

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

Н. С. Седов¹, Н. А. Черных², Ф. Ромеро³, А. В. Касаткин¹, С. В. Евдокимов¹

¹ Ведущий научно-исследовательский и проектно-испытательский институт промышленной технологии, Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское шоссе, 33

² Московский государственный институт международных отношений (университет) Министерства иностранных дел Российской Федерации, Российская Федерация, 119454, Москва, пр. Вернадского, 76

³ Национальный автономный университет Мексики, Мексика, 04510, Мехико, Койоакан

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), 749–763. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2023.408>

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 в Мексике, контрастно различающиеся по источникам загрязнения: 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 г. Мехико (особенно в центральной части города), и в горнорудном районе штата Чиуауа 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 г. 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.

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2024

1. 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, при длительном воздействии на организм человека они вызывают ряд серьезных заболеваний.

Источники поступления тяжелых 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 черных 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, значение данного термина варьируется. В отечественных публикациях он чаще всего используется в достаточно широком смысле: как совокупность соединений загрязнителей (в нашем случае — тяжелых металлов), могущих быть усвоенными различными живыми организмами. Данный показатель изучается применительно к самым разнообразным биологическим объектам, например водным животным — при анализе загрязнения вод (Моисеенко, 2019), растениям — при оценке загрязненности городских почв (Гордеева и др., 2010), анализируются влияющие на него природные факторы и ремедиационные технологии, например известкование (Зубков и Зубкова, 2013). Биодоступность связывают с экотоксичностью (Моисеенко, 2019) и еще с одним важным параметром — подвижностью контаминантов, под которой понимается содержание наиболее миграционно-способных форм (Водяницкий, 2008). Подвижность контаминантов определяется с помощью селективных вытяжек (Кузнецов и Шимко, 1990).

В международной практике экотоксикологических исследований и оценки экологических рисков термин «биодоступность» (bioavailability, также oral bioavailability и absolute bioavailability), имеющий схожую смысловую нагрузку, используется в гораздо более узком значении. Применительно к тяжелым металлам в почве он определяется как «доля в поглощенной дозе, которая поступает в центральную кровеносную систему из желудочно-кишечного тракта» (Rubi et al., 1999). В нашей работе мы имеем в виду 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; Rubi et al., 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 и Максимова, 2012). В основе первого подхода 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 такой 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 твердой матрицы в ЖКТ человека. Лабораторные тесты оценки оральной биодоступности основаны, как правило, на физиологических особенностях ЖКТ маленьких детей (от 0 до 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 et al., 1993; Ruby et al., 1996) и метод SBRC, основанный на использовании глицина (Drexler and Brattin, 2007; Kelley et 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 объему промышленного производства он занимает четвертое 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 серьезные изменения в нервной системе человека, нарушаются терморегуляция, кровообращение и трофические процессы, изменяются иммунобиологические свойства организма и его генетический аппарат (Быков и Ревич, 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 данные как о меньшей биодоступности свинца в случаях, когда источником загрязнения является металлургическая про-

мышленность, по сравнению с городским загрязнением, так и об отсутствии существенных отличий (Bi et al., 2015).

Для проведения исследований были выбраны контрастно различающиеся по источникам загрязнения две территории в Мексике — стране с развитой горно-рудной 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 млн человек. Перенаселенность Мехико создает проблему высокой загруженности автомагистралей города, что негативно влияет на экологическое состояние окружающей природной среды, повышая концентрации свинца в почвах разных частей города (Morton-Dermea et al., 2009; Седов и др., 2012). Основным источником свинцового загрязнения являлись продукты сгорания этилированного бензина, который использовался в качестве автомобильного топлива до середины 1990-х 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 — г. 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.

2. Объекты и методы исследования

2.1. 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 г. является столицей. На данный момент в Мехико проживает около 20 млн 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 (рис. 1).

Вторым объектом исследований являлся горнорудный район, расположенный в южной части штата Чиуауа примерно в 210 км на юг от столицы штата (рис. 2).

