникала в результате использования колодезной воды с высоким содержанием нитратов. Выявлены случаи заболевания метгемоглобинемией и при концентрациях азота

Таблица 1. Главные ионы, рН и минерализация (ΣU) поверхностных вод и вод подземных источников питьевого снабжения населенных пунктов Жиздринского и Ульяновского районов Калужской области

Место отбора проб	Время года	рН	Fe _{общ} , мг-экв/дм ³	Показатели минерального состава, мг/дм ³					
				Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	ΣU
Ульяновский район									
Волосово-Дудино	осень	7.46	7.4	104	27.4	273	36.6	77	527
Ульяново	осень	7.22	6.8	88	28.5	495	10.5	14	647
	весна	7.18	6.8	83	32.6	458	8.8	10.8	609
Дурнево	осень	7.70	6.9	92	27.4	360	29.8	48	584
Заречье	осень	7.66	5.2	69	21.4	280	9.5	75	460
	весна	7.72	5.5	75	21.8	265	7.9	60.3	437
Дудоровский	осень	7.42	5.6	86	15.5	396	17.1	28.0	424
	весна	7.50	4.3	60	16.3	230	11.1	16.7	343
Кцынь	осень	5.95	4.8	82	8.1	280	54.8	28	205
	весна	6.17	3.8	58	11.7	51.2	60.5	20.0	222
Крапивна	осень	7.24	3.5	57	8.4	44	2.8	5.1	511
Жиздринский район									
Младенск	осень	6.58	6.2	104	11.9	227	40.7	71	474
Судимер	осень	7.63	5.8	73	26.2	295	1.5	124	538
	весна	7.98	5.8	69	27.9	279	1.9	92	488
Коллективизатор	осень	6.28	2.7	49	3.5	111	15.8	57	248
Жиздра	осень	7.94	3.7	59	9.5	241	4.5	8.1	327
	весна	7.49	3.7	63.5	5.8	233	4.7	5.4	318
Мужитино	осень	6.92	5.1	90	7.2	174	20.3	70	368
	весна	6.96	5.1	73	17.4	146	18.9	57.5	320
Акимовка	осень	7.02	2.9	53	3.6	168	5.8	15	251
Зикеево	осень	5.63	3.6	53	11.7	38	79	74	316
	весна	5.86	3.9	58	12.8	43.5	132.8	56.3	396
Река Вытебеть	осень	7.67	5.2	77	16.6	239	4.0	87	431
	весна	7.71	4.2	65	11.4	207	5.3	34.3	323
Река Рессета	осень	7.64	2.8	43	8.3	114	3.5	63	237
	весна	7.46	2.7	46	4.6	108	1.8	43.7	208
Река Жиздра	осень	7.70	2.7	47	3.6	171	2.8	10.7	240
	весна	7.38	2.1	39	2.3	106	2.3	6.8	161
Пруд в поселке Коллективизатор	осень	7.58	3.0	51	5.2	168	1.0	9.0	240
ПДК _{пит}		6.5–8.5	<7.0	–	–	–	350	500	1000

Примечание: в этой и остальных таблицах “осень” – отбор проб в осеннюю межень (20.09.1999 г.), “весна” – отбор проб в весенний паводок (12.05.2000 г.); в этой и во всех последующих таблицах жирным шрифтом выделены значения, превышающие нормативы ПДК.

нитратов в питьевой воде ниже 10 мг N/дм³ [22]. Как следует из данных, приведенных в табл. 2, на обследованных территориях по содержанию в питьевой воде азота нитратов наблюдается неблагоприятный фон: в некоторых источниках водоснабжения обнаружено более чем двух- и даже трехкратное превышение санитарно-гигиенических нормативов по этому ингредиенту.

