

Статья принята в печать и будет опубликована в журнале:  
«Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле»

**Зависимость биодоступности соединений свинца в почвах от источника загрязнения (на примере г. Мехико и горнорудного района Парраль, Мексика)**

*Седов Николай Сергеевич, Черных Наталья Анатольевна,  
Ромеро Франсиско, Касаткин Андрей Владимирович, Евдокимов Сергей Виталиевич*



DOI: <https://doi.org/10.21638/spbu07.2023.408>

Дата получения рукописи: 28.12.2022

Дата принятия рукописи в печать: 10.11.2023

**Для цитирования:** Седов, Н. С., Черных, Н. А., Ромеро, Ф., Касаткин, А. В., Евдокимов, С. В. (2023) Зависимость биодоступности соединений свинца в почвах от источника загрязнения (на примере г. Мехико и горнорудного района Парраль, Мексика). *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 68 (4).

<https://doi.org/10.21638/spbu07.2023.408>

Это неотредактированный файл принятой к публикации рукописи. До публикации в окончательном виде она будет подвергнута редактированию и верстке. Обратите внимание, что во время производственного процесса могут быть выявлены ошибки, влияющие на содержание. К данной рукописи применяются все правовые оговорки, относящиеся к журналу.

УДК 574

**Зависимость биодоступности соединений свинца в почвах от источника загрязнения (на примере г. Мехико и горнорудного района Парраль, Мексика)**

*Седов Николай Сергеевич<sup>1</sup>, Черных Наталья Анатольевна<sup>2</sup>, Ромеро Франсиско<sup>3</sup>, Касаткин Андрей Владимирович<sup>1</sup>, Евдокимов Сергей Виталиевич<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Ведущий научно-исследовательский и проектно-изыскательский институт промышленной технологии, Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., 33;

<sup>2</sup> Московский государственный институт международных отношений (Университет) МИД России, Российская Федерация, 119454, Москва, пр-т Вернадского, 76;

<sup>3</sup> Национальный автономный университет Мексики, Мексика, 04510, Мехико, Койоакан;

Седов Н. С.: nssedov@gmail.com

Черных Н. А.: nssedov@rambler.ru

Ромеро Ф.: nssedov@rambler.ru

Касаткин А. В.: avkasatkin@gmail.com

Евдокимов С. В.: evdokimov.s.v@vnipipt.ru

**Аннотация**

Оценка и мониторинг загрязнения почв тяжелыми металлами в большинстве случаев производится на основе их валовых концентраций, в то время как риски негативного воздействия на здоровье человека в значительной степени определяются содержанием биодоступных форм. Статья посвящена изучению зависимости биодоступности соединений свинца в поверхностных почвенных горизонтах от источника загрязнения и преобладающей формы поступления контаминанта. Для проведения исследований были выбраны две территории, контрастно различающиеся по источникам загрязнения, в Мексике – мегаполис Мехико, источником свинца в почвах которого являются продукты сгорания этилированного бензина; и горнорудный район, расположенный в южной части штата Чиуауа, отвалы рудников которого являются источником потенциально токсичных элементов, включая свинец. Валовые концентрации свинца определялись рентгенофлуоресцентным методом, биодоступность

свинца определялась методом экстракции, основанном на имитации желудочного и кишечного растворов. Как показали исследования, и в городе Мехико (особенно в центральной части города), и в горнорудном районе штата Чиауа валовые концентрации свинца в несколько раз превышают фоновые значения. В почвах горнорудного района при средней валовой концентрации 787,5 мг/кг, содержание биодоступных форм в среднем составляет 64%, а в мегаполисе (г. Мехико) при средней валовой концентрации 324,7 мг/кг, средняя биодоступность составляет более 83%, в некоторых случаях достигает 100%. По результатам проведенных анализов можно сделать вывод, что несмотря на значительно более низкие валовые концентрации свинца в городе Мехико, опасность негативного воздействия на человека выше, чем в горнорудном районе, загрязненном отходами металлургической промышленности. Это объясняется тем, что основное влияние на биодоступность свинца имеет форма, в которой он присутствует. Зависимость биодоступности свинца от валового содержания в пределах каждого района исследований не выявлена.

**Ключевые слова:** биодоступность, валовая концентрация, загрязнение, свинец, Мексика

## **Введение**

Среди разнообразных веществ, загрязняющих окружающую среду, тяжелые металлы (свинец, медь, цинк, никель, кобальт, олово, висмут, ртуть и др.) и их соединения выделяются высокой токсичностью, распространенностью и способностью к аккумуляции в живых организмах, вызывая в дальнейшем ряд серьезных заболеваний.

Источники поступления тяжёлых металлов в окружающую природную среду весьма разнообразны. Главным природным источником металлов являются горные породы (магматические и осадочные) и связанные с ними геохимические аномалии. Основными антропогенными источниками данных элементов служат предприятия по добыче и переработке чёрных и цветных металлов, ТЭС и ТЭЦ, транспорт, машиностроительная и химическая промышленность.