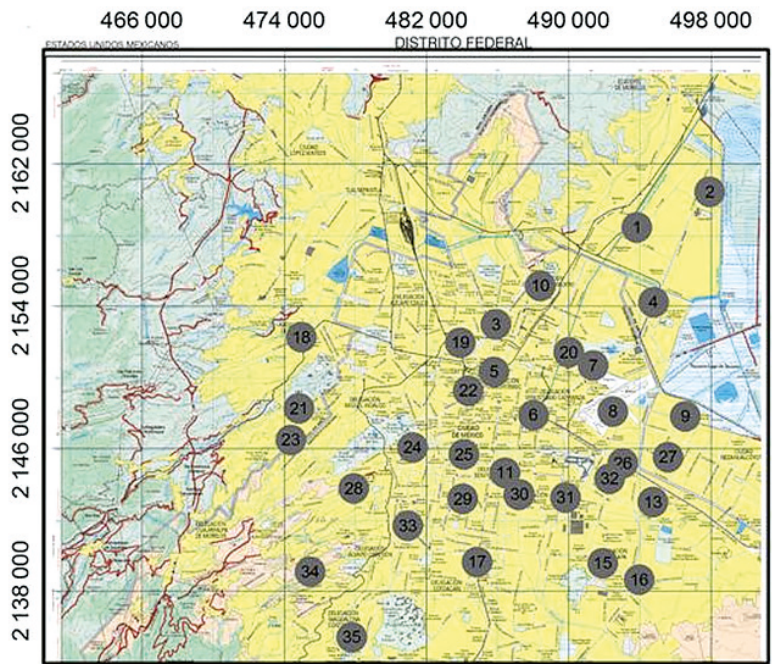


Рис. 1. Схема отбора проб почвы в г. Мехико



Рис. 2. Штат Чиуауа

Этот район включает один населенный пункт — г. Парраль с населением 113 843 чел. Район расположен в провинции Центральная Меса, характеризующейся 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 слабо развитые почвы: лептосоли и регосоли.

В этом районе в течение 100 лет проводились добыча и обогащение сернистых минералов цинка, свинца, серебра и золота, в результате чего скопились тонкодисперсные отходы, которые в виде отвалов размещались на месте производства. В настоящее время они являются локальным источником загрязнения почв окружающих территорий. Были взяты два образца — J1 и J2 — непосредственно с поверхности отвала, расположенного вблизи северной окраины города, и восемь 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.

2.2. Методы исследований

Все отобранные образцы почв были доставлены в лабораторию экологической геохимии Института геологии Национального автономного 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, основанным на физиологии человека (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, малеиновая, молочная и уксусная кислоты при pH 1.5; для моделирования кишечной среды в смесь «почва — желудочный экстракт» добавляют желчные соли свиньи и свиной панкреатин, при этом за счет прибавления соды pH раствора доводится до 7.

Метод экстракции PBET включает следующие операции:

- подготовку 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

$$B_{\text{Ж}} = \frac{C_{\text{ЖЭ}} \cdot 0.1 \text{ л}}{C_{\text{ТФ}} \cdot 0.001 \text{ кг}};$$

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

$$B_{\text{К}} = \frac{C_{\text{КЭ}} \cdot 0.1 \text{ л}}{C_{\text{ТФ}} \cdot 0.001 \text{ кг}}.$$

В формулах использованы следующие обозначения: $B_{\text{Ж}}$, $B_{\text{К}}$ — соответственно желудочная и кишечная биодоступность; $C_{\text{ЖЭ}}$, $C_{\text{КЭ}}$, $C_{\text{ТФ}}$ — 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 (Kelley et al., 2002), который аналогичен желудочной фазе метода РВЕТ и позволяет провести сопоставление двух региональных блоков результатов.

3. Результаты исследований

3.1. Результаты исследований в г. Мехико

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

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

Сравнение содержания свинца в почвах г. 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

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

Образец	Pb, мг/кг		Pb-биодоступность, Б _ж
	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

восточных районов — превышение примерно в 3 раза (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 содержанием, 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)

Результаты, полученные при проведении анализа образцов загрязненных почв и отвалов горнорудного района Мексики, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Валовые концентрации и биодоступность свинца в загрязненных почвах и отвалах района Парраль

№ образца	Валовая концентрация Pb, мг/кг	Биодоступность	
		желудочная стадия, Б _ж , %	кишечная стадия, Б _к , %
Почвы			
S1	344	96	0 ⁽¹⁾
S2	832	69	3
S3	743	56	0 ⁽¹⁾
S4	546	89	8
S5	622	100	29
S6	1680	37	0 ⁽¹⁾
S7	733	8	0 ⁽¹⁾
S8	800	57	9
Среднее	787.5	64	6
Отвалы			
J1	10 566	35	12
J2	2030	89	36

Проведенные 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 — 10 566 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 превышают значения, полученные в черте г. 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.