Из минеральных микрокомпонентов химического состава питьевой воды большое значение имеют данные о содержании в питьевой воде тяжелых металлов. Известно, что как избыток микроэлементов, так и их недостаток могут быть причиной развития и/или усиления различных патологий в организме человека. В качестве примера можно привести результаты изучения токсичности мар-

Таблица 2. Содержание биогенных элементов в поверхностных водах и в воде источников питьевого водоснабжения населенных пунктов Ульяновского и Жиздринского районов

Место отбора проб	Время года	SiO ₂ , мг Si/дм ³	Азот минеральный, мг N/дм ³			PO ₄ ³⁻ , мг P/дм ³
			NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	
Ульяновский район						
Волосово-Дудино	осень	10.6	н/обн	0.008	30.0	0.05
Ульяново	осень	8.9	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн
	весна	5.1	0.04	н/обн	0.25	0.03
Дурнево	осень	10.5	н/обн	н/обн	10.5	0.07
Заречье	осень	7.7	н/обн	—	н/обн	н/обн
	весна	4.6	н/обн	0.001	0.06	<0.01
Крапивна	осень	9.8	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн
Дудоровский	осень	5.7	н/обн	н/обн	0.70	н/обн
	весна	4.1	0.02	н/обн	0.39	0.01
Кцынь	осень	12.4	0.15	0.020	5.4	<0.01
	весна	2.7	0.03	0.057	18.2	<0.01
Жиздринский район						
Младенск	осень	16.5	0.15	н/обн	17.0	0.55
Судимир	осень	4.5	0.39	0.015	0.15	н/обн
	весна	2.7	н/обн	0.003	0.46	н/обн
Жиздра	осень	16.2	0.60	н/обн	0.20	0.11
	весна	9.5	0.66	н/обн	0.06	0.39
Мужитино	осень	17.8	н/обн	0.008	24.0	0.87
	весна	13.5	н/обн	0.005	20.8	<i>0.51</i>
Акимовка	осень	19.3	н/обн	н/обн	3.4	0.23
Зикеево	осень	18.8	0.13	н/обн	25.4	0.19
	весна	8.6	0.06	0.002	17.3	0.37
Река Вытебеть	осень	6.7	0.12	0.004	0.35	0.04
	весна	3.7	0.29	0.004	0.17	0.03
Река Рессета	осень	6.5	0.20	н/обн	0.25	0.10
	весна	6.8	0.51	0.006	0.23	0.20
Река Жиздра	осень	8.4	0.27	н/обн	0.24	0.10
	весна	5.7	0.45	0.007	0.46	0.18
ПДК _{пит}		10.0	2.0	1.0	9.0	0.5

ганца и железа, которые из микроэлементов в природных водах представлены в наибольших концентрациях [23]. Как указывалось выше, наличие радиационного загрязнения при повышенной концентрации в воде ионов марганца может приводить к образованию в воде горячих частиц смешанно-валентного марганца Mn(III, IV).

В табл. 3 приведены данные по содержанию в отобранных пробах воды ионов тяжелых металлов и ионов стабильного стронция (Sr). Содержание кадмия и ванадия в изученных пробах воды оказалось ниже предела обнаружения, в связи с

чем данные по этим металлы в табл. 3 не представлены.

Сравнительный анализ содержания тяжелых металлов в пробах поверхностных и подземных вод в различные гидрологические фазы свидетельствует, что в наибольшей мере режим питания влияет на содержание железа, марганца и цинка. Например, обнаружено, что в паводок содержание железа в пробе воды из водопровода в поселке Заречье было обнаружено почти в 20 раз, а из колонки в Жиздре — в 10 раз было больше по сравнению с межженным периодом. В еще большей мере фаза водного режима отражается на со-

Таблица 3. Содержание тяжелых металлов в воде (в мкг/дм³)