В подавляющем большинстве почвенно-экологических обследований (Водяницкий и Яковлев, 2011), а также в нормирующих документах (Водяницкий, 2012) закреплены параметры, связанные с валовыми концентрациями. В то же время давно известно, что разные типы соединений тяжелых металлов в различной степени усваиваются организмом человека и участвуют в биологических процессах. В связи с этим в мировой

практике все большую роль играют исследования биодоступности металлов; распространяется мнение, что на содержании именно биодоступных, а не валовых форм должно основываться определение рисков для здоровья населения, а также планирование мероприятий по ремедиации загрязненных почв (Kumpiene et al., 2017). Следует, однако, определить само понятие «биодоступность», поскольку в обширной литературе, посвященной техногенному загрязнению различных природных сред, смысл данного термина варьирует. В отечественных публикациях он чаще всего используется в достаточно широком смысле: как совокупность соединений загрязнителей (в нашем случае – тяжёлых металлов), могущих быть усвоенными различными живыми организмами. Данный показатель изучается применительно к самым разнообразным биологическим объектам: например, водных животных при анализе загрязнения вод (Моисеенко, 2019) или растений – при оценке загрязненности городских почв (Гордеева и др., 2010), анализируются влияющие на него природные факторы и ремедиационные технологии, например, известкование (Зубков, Зубкова, 2013). Биодоступность связывают с экотоксичностью (Моисеенко, 2019) и с еще одним важным параметром – подвижностью контаминантов – под которой понимается содержание наиболее миграционно-способных форм (Водяницкий, 2008), определяемое с помощью селективных вытяжек (Кузнецов, Шимко, 1990).

В международной практике экотоксикологических исследований и оценки экологических рисков термин «биодоступность» (bioavailability, также oral bioavailability и absolute bioavailability), имея схожую смысловую нагрузку, используется в гораздо более узком значении. Применительно к тяжелым металлам в почве он определяется следующим образом: «доля в поглощенной дозе, которая поступает в центральную кровеносную систему из желудочно-кишечного тракта» (Rubi et al., 1999). В нашей работе мы используем данное определение биодоступности. Именно этот показатель считается ключевым при оценке токсичности тяжелых металлов в почвах и рисков, связанных с попаданием почвенного материала в пищеварительную систему человека, особенно детей (Rubi et al., 1993, 1996).

В российской литературе сведения о биодоступности тяжелых металлов, содержащихся в почвах, для человека пока единичны (Филиппова и др. 2013).

Существует два основных подхода к изучению биодоступности тяжелых металлов для человека (Седов, Максимова, 2012). В основе первого лежат исследования на экспериментальных животных (*in-vivo* тесты). Для таких тестов используются животные, у которых биохимические процессы в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ) схожи с

процессами в ЖКТ человека. Обычно это свиньи, карликовые свиньи (мини-пиги), кролики, мыши, крысы, обезьяны. Однако этот подход является достаточно медленным, дорогостоящим и спорным с этической точки зрения.

Альтернативой методам *in-vivo* являются лабораторные методы оценки биодоступности (*in-vitro* тесты) – определение растворимой фракции в условиях, имитирующих выщелачивание загрязняющих веществ и их соединений из твёрдой матрицы в ЖКТ человека. Лабораторные тесты оценки оральной биодоступности основаны, как правило, на физиологических особенностях ЖКТ маленьких детей (0-5 лет), которые подвергаются наибольшему риску случайного проглатывания почвы, и наиболее восприимчивы к негативному воздействию факторов окружающей среды. В рамках этого подхода наиболее распространены два метода: последовательный метод, основанный на использовании пепсина и органических кислот (Ruby at al., 1993; Ruby at al., 1996) и метод SBRC, основанный на использовании глицина (Drexler at al., 2007; Kelley at al., 2002). Первый метод включает в себя фазу воздействия желудочного сока и фазу воздействия кишечного сока на исследуемый образец, в то время как второй метод включает в себя только имитацию желудочного сока.

Цель данной работы – показать, насколько разные по источникам и типам загрязнения объекты могут различаться по биодоступности загрязнителей. Мы исследовали эту проблему на примере загрязнения свинцом. Свинец применяется в металлургической, химической, электротехнической и атомной промышленности. По объёму промышленного производства он занимает четвёртое место в группе цветных металлов после алюминия, меди и цинка. Однако по масштабам выброса в атмосферу свинец занимает первое место среди микроэлементов (Полянский, 1986). Свинец и его соединения опасны кумулятивностью эффекта, высоким коэффициентом накопления в организме, малой скоростью и неполнотой выделения с продуктами жизнедеятельности. При свинцовой интоксикации происходят серьёзные изменения в нервной системе человека, нарушаются терморегуляция, кровообращение и трофические процессы, изменяются иммунобиологические свойства организма и его генетический аппарат (Быков и др., 2001).

К настоящему времени накоплена информация о том, что концентрации биодоступных форм свинца, помимо валового содержания загрязнителя в значительной степени зависят от типа почв и характеристик почвенной среды (Черных и Сидоренко, 2003; Yan et al., 2017). Однако, данные о биодоступности в почвах и поверхностной пыли в зависимости от источника загрязнения пока малочисленны и противоречивы. Например, имеются как

данные о меньшей биодоступности свинца в случаях, когда источником загрязнения является металлургическая промышленность по сравнению с городским загрязнением, так и об отсутствии существенных отличий (Vi et al., 2015).