Место отбора	Время года	Fe	Mn	Sr	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Co
Ульяновский район										
Волосово-Дудино	осень	130	15	–	8.5	30	9.9	3.4	2.1	<1.0
Ульяново	осень	80	21	–	3.2	30	6.3	3.4	<1.0	1.3
	весна	50	57	1400	1.4	11	3.1	1.7	5.6	–
Дурнево	осень	100	9	–	6.9	20	7.2	2.7	3.6	1.5
Заречье	осень	70	84	–	1.5	30	8.9	2.4	<1.0	1.0
	весна	1300	42	23200	1.7	240	2.8	2.6	3.9	–
Крапивна	осень	90	13	–	1.5	50	<5.0	2.7	<1.0	1.0
Дудоровский	осень	50	7	–	2.9	20	<5.0	1.7	2.2	1.6
	весна	130	7	200	2.6	7	5.6	2.1	<1.5	–
Кцынь	осень	190	117	–	3.7	110	<5.0	2.2	10.2	<1.0
	весна	90	130	300	1.0	23	0.8	0.9	17.8	–
Жиздринский район										
Младенск	осень	40	26	–	5.5	10	<5.0	3.1	17.4	1.0
Судимир	осень	190	7	–	13.9	30	<5.0	1.4	<1.0	<1.0
	весна	60	5	55000	0.4	4	1.8	1.9	1.6	–
Коллективизатор	осень	50	102	–	2.6	30	<5.0	2.3	4.9	<1.0
Жиздра	осень	370	129	–	2.5	10	<5.0	1.6	2.7	<1.0
	весна	3020	96	1500	0.5	6	1.4	2.0	2.6	–
Мужитино	осень	130	24	–	4.3	110	6.9	3.4	3.7	<1.0
	весна	210	25	400	4.9	273	4.2	5.5	8.8	–
Акимовка	осень	110	16	–	2.9	10	<5.0	2.4	2.5	1.5
Зикеево	осень	90	79	–	11.5	100	<5.0	2.6	40.3	1.4
	весна	70	50	300	6.9	218	3.7	4.8	41.4	–
Река Вытебеть	осень	280	40	–	0.5	20	<5.0	2.6	<1.0	<1.0
Река Рессета	осень	240	19	–	0.5	10	<5.0	2.0	<1.0	<1.0
	весна	1540	210	2000	0.7	4.5	2.7	1.5	<1.5	–
Река Жиздра	осень	340	23	–	1.5	30	<5.0	3.1	2.8	<1.0
	весна	1210	234	1200	1.5	3.5	3.8	0.8	4.1	–
Пруд в поселке Коллективизатор	осень	120	11	–	0.5	10	<5.0	3.4	<1.0	<1.0
ПДК _{пит}		300	100	7000	1000	5000	30.0	50.0	100.0	100.0

держании железа и марганца в поверхностных водах. В результате поверхностного смыва в паводковый период содержание железа в пробах речной воды было примерно в 5 раз, а марганца – почти на порядок выше, чем в период осенней межени.

По ионам железа выявлены случаи превышения действующего санитарно-гигиенического норматива: в питьевой воде поселка Заречье содержание железа составило 5 ПДК_{пит}, а в поселке Жиздра – свыше 10 ПДК_{пит}. В случае марганца превышение или приближение к величине санитарно-гигиенического норматива (100 мкг/дм³)

обнаружены в 30% проб. Наибольшее содержание марганца (1.3 ПДК) найдено в пробах воды из колонки в населенном пункте Жиздра и из колодца в поселке Кцынь.

Содержание других ионов тяжелых металлов в пробах подземных и поверхностных вод изменялось в широких пределах, однако превышения санитарных норм не обнаружено. Более того, в пробах питьевой воды обследованных населенных пунктов обнаружен явный недостаток меди. Содержание меди в питьевой воде варьировало в пределах от 1.5 до 13.9 мкг/дм³ при ПДК_{пит} = 1000 мкг/дм³. Дефицит меди в питьевой воде может иметь серьезные

Таблица 4. Содержание бенз(а)пирена в речной и питьевой воде из подземных источников водоснабжения населенных пунктов Ульяновского и Жиздринского районов Калужской области

Место отбора проб	Концентрация бенз(а)пирена, нг/дм ³	
	осень	весна
Ульяновский район		
Ульяново	0.6	3.7
Заречье	6.0	4.0
Крапивна	1.0	—
Дудоровский	2.2	3.9
Жиздринский район		
Младенск	1.2	—
Судимир	9.4	5.2
Жиздра	0.6	3.7
Мужитино	1.0	7.8
Акимовка	0.8	—
Зикеево	0.3	3.9
Река Рессета	—	4.0
Река Жиздра	—	3.7
ПДК	5.0	

последствия для потомства, особенно на самых ранних стадиях формирования основных биохимических систем в организме ребенка. В этой связи следует отметить, что на примере микроводорослей было показано, что дефицит меди в воде приводит к формированию дыхательных апоферментов, не содержащих меди в активном центре [24].

Содержание в отобранных пробах воды бенз(а)пирена как индикатора загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами приведено в табл. 4. Из этой таблицы следует, что БП присутствует практически во всех проанализированных пробах подземных вод. В целом, в 20% случаев в пробах питьевой воды содержание БП было выше допустимой нормы, и в 50% — близким к ней. При этом загрязнение подземных вод полициклическими ароматическими углеводородами оказалось более высоким, чем поверхностных. Необходимо особенно подчеркнуть, что загрязнение питьевых вод бенз(а)пирена в обследованных населенных пунктах *носило не единственный характер, а повторялось год за годом*. В свою очередь, это означает, что химическое загрязнение питьевой воды особо опасными токсическими веществами в рассматриваемом регионе, вероятно, является рядовым событием.

Результаты натурных исследований по содержанию в воде конгенеров ПХБ с одинаковым числом атомов хлора в боковой цепи, а именно,

дихлор- (ΣДХБ), трихлор- (ΣТХБ), тетрахлор- (ΣТеХБ), пентахлор- (ΣПХБФ), гексахлорбифенилов (ΣГХБ) и в целом по сумме ПХБ (ΣПХБ), приведены в табл. 5.

Обращает на себя внимание тот факт, что на содержание конгенеров ПХБ влияет гидрологическая фаза в режиме питания подземных вод. В водопроводной воде поселка Заречье, где эксплуатируются глубокие водоносные горизонты, повышенное содержание ΣПХБ в течение сезона не изменялось. Результат представляет интерес с точки зрения оценки степени влияния инфильтрационных потоков на химический состав питьевой воды. Поскольку для централизованного снабжения населения питьевой водой в данном населенном пункте используются более глубокие водоносные горизонты, чем в случае с колодцами и колодцами, факт хронического загрязнения подземных вод химическими веществами, которые имеют преимущественно антропогенное происхождение, свидетельствует о слабой защищенности не только верхних, но и глубоких водоносных горизонтов.

Санитарно-гигиенические нормативы установлены только по суммарному содержанию в питьевой воде три-, тетра- и гексахлорбифенилов. Для всех этих соединений ПДК_{пит} составляют 1 мкг/дм³. Ни в одной из изученных проб воды содержание ПХБ не превышало данного норматива. В целом сравнение данных двух гидрохимических съемок показывает, что в осеннюю межень средний уровень загрязнения питьевой воды органическими токсикантами в изученных населенных пунктах примерно в 3 раза выше, чем в весеннее половодье.

Степень химического загрязнения питьевой воды за счет отдельных ингредиентов в исследованных населенных пунктах была оценена также по индексу суммарного загрязнения (ИСЗ). Этот показатель определяется как сумма отношений измеренных концентраций каждого из нормируемых загрязняющих веществ к их санитарно-гигиеническому нормативу (ПДК_{пит}) [25–27]. По результатам двух гидрохимических съемок значения ИСЗ в пробах питьевой воды изменяются в диапазоне от 1.2 до 14.0 (табл. 6). Если в осеннюю межень в пробах воды, отобранных из колодцев в поселках Мужитино и Зикеево, максимальные величины индекса ИСЗ, составившие соответственно 6.2 и 4.7, были обусловлены превышением ПДК_{пит} только по биогенным элементам, относящимся к третьему классу опасности, то в период весеннего половодья значения индекса ИСЗ в большинстве из обследованных населенных пунктов оказались значительно выше, причем за счет превышения санитарных норм по содержанию тяжелых металлов БП, т.е. загрязняющих веществ, которые более опасны для здоровья человека по сравне-