Для проведения исследований были выбраны две территории, контрастно различающиеся по источникам загрязнения, в Мексике – стране с развитой горнорудной промышленностью и высоким уровнем урбанизации, с которыми связаны растущие экологические проблемы. Первая территория – мегаполис Мехико. Город занимает лидирующее положение по численности населения, на данный момент в нем проживает более 20 миллионов человек. Перенаселенность Мехико создает проблему высокой загруженности автомагистралей города, что негативно влияет на экологическое состояние окружающей природной среды, включая повышенные концентрации свинца в почвах разных частей города (Morton-Dermea et al., Седов и др., 2012). Основным источником свинцового загрязнения являлись продукты сгорания этилированного бензина, который использовался в качестве автомобильного топлива до середины девяностых годов, таким образом основной путь его поступления в городские почвы – аэрозольный. Дополнительным источником загрязнения городских почв свинцом являются строительные и бытовые отходы, включающие коммерческие свинецсодержащие продукты: краски, аккумуляторы и т.п.. Вторая территория – горнорудный район, расположенный в южной части штата Чиуауа (главный населенный пункт района – город Парраль). Отвалы рудников и обогатительных фабрик исследуемого района содержат остаточные сульфиды металлов, которые являются источником потенциально токсичных элементов, включая свинец, и создают условия для загрязнения почв как в непосредственной близости от отвалов, так и на значительном удалении от них, вследствие переноса материала водной и ветровой эрозией. Задачей данного исследования было установить, в какой степени контрастные различия в источниках загрязнения свинцом влияют на биодоступность соединений этого элемента в загрязненных почвах, а также выяснить, имеется ли связь между величинами валового содержания свинца в почвах и его биодоступных форм.

## **Объекты и методы исследования.**

### **1. Объекты исследований**

Мехико расположен почти в центральной части страны, на высоте 2240 м над уровнем моря, в южной части Мексиканского нагорья. Он занимает днище и склоны межгорной котловины, со всех сторон окаймленной горами вулканического происхождения. Климат

субтропический. Средняя температура воздуха в январе составляет +12 °С, в июле — +17 °С. среднегодовое количество осадков — 750 мм. Мехико – главный политический и экономический центр Мексики, с 1821 года является столицей. На данный момент в Мехико проживает около 20 миллионов человек.

Пробы почвы отбирались из различных районов города, образцы фоновых почв, представленных андосолями (темногумусовые вулканические почвы), были отобраны в пригородных районах под естественной лесной растительностью (рисунок 1).

Вторым объектом исследований являлся горнорудный район, расположенный в южной части штата Чиуауа примерно в 210 км на юг от столицы штата (рисунок 2). Этот район включает один населенный пункт - город Парраль с населением 113 843 человека. Район расположен в провинции Центральная Меса, характеризуемой пустынными ландшафтами, в которых возвышаются отдельные горные сооружения, разделенные широкими равнинами со слабыми уклонами. Преобладающий климат района – семиаридный, среднегодовая температура 17,3 °С, среднегодовое количество осадков – 491,4 мм. Согласно данным INEGI (Национальная система статистической и географической информации) в почвенном покрове региона доминируют слаборазвитые почвы: лептосоли и регосоли.

В этом районе в результате 100 лет добычи и обогащения сернистых минералов цинка, свинца, серебра и золота скопились тонкодисперсные отходы, которые в виде отвалов размещались на месте производства и в настоящее время являются локальным источником загрязнения почв окружающих территорий. Были взяты два образца – J1 и J2 – непосредственно с поверхности отвала, расположенного вблизи северной окраины города и 8 образцов (S1 – S8) – из поверхностного горизонта почв в черте города к югу от отвала на следующем удалении от его подножья: S6 – 0,4 км, S5 и S7 – 1 км, S1, S2 и S4 – 1,5 км, S3 – 2 км, S8 – 4 км.

## **2. Методы исследований**

Все отобранные образцы почв были доставлены в лабораторию экологической геохимии Института геологии Национального Университета Мексики (Universidad Nacional Autónoma de México).

Перед проведением анализов образцы были высушены и просеяны стандартным ситом до размера <250-µm, так как именно эта фракция чаще всего попадает в организм человека, особенно детей (через загрязненные руки, пищу и т.п.).

Валовые концентрации Pb определялись рентгенофлуоресцентным методом с помощью портативного анализатора NITTON XLt3 производства Thermo Scientific с предварительным тонким размалыванием гомогенизированных образцов в ступке из оксида циркония, в соответствии со стандартизированным методом US-EPA 6200.

Биодоступность свинца определялась методом экстракции, основанный на физиологии человека (The Physiologically Based Extraction Test, PBET). Этот тест является по существу двухступенчатой последовательной экстракцией с использованием различных ферментов для имитации среды желудка или кишечника: эффект желудочного сока создает раствор, в состав которого входят деионизированная вода, лимонная кислота, малеиновая кислота, молочная кислота и уксусная кислота при pH 1,5, для моделирования кишечной среды в смесь почва/желудочный экстракт добавляют желчные соли свиньи и свиной панкреатин, при этом pH раствора доводится до 7 прибавлением соды.