Таблица 5. Суммарное содержание групп ПХБ с одинаковым числом атомов хлора и их общей суммы (в нг/дм³) в речной и питьевой воде из подземных источников водоснабжения населенных пунктов Ульяновского и Жиздринского районов Калужской области

Место отбора пробы	Содержание конгенов ПХБ, нг/дм ³										
	ΣДХБ	ΣТХБ		ΣТеХБ		ΣПХБФ		ΣГХБ		ΣПХБ	
	весна	осень	весна	осень	весна	осень	весна	осень	весна	осень	весна
Река Ресета	—	—	4.05	—	8.17	—	12.62	—	2.28	—	27.12
Река Жиздра	13.2	—	36.49	—	1.32	—	1.97	—	—	—	39.78
Ульяново	—	0.60	0.65	2.00	0.60	—	0.33	1.75	1.09	3.75	2.77
Заречье	0.15	2.03	2.22	1.53	3.54	3.65	3.84	0.26	0.56	7.47	10.66
Крапивна	—	2.00	—	2.34	—	5.40	—	0.72	—	10.48	—
Дудоровский	0.24	0.61	0.85	1.00	0.84	4.25	2.76	2.63	1.21	9.49	5.90
Младенск	—	0.83	—	2.22	—	3.06	—	0.31	—	6.43	—
Судимир	—	0.88	0.25	1.42	0.14	5.15	—	0.57	—	8.01	0.39
Жиздра	—	1.03	—	0.31	—	3.73	—	0.79	—	5.85	—
Мужитино	—	2.37	0.24	2.76	—	9.67	—	3.05	—	17.85	0.24
Акимовка	—	1.03	—	2.24	—	5.99	—	0.88	—	9.55	—
Зикеево	—	2.05	0.24	4.72	—	14.1	—	2.47	—	23.34	0.24

Примечание: в табл. 5 и 8 применяются следующие сокращения: ДХБ – дихлорбифенилы, ТХБ – трихлорбифенилы, ТеХБ – тетрахлорбифенилы, ПХБФ – пентахлорбифенилы, ГХБ – гексахлорбифенилы, ПХБ – полихлорированные бифенилы.

Таблица 6. Комплексные показатели качества подземных и поверхностных вод

Место отбора проб	ИСЗ		ЭРВ, мг/л		ПО, мг О ₂ /л	
	осень	весна	осень	весна	осень	весна
Волосово-Дудино	4.4	—	1.10	—	0.29	—
Ульяново	1.5	1.3	1.12	—	0.58	0.69
Дурнево	2.4	—	0.75	—	2.22	—
Заречье	1.2	7.6	0.95	—	0.98	1.0
Крапивна	1.6	—	0.63	—	0.49	—
Дудоровский	1.2	1.4	0.78	—	1.22	1.85
Кцынь	1.2	3.3	1.25	—	1.06	2.94
Младенск	1.9	—	2.33	—	4.24	—
Судимир	1.9	9.3	2.05	0.23	0.65	0.69
Коллективизатор	1.2	—	1.63	0.18	5.63	—
Жиздра	4.5	14.0	1.35	—	3.50	2.93
Мужитино	6.2	7.2	1.07	0.20	2.61	2.0
Акимовка	3.3	—	0.26	—	0.16	—
Зикеево	4.7	5.0	0.80	0.35	6.28	5.44
Река Вытебеть	—	—	1.05	—	4.65	5.17
Река Ресета	—	—	1.35	—	10.1	9.7
Река Жиздра	—	—	—	—	9.70	8.5
ПДК _{пит}	<1.0		<3.0		<5.0	

нию с биогенными элементами. Значения индекса ИСЗ в пробах питьевой воды, отобранных в источниках питьевого водоснабжения в поселках Заречье, Мужитино, Жиздра и Судимир (табл. 6), оказа-

лись близкими к 10 и даже выше, что по существующим требованиям считается очень опасным.