Метод экстракции PBET включает следующие операции:

- подготовка образцов. (высушивание, просеивание);
- определение валовой концентрации Pb в просеянных образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа;
- моделирование биодоступности в условиях желудка: приготовление синтетического желудочного раствора, постановка его реакции с просеянным образцом почвы, определение содержания свинца в растворе методом атомно-адсорбционной спектроскопии (АА); расчет желудочной биодоступности Pb по формуле:

$$B_{ж} = \frac{C_{жэ} \cdot 0,1л}{C_{тф} \cdot 0,001кг};$$

- моделирование биодоступности в условиях кишечного тракта с помощью синтетического кишечного раствора по аналогичной схеме, расчет кишечной биодоступности Pb по формуле:

$$B_{к} = \frac{C_{кэ} \cdot 0,1л}{C_{тф} \cdot 0,001кг}$$

В формулах использованы следующие обозначения:  $B_{ж}$  и  $B_{к}$  – соответственно, желудочная и кишечная биодоступность;  $C_{жэ}$ ,  $C_{кэ}$  и  $C_{тф}$  – концентрации свинца, соответственно, в желудочном и кишечном экстрактах и валовое содержание в твердой фазе образца.

В образцах из г. Мехико определялась только биодоступность в условиях желудка методом SBRC при pH 1,5 (Kelly et al., 2002), который аналогичен желудочной фазе метода RBET и позволяет провести сопоставление двух региональных блоков результатов.

### **3. Результаты исследований.**

#### **3.1. Результаты исследований в городе Мехико.**

В таблице 1 приведены результаты анализов «условно фоновых» проб из пригородной зоны, в таблице 2 приведены результаты анализов образцов загрязненных почв города Мехико.

Сравнение содержания свинца в почвах города Мехико и фоновых образцах указывает на значительное загрязнение городских почв данным элементом. Максимум превышения отмечается в почвах центральных и южных районов города (образцы №№5,34) – более чем в 10 раз. Наименьшие значения зарегистрированы в почвах восточных районов – превышение составляет около 3 раз (образцы №№8,9,16). Разброс валовых содержаний свинца находится в диапазоне от 125 мг/кг до 1186 мг/кг. Количество биодоступных форм также высокое.

Биодоступность свинца во всех отобранных образцах городских почв значительная - от 60 до 100%, однако зависимость биодоступности от валового содержания свинца не выявлена. Минимальные и максимальные значения встречаются как при низких, так и при высоких значениях валового содержания свинца. Например, образец №6 с высоким валовым содержанием и высокой биодоступностью; образец №34 с аналогично высоким валовым, но с низкой биодоступностью; в образце №19 валовое содержание низкое, а биодоступность высокая; в образце №10 оба параметра имеют пониженные значения.

#### **3.2. Результаты исследований в штате Чиуауа (г. Парраль).**

При проведении анализа образцов загрязненных почв и отвалов горнорудного района Мексики были получены следующие результаты (таблица 3).

Проведённые исследования показали, что валовые концентрации свинца в почвах и отвалах горнорудного района, штат Чиуауа, ожидаемо высокие: максимальная концентрация свинца в почвах - 1680 мг/кг (образец S6), максимальная концентрация свинца в отвалах – 10566 мг/кг (образец J2). Во всех исследуемых образцах почв значения существенно превышают фоновые, измеренные под естественной лесной растительностью в пригородах Мехико, а также в большинстве случаев - значения,

полученные в черте города Мехико. Однако следует иметь в виду, что фоновые концентрации в горнорудном районе должны быть заведомо выше за счет повышенного содержания свинца в почвообразующей породе. Значения в отвалах многократно превышают даже самые высокие показатели в мегаполисе Мехико. Биодоступность свинца в желудочной фазе составила от 8 до 100%, среднее значение – 64% в кишечной – гораздо ниже, от 0 до 36%. Обращает на себя внимание значительный разброс значений биодоступности, особенно – в желудочной фазе.

### **Обсуждение результатов.**

Как показали исследования, и в городе Мехико (особенно в центральной части города), и в горнорудном районе штата Чиуауа валовые концентрации свинца в несколько раз превышают фоновые значения.

Из полученных результатов видно, что в горнорудном районе штата Чиуауа (г. Парраль) при средней валовой концентрации 787,5 мг/кг, содержание биодоступных форм в среднем составляет 64%. А в мегаполисе (г. Мехико) при средней валовой концентрации 324,7 мг/кг, средняя биодоступность составляет более 83%, а в некоторых случаях достигает 100%.

На рисунке 3 показано сравнение валовых концентраций и содержание биодоступных форм свинца в г. Парраль и г. Мехико. По результатам проведенных анализов можно сделать вывод, что несмотря на значительно более низкие валовые концентрации свинца в городе Мехико, опасность негативного воздействия на человека выше, чем в горнорудном районе, загрязненном отходами металлургической промышленности. Это объясняется тем, что основное влияние на биодоступность свинца имеет форма, в которой он присутствует. В горнорудном районе Парраль соединения свинца присутствуют преимущественно в форме крупных зерен первичных кристаллических минералов, оставшихся после обогащения – галенита ( $PbS$ ) и англезита ( $PbSO_4$ ), для которых характерны, соответственно низкая (галенит) и средняя (англезит) биодоступность (Rubi et al., 1999). В Мехико основная предполагаемая форма – связанная с органическими компонентами, адсорбированная на тонкодисперсных минеральных частицах так как основным источником загрязнения был этилированный бензин и продукты его сгорания. Бытовое загрязнение, вызванное свинцовосодержащими коммерческими продуктами (красители, аккумуляторы и т.п.) приводит к появлению в городских почвах оксидов и карбонатов свинца. Все эти формы характеризуются очень высокой биодоступностью (Rubi et al., 1999). Для подтверждения

данного предположения необходимо определение фракционного состава соединений тяжелых металлов в почвах Мехико, данные о котором пока отсутствуют. Имеющиеся данные по фракционированию тяжелых металлов в почвах Москвы – мегаполиса, сходного с Мехико по численности населения и масштабом антропогенной нагрузки - показывают, что большая часть свинца в них связана с органическими соединениями (20-30%) и глинистыми минералами (40-60%) (Пляскина 2007) – что согласуется с нашей гипотезой.

Сходные закономерности были выявлены при исследовании биодоступности тяжелых металлов на территориях с различным типом загрязнения на Южном Урале (Филиппова и др. 2013). Техногенные почвы, источником загрязнения которых являлись предприятия цветной металлургии показали еще более низкую долю биодоступных форм свинца – 16-42% вблизи Карабашского и менее 8,2% в окрестностях Медногорского комбинатов. При этом валовые концентрации очень высоки и в ряде случаев превышают таковые в Паррале, доходя в Карабашских почвах до 1045 мг/кг. В тех же районах в придорожной пыли выявлены гораздо более высокие значения биодоступности свинца – до 55,2-77,6% в Карабаше. Как и мы, авторы связывают это увеличение с поступлением значительной части этого загрязнителя в форме металлоорганических соединений из автомобильного топлива.

Данная тенденция, однако не была выявлена при сопоставлении биодоступности свинца в пыли районов индустриального и городского загрязнения в юго-западном Китае: в обоих случаях эта величина варьировала в сходных пределах; в объектах, связанных с загрязнением предприятиями цветной металлургии снижения биодоступности не наблюдалось (Vi et al. 2015). Возможно отчасти это объясняется тем, в этом последнем случае изучалась не почва в целом, а поверхностная пыль. В этом достаточно тонкодисперсном материале концентрируются загрязнители, связанные с самыми мелкими фракциями. Специальными исследованиями было установлено, что биодоступность свинца существенно зависит от размера частиц, с которыми связан этот элемент, быстро увеличиваясь с его уменьшением (Rubi et al., 1999, Juhasz et al. 2011).

Зависимость биодоступности свинца от валового содержания в ходе работ не выявлена. Для выяснения причин этого явления, а также очень сильного варьирования биодоступности, также требуется более детальное исследование состава и свойств почв, а также анализ фракций тяжелых металлов. В качестве предварительной гипотезы для горнорудного района вблизи г. Парраль мы предполагаем зависимость биодоступности от степени выветренности и окисленности материалов отвалов, как в первоначальном

залегании, так и переотложенного. По мере окисления сульфидов в этом материале свинец переходит из галенита, обладающего крайне низкой биодоступностью, в англезит, а также в формы, адсорбированные на (гидр)оксидах железа, которые одновременно синтезируются при окислении отвалов; эта трансформация сопровождается ростом биодоступности (Rubi et al., 1999).

### Список литературы

Быков А.А., Ревич Б.А. (2001). *Оценка риска загрязнения окружающей среды свинцом для здоровья детей в России*. Москва: Мир;

Водяницкий Ю.Н. (2008). *Тяжелые металлы и металлоиды в почвах*. Москва: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН;

Водяницкий Ю.Н. (2012). Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах. *Журнал «Почвоведение»*, 3, 368-375;

Водяницкий Ю.Н., Яковлев А.С. (2011). Оценка загрязнения почвы по содержанию тяжелых металлов в профиле. *Журнал «Почвоведение»*, 3, 329-335;

Гордеева О.Н., Белоголова Б.А., Гребенщикова В.И. (2010). Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе "почва-растение" в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье). *Проблемы региональной экологии*, 3, 108-113;

Зубков Н.В., Зубкова В.М. (2013). Известкование почвы, загрязненной тяжелыми металлами, и элементный состав растений. *Вестник МГПУ, Серия «Естественные науки»*, 2 (12), 79-90;

Кузнецов В. А., Шимко Г. А. (1990). *Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях*. Минск: Наука и техника;

Моисеенко Т.И. (2019). Биодоступность и экотоксичность металлов в водных системах: критические уровни загрязнения. *Геохимия*, 7, 675-688;

Полянский Н.Г. (1986). *Свинец, монография*. Москва: Наука;

Седов Н.С., Максимова О.А. (2012). Обзор методов in vitro оценки оральной биодоступности металлов и металлоидов из загрязненных почв. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*, 4, 98-104;

Седов Н.С., Черных Н.А., Ромеро Ф.М., Самора-Мартинес О. (2012). Свинец в почвах Мехико: содержание, пространственное варьирование, доступность для человека. *Вестник РУДН*, 3, 14-18;

Филиппова К.А., Лонщакова Г.Ф., Удачин В.Н., Аминов П.Г., Кайгородова С.Ю. (2013). Биодоступность Cu, Zn, Pb, Cd в техногенных почвах, дорожной и чердачной пыли городов Южного Урала с медеплавильным производством. *Ekologia: Przemysl. Nauka i studia*, 26, 38-41;

Черных Н.А., Сидоренко С.Н. (2003). *Экологический мониторинг токсикантов в биосфере, монография*. Москва: РУДН.