По результатам двух съемок величина показателя ПО, который используют для комплексной

Таблица 7. Содержание ПАУ в образцах почвы (в мкг/кг)

Наименование полиароматического углеводорода	Место отбора проб почв					
	берег реки Роскета	Мужитино, огород	Зикеево, поле	Судимир, поле	Волосово-Дудино, огород	Заречье, поле
Нафталин	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
1-Метилнафталин	8.3	2.7	10.0	<0.6	2.4	18.0
2-Метилнафталин	9.1	4.7	17.8	3.1	3.6	18.9
Аценафтилен	<0.3	<0.3	1.2	1.3	<0.3	2.3
Аценафтен	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Флюорен	0.8	11.8	1.0	0.6	0.8	1.2
Фенантрен	4.8	14.0	8.5	5.9	6.6	13.4
Антрацен	<0.3	<0.3	<0.3	1.2	1.2	<0.3
Флюорантен	1.3	61.4	6.1	13.4	15.2	19.3
Пирен	1.0	26.9	4.4	8.1	10.0	8.8
Бенз(а)антрацен	<0.5	0.7	1.7	5.3	4.9	4.5
Хризен	0.7	0.8	3.3	7.2	8.2	8.7
Бенз(б)флюорантен	<0.5	33.2	5.9	12.5	13.9	17.8
Бенз(к)флюорантен	<0.5	11.3	1.5	12.5	13.7	6.5
Бенз(е)пирен	<0.5	12.0	2.9	9.9	6.5	11.4
Бенз(а)пирен	<0.5	18.0	2.4	11.1	6.6	9.4
Перилен	<0.8	4.0	<0.5	2.5	<0.5	1.2
Индено(1,2,3-сд)пирен	<0.8	20.5	2.6	12.4	9.6	10.3
Дибенз(а, h)антрацен	<0.8	6.4	<0.8	2.4	<0.8	2.1
Бенз(г, h)перилен	<0.8	14.7	2.6	9.1	6.7	11.5

оценки содержания гумусовых веществ преимущественно биогенного происхождения, закономерно оказалась в поверхностных водах больше, чем в подземных.

Одним из важных комплексных показателей загрязнения природных вод токсическими органическими веществами принято считать [28–30] содержание в воде ЭРВ. В изученных пробах питьевой воды этот показатель изменялся от 0.2 до 2.3 мг/дм³. Причем необходимо отметить, что для проб, отобранных весной, этот показатель оказался существенно ниже, чем для этих же источников осенью. В известной мере эта тенденция совпадает с данными по содержанию ПХБ.

Содержание легкоокисляемых растворимых органических веществ (РОВ) по показателю БПК₅ в пробах воды из подземных источников сравнительно низкое (в среднем ниже 0.4 мг О₂/дм³) и, в отличие от гумусовых РОВ (по показателю ПО), существенно ниже ПДК₅ (3.0 мг О₂/л). В пробах поверхностных вод значения этого показателя закономерно были выше, чем в подземных водах.

Потенциальную опасность для человека и животных представляет загрязнение не только вод-

ной среды, но и почв, прежде всего с позиции возможной миграции загрязняющих веществ по элементам пищевой цепочки. Уровень загрязнения почв полициклическими ароматическими углеводородами и конгенерами ПХБ представлен в табл. 7, 8. Повышенные концентрации ПХБ в пробах почвы и в питьевой воде в одних и тех же населенных пунктах свидетельствуют о том, что химическое загрязнение глубоких водоносных горизонтов является типичным и закономерным из-за процессов миграции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основным объектом проведенных натуральных исследований была питьевая вода в районах Калужской области, подверженных радиационному загрязнению. Пробы воды отбирали из источников питьевого водоснабжения, которые эксплуатируют разные водоносные горизонты и, следовательно, имеют различную защищенность. Для выявления сезонных особенностей влияния режима питания на состав и свойства водной среды натурные исследования проведены с учетом гидрологического режима. Качество питьевой воды было оценено более чем по 50 показателям, кото-

Таблица 8. Содержание ПХБ в образцах почвы (в мкг/кг)