Bi X., Li Z., Sun G., Liu J., Han Z. (2015). In vitro bioaccessibility of lead in surface dust and implications for human exposure: a comparative study between industrial area and urban district. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 191-197;

Drexler JW, Brattin WJ. (2007). An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: With validation. *Hum Ecol Risk Assess*, 13, 383–401;

Kelley, M.E., Brauning, S.E., Schoof, R.A., Ruby, M.V. (2002). Assessing oral bioavailability of metals in soil. *Battelle Press. Reviews in Columbus*, 124, 67-75;

Kumpiene J., Giagnoni L., Marschner B., Denys S., Mench M., Adriaensen K., Vangronsveld J., Puschenreiter M., Renella G. (2017), Assessment of methods for Determining bioavailability of trace elements in soils. *Reviews in Pedosphere*, 27, 389-406;

Morton-Bermea O., Hernández-Álvarez E., González-Hernández G., Romero F., Lozano R., Beramendi-Orosco L.E. (2009), Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 101, 218—224;

Ruby M.V., Davis A., Link T.E., Schoof R., Chancy R.L., Freeman G.B., Bergstrom P. (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environ. Sci. Technol*, 27, 2870-2877;

Ruby M., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental science & technology*, 30, 422-430;

Ruby, M.V.; Schoof, R.; Brattin, W.; Goldade, M.; Post, G.; Harnois, M.; Mosby, D.E.; Casteel, S.W.; Berti, W.; Carpenter, M.; Edwards, D.; Cragin, D.; Chappell, W. (1999), Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environ. Sci. Technol*, 33, 3697-3705;

Yan K., Dong Z., Wijayawardena A., Liu Y., Naidu R., Semple K. (2017). Measurement of soil lead bioavailability and influence of soil types and properties. *Reviews in Chemosphere*, 184, 27-42;

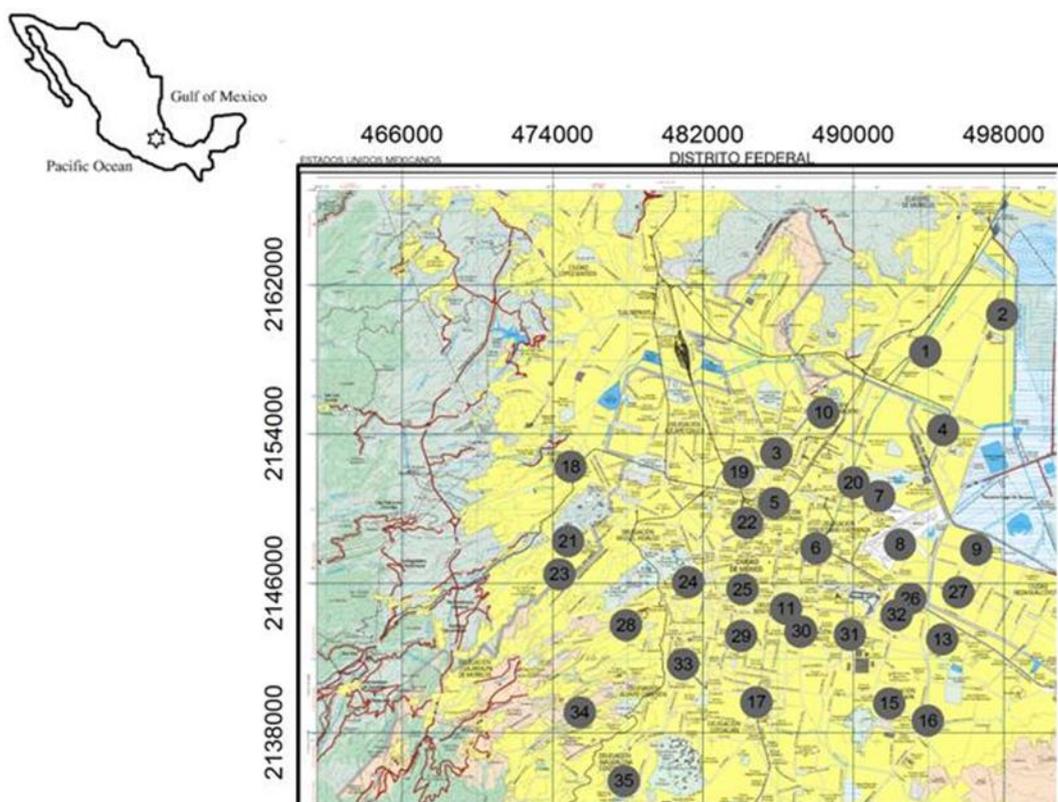


Рисунок 1 - схема отбора проб почвы в г. Мехико



Рисунок 2 - штат Чиуауа

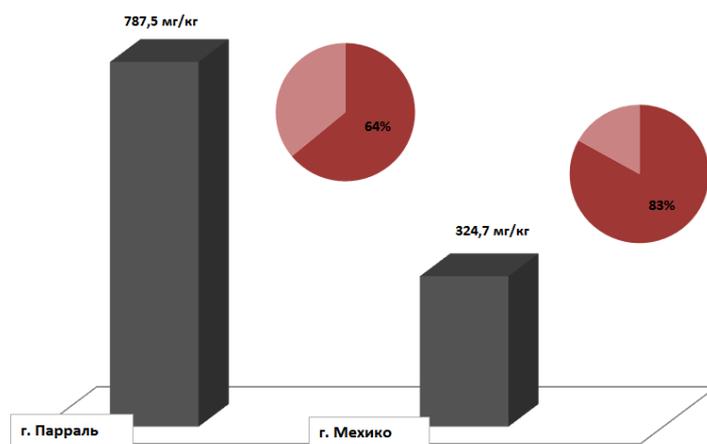


Рисунок 3 - сравнение валовых концентраций и содержания биодоступных форм свинца различного происхождения

Таблица 1 – валовое содержание свинца в пробах под лесной растительностью

№ образца	Валовое содержание мг/кг
1-5	19
6-10	66
11-15	72
16-20	77
21-25	39
Среднее	54,6

Таблица 2 - Содержание свинца в почвах г. Мехико и его биодоступность

Образец	Pb (мг/кг)		Pb-биодоступность, $B_{лс}$ %
	Валовой (FRX)	Биодоступный (AA)	
1	250	223	89
2	201	171	85
3	345	253	73
4	204	181	89
5	1186	1016	86
6	316	277	88
7	240	193	81
8	174	143	82
9	183	170	93
10	317	190	60
11	552	333	60
12	233	213	91
13	382	383	100
14	259	241	93
15	253	233	92
16	125	145	100
17	322	201	62
18	167	136	81
19	197	196	100

20	210	171	82
21	356	278	78
22	283	230	81
23	486	383	79
24	239	199	83
25	271	206	76
26	211	139	66
27	248	249	100
28	208	177	85
29	518	442	85
30	311	268	86
31	315	296	94
32	282	272	96
33	397	326	82
34	638	392	61
35	487	330	68

Таблица 3 - валовые концентрации и биодоступность свинца в загрязнённых почвах и отвалах района Парраль

№ образца	Валовая концентрация Pb, мг/кг	Биодоступность	
		Желудочная стадия, Б <sub>ж</sub> , %	Кишечная стадия, Б <sub>к</sub> , %
<b>Почвы</b>			
S1	344	96	0 <sup>(1)</sup>
S2	832	69	3
S3	743	56	0 <sup>(1)</sup>
S4	546	89	8
S5	622	100	29
S6	1680	37	0 <sup>(1)</sup>
S7	733	8	0 <sup>(1)</sup>
S8	800	57	9
Сред. знач.	787,5	64	6
<b>Отвалы</b>			
J1	10566	35	12
J2	2030	89	36

## **Dependence of bioavailability of lead compounds in soils on the type and source of contamination (the example of Mexico City and mining area of Parral, Mexico)**

*Nikolay S. Sedov<sup>1</sup>, Natalia A. Chernykh<sup>2</sup>, Francisco Romero<sup>3</sup>, Andrey V. Kasatkin<sup>1</sup>, Sergey V. Evdokimov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Joint-stock company «VNIPromtekhologii», Russian Federation, 115409, Moscow, Kashirskoye schosse, 33;

<sup>2</sup> Moscow State Institute of International Relations, Russian Federation, pr. Vernadskogo, 76;

<sup>3</sup> National Autonomous University of Mexico, Mexico, 04510, Mexico City, Coyoacan;

Sedov N. S.: nssedov@gmail.com

Chernykh N. A.: nssedov@rambler.ru

Romero F.: nssedov@rambler.ru

Kasatkin A. V.: avkasatkin@gmail.com

Evdokimov S. V.: evdokimov.s.v@vnipipt.ru

### **Abstract**

Evaluation and monitoring of soil contamination with heavy metals relies in most cases on their bulk concentrations whereas the risks of negative effects on human health depend upon the content of their bioavailable forms. The paper presents the study of the dependence of lead bioavailability in the surface soil horizons upon the contamination type and source. Two territories in Mexico with sharp difference of the source of pollution: Mexico City megapolis where the lead in soils originates from the ethyl gasoline burning and mining district in the south of Chihuahua State where the mine tailings are the source of the toxic elements including lead. Bulk lead concentrations were measured by the X-ray fluorescence method, bioavailability was estimated by the method imitating the effect of the stomach and intestine solutions. The research has shown that both in Mexico City (especially in its central part) and in the mining district in the Chihuahua State bulk lead concentrations are several times higher than the background values. The soils of the mining district have average bulk lead concentrations 787,5 mg/kg and show the average bioavailability values 64% whereas in the Mexico City megapolis average bulk concentrations of lead are lower - 324,7 mg/kg but bioavailability reaches 83% and in some samples even 100%. These results support the conclusion that despite lower bulk lead concentrations in Mexico City the risk of its negative

effect on humans is higher than in the mining district polluted with the wastes of mining industry. The explanation of the observed tendency is that the chemical form of lead has a major influence on its bioavailability. Dependence of bioavailability upon the bulk concentrations within each study territory has not been established