Конгенер ПХБ	Место отбора проб почв					
	берег реки Рессета	Мужитино, огород	Зикеево, поле	Судимир, поле	Волосово- Дудино, огород	Заречье, поле
#6 2,3'-ДХБ	н/о	н/о	0.12	н/о	0.02	н/о
#8 2,4'-ДХБ	н/о	н/о	0.23	0.11	0.20	0.29
#16 2,2',3-ТХБ	н/о	н/о	0.18	0.06	0.20	0.56
#16 2,2',3-ТХБ	н/о	н/о	0.29	0.11	0.42	0.25
#26/#25 2,3',5-/2,3',4-ТХБ	н/о	н/о	н/о	н/о	0.04	н/о
#28/#31 2,4,4'-/2,4',5-ТХБ	0.53	0.11	0.33	0.12	0.79	1.34
#33 2',3,4-ТХБ	0.19	0.03	0.10	0.07	0.20	0.39
#22 2,3,4'-ТХБ	н/о	н/о	0.04	н/о	0.17	0.23
#52 2,2',3,6-ТехБ	0.21	н/о	0.12	0.09	0.12	0.60
#49 2,2',4,5'-ТехБ	0.10	н/о	0.07	0.06	0.09	н/о
#44 2,2',3,5-ТехБ	0.11	0.18	0.06	0.13	0.16	н/о
#41 2,2',3,4-ТехБ	0.12	н/о	0.04	0.07	0.16	н/о
#95 2,2',3,5',6-ПХБФ	0.10	0.08	0.09	0.07	0.04	н/о
#84 2,2',3,3',6-ПХБФ	0.08	0.13	0.08	0.11	0.17	0.44
#99 2,2',4,4',5-ПХБФ	н/о	н/о	0.06	н/о	н/о	н/о
#87 2,2'3,4,5'-ПХБФ	0.06	н/о	н/о	0.04	н/о	н/о
#110 2,3,3',4',6-ПХБФ	0.05	0.05	н/о	н/о	н/о	н/о
#138 2,2',3,4,4',5'-ГХБ	н/о	н/о	0.05	н/о	н/о	н/о
Сумма ПХБ	1.60	0.88	2.19	1.29	3.03	4.97

Примечание: н/о – не обнаружено.

рые включали загрязняющие вещества первого класса опасности, в том числе бенз(а)пирен и конгенеры полихлорированных бифенилов.

В половине из обследованных населенных пунктов в подземных источниках питьевого водоснабжения выявлена неблагоприятная ситуация по режиму биогенных элементов: обнаружена высокая повторяемость превышения ПДК_{пит} по содержанию азота нитратов. Результаты обследования для двух гидрологических периодов свидетельствуют, что изменение концентрации биогенных элементов в питьевой воде, прежде всего, из верхнего водоносного горизонта, имеет сезонный ход. Это – признак слабой защищенности “верховодки” от антропогенного загрязнения.

Естественными геохимическими особенностями можно объяснить сверхнормативное содержание в водной среде некоторых микроэлементов. Например, в питьевой воде из подземных источников в населенных пунктах Заречье, Кцынь, Судимир, Жиздра обнаружено превышение почти на порядок санитарно-гигиенических нормативов по содержанию стабильного стронция, ионов железа и марганца. При этом из изученных тяжелых металлов сезонный ход в наи-

большей мере выражен для содержания в подземных и поверхностных водах железа, марганца и цинка.

Обнаружение повышенных концентраций ПАУ в источниках питьевого водоснабжения населения и повышенных концентраций свинца и ПХБ в пробах воды свидетельствует о систематическом характере антропогенного загрязнения. При этом загрязнение воды полихлорированными бифенилами более характерно для глубоких водоносных горизонтов, чем для “верховодки”.

Одной из скрытых угроз, связанных с качеством питьевой воды в районах радиационно-химического загрязнения, является опасность появления в воде частиц смешанно-валентного марганца. Данная опасность может проявиться себя при проведении токсикологических исследований, результаты которых будут представлены в отдельной публикации.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15 государственного задания № 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петин В.Г., Жураковская Г.П., Пантюхина А.Г., Рассохина А.В. // Радиационная биология. Радиационная экология. 1999. Т. 39. Вып. 1. С. 113.
2. Бурлакова Е.Б., Алесенко А.В., Молочкина Е.М. и др. Биоантиоксиданты в лучевом поражении и злокачественном росте. М.: Наука, 1975.
3. Tsjino I., Yamazaki T., Masutani M. et al. // Cancer Chemother. Pharmacol. 1999. V. 43. № 1. P. 29.
4. Меньшов В.А., Шишкина Л.Н., Кишиновский З.Н. // Прикл. биохимия и микробиология. 1994. Т. 30. Вып. 3. С. 441.
5. Финдлей Дж.Б., Эванс У.Г. Биологические мембраны. Методы. М.: Мир, 1990.
6. Itzhaki R., Gill D.M. // Anal. Biochem. 1964. V. 9. P. 401.
7. Кайране Ч.Б., Бауманис Э.А., Бурлакова Е.Б. и др. // Вопр. мед. химии. 1979. Т. 25. Вып. 6. С. 776.
8. Список ПНД Министерства Природы РФ, 1996. Анализ токсичности воды. Метод оценки токсичности воды с помощью интенсивности люминесценции светящихся бактерий; <https://www.lawmix.ru/expertlaw/242879>
9. Duca G., Skurlatov Yu., Sychev A. Redox Catalysis and Ecological Chemistry. Chishinau: Publishing Centre M.S.U., 2002.
10. Lume-Pereira C., Baral S., Henglein A., Janata E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5772.
11. Baral S., Lume-Pereira C., Janata E., Henglein A. // Ibid. 1985. V. 89. P. 5779.
12. Baral S., Lume-Pereira C., Janata E., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 6025.
13. Скурлатов Ю.И., Сиренко Л.А., Штамм Е.В. // Радиоактивное и химическое загрязнение Днепра и его водохранилищ после аварии на Чернобыльской АЭС. Киев: Наук. думка, 1992. С. 16.
14. Штамм Е.В. // Экологическая химия водной среды. Матер. I Всесоюз. шк. / Под ред. Скурлатова Ю.И. М.: ЦМП ГКНТ, 1988. С. 278.
15. Максименко П.Ю., Штамм Е.В., Козлов Ю.П., Фрог Б.Н., Скурлатов Ю.И. // Вестн. РУДН. Сер. “Экология и безопасность жизнедеятельности”. 2000. № 1. С. 16.
16. Щеглов А.И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах. М.: Наука, 1999.
17. РД 52.18.191-89. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислотно-растворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. М.: Госкомгидромет, 1990.
18. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семенова А.Д. Л.: Гидрометеиздат, 1977.
19. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Михай А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986.
20. Голубев М.И. // Тр. биохим. лаборатории. Т. 22. М.: Наука, 1991. С. 92.
21. Двойрин В.В., Тойкка М.А., Тамми З.А. Пути и методы изучения геохимических аспектов эпидемиологии злокачественных опухолей. М.: Медицина, 1970. С. 131.
22. Нитраты, нитриты и N-нитрозосоединения. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Женева: ВОЗ, 1981. Вып. 5.
23. Королев А.А., Моденова О.А. // Гигиена и санитария. 1991. № 11. С. 15.
24. Sandmann G. // Physiol. Plant. 1985. V. 65. P. 481.
25. СанПиН № 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. М.: Минздрав СССР, 1988.
26. Руководство по контролю качества питьевой воды. Т. 1. Женева: ВОЗ, 1986.
27. Правила охраны поверхностных вод. М.: Госкомприрода СССР, 1991.
28. Vartiainen T., Liimatainen A. // Mutation Res. 1986. V. 169. P. 29.
29. Waters L.C., Schenley R.L., Owen B.A. et al. // Environmental and Molecular Mutagenesis. 1989. V. 14. № 4. P. 254.
30. Wigilius B., Boren H., Grimvall A. et al. // Total Environ. 1988. V. 74. P. 75.