**Keywords:** bioavailability, bulk concentration, contamination, lead, Mexico

### List of literature

Bi X., Li Z., Sun G., Liu J., Han Z. (2015). In vitro bioaccessibility of lead in surface dust and implications for human exposure: a comparative study between industrial area and urban district. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 191-197;

Bykov A, Revich B. (2001). Assessment of the risk of environmental pollution with lead for childrens health in Russia. *Occupational medicine and industrial ecology*, 5, 6-10; (In Russian)

Chernykh N., Sidorenko S. (2003). *Enviromental monitoring of toxicants in the biosphere, monography*, Moscow: RUDN Publ. (In Russian)

Drexler JW, Brattin WJ. (2007). An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: With validation. *Hum Ecol Risk Assess*, 13, 383–401;

Gordeeva O.N., Belogolova G.A., Grebenschikova V.I. (2010) Distribution and migration of heavy metals and arsenic in «soil — plant» system in Svirsk town conditions (the Southern Baikal region). *Regional environmental issues*, 3, 108-113; (In Russian)

Kelley, M.E., Brauning, S.E., Schoof, R.A., Ruby, M.V. (2002). Assessing oral bioavailability of metals in soil. *Battelle Press. Reviews in Columbus*, 124, 67-75;

Kumpiene J., Giagnoni L., Marschner B., Denys S., Mench M., Adriaensen K., Vangronsveld J., Puschenreiter M., Renella G. (2017), Assessment of methods for Determining bioavailability of trace elements in soils. *Reviews in Pedosphere*, 27, 389-406;

Kuznetsov V.A., Shimko G.A. (1990). *Sequential Extraction Method in Geochemical Studies*. Minsk: Nauka i Tekhnika Publ.; (In Russian)

Moiseenko T.I. (2019). Bioavailability and ecotoxicity of metals in aquatic systems: critical levels of pollution. *Geochemistry*, 7, 675-688; (In Russian)

Morton-Bermea O., Hernández-Álvarez E., González-Hernández G., Romero F., Lozano R., Beramendi-Orosco L.E. (2009). Assessment of heavy metal pollution in urban

topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 101, 218—224;

Philippova K., Lonschakova G., Udachin V., Aminov P., Kaigorodova S. (2013). Bioavailability Cu, Zn, Pb, Cd in technogenic soils, road dust and attic dust of the cities of the southern Urals with copper smelting. *Ekologia: Przemysl. Nauka i studia*, 26, 38-41; (In Russian)

Polyanskiy N. (1986). *Lead, monography*. Moscow: Nauka Publ.; (In Russian)

Ruby M., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M. (1996). Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environmental science & technology*, 30, 422-430;

Ruby M.V., Davis A., Link T.E., Schoof R., Chancy R.L., Freeman G.B., Bergstrom P. (1993). Development of an in vitro screening test to evaluate the in vivo bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environ. Sci. Technol*, 27, 2870-2877;

Ruby, M.V.; Schoof, R.; Brattin, W.; Goldade, M.; Post, G.; Harnois, M.; Mosby, D.E.; Casteel, S.W.; Berti, W.; Carpenter, M.; Edwards, D.; Cragin, D.; Chappell, W. (1999). Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environ. Sci. Technol*, 33, 3697-3705;

Sedov N., Chernykh N., Romero F., Zamora-Martinez O. (2012). Lead in soils of Mexico: content, spatial variation, availability for humans. *Bulletin of RUDN*, 3, 14-18; (In Russian)

Sedov N.S., Maksimova O.A. (2012). In vitro methods for the assessment of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils: a review. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 4, 98-104. (In Russian)

Vodyanickiy Y. (2012). Standards of heavy metals and metalloids content in soils. *Soil science*, 3, 368-375; (In Russian)

Vodyanickiy Y., Yakovlev A. (2011). Assessment of soil pollution by the content of heavy metals in the profile. *Soil science*, 3, 329-335; (In Russian)

Vodyanitskiy Yu. N. (2008). *Heavy metals and metalloids in soils*. Moscow: GNU Pochvennyy institut im. V. V. Dokuchaeva; (In Russian)

Yan K., Dong Z., Wijayawardena A., Liu Y., Naidu R., Semple K. (2017). Measurement of soil lead bioavailability and influence of soil types and properties. *Reviews in Chemosphere*, 184, 27-42;

Zubkov N.V., Zubkova V.M. (2013). Soil Liming Contaminated with Heavy Metals and Elemental Composition of Plants. *Vestnik moscow city teachers training university, natural sciences*, 2 (12), 79-90; (In Russian)

ACCEPTED MANUSCRIPT  
ПРИНЯТО В ПЕЧАТЬ