4. Обсуждение результатов

Как показали исследования, и в г. 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 %.

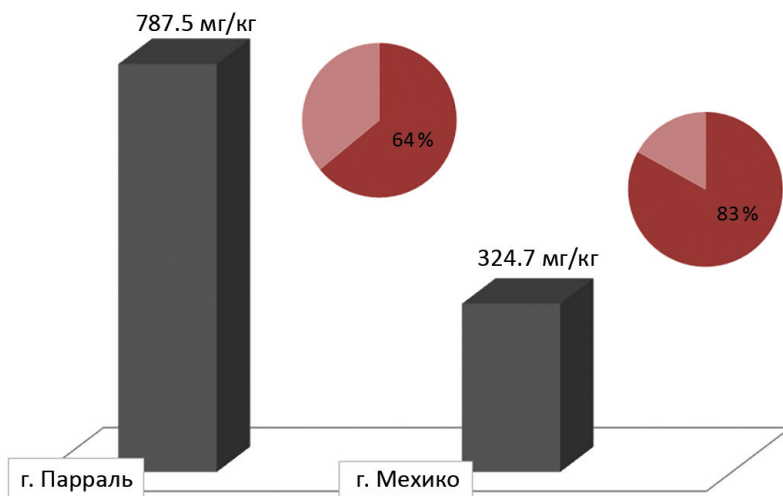


Рис. 3. Сравнение валовых концентраций и содержания биодоступных форм свинца различного происхождения

На рис. 3 показано сравнение валовых концентраций и содержание биодоступных форм свинца в Паррале и Мехико. По результатам проведенных анализов можно сделать вывод, что, несмотря на значительно более низкие валовые концентрации свинца, в г. 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 г. Парраль соединения свинца присутствуют преимущественно в форме крупных зерен первичных кристаллических минералов, оставшихся после обогащения галенита (PbS) и англезита (PbSO₄), для которых характерны соответственно низкая (галенит) и средняя (англезит) биодоступность (Rubi et al., 1999). В г. Мехико основная предполагаемая форма соединений свинца — 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 (красителями, аккумуляторами 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 определить фракционный состав соединений тяжелых металлов в почвах г. Мехико, данные о котором пока отсутствуют. Имеющиеся показатели по фракционированию тяжелых металлов в почвах Москвы — мегаполисе, сходном с Мехико по численности населения и масштабу антропогенной нагрузки, — показывают, что большая часть свинца в них связана с органическими соединениями (20–30 %) и глинистыми минералами (40–60 %), 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 г. 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. Исследователи 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, что в этом последнем случае изучалась не почва в целом, а поверхностная пыль. В таком 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).

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

валов, 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).

Литература

- Быков, А. А. и Ревич, Б. А. (2001). *Оценка риска загрязнения окружающей среды свинцом для здоровья детей в России*. М.: Мир.
- Водяницкий, Ю. Н. (2008). *Тяжелые металлы и металлоиды в почвах*. М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева РАСХН.
- Водяницкий, Ю. Н. (2012). Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах. *Почвоведение*, 3, 368–375.
- Водяницкий, Ю. Н. и Яковлев, А. С. (2011). Оценка загрязнения почвы по содержанию тяжелых металлов в профиле. *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. и Зубкова, В. М. (2013). Известкование почвы, загрязненной тяжелыми металлами, и элементный состав растений. *Вестник МГПУ. Серия: Естественные науки*, 12 (2), 79–90.
- Кузнецов, В. А. и 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*. М.: Наука.
- Седов, Н. С. и 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 Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности*, 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. и Сидоренко, С. Н. (2003). *Экологический мониторинг токсикантов в биосфере: монография*. М.: 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, J. W. and Brattin, W. J. (2007). An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: With validation. *Human and Ecological Risk Assessment*, 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., Giagoni, 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. *Environmental Science & Technology*, 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. *Environmental Science & Technology*, 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 Chemospere*, 184, 27–42.

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2022 г.
Статья рекомендована к печати 10 ноября 2023 г.

Контактная информация:

Седов Николай Сергеевич — nssedov@gmail.com
Черных Наталья Анатольевна — nssedov@rambler.ru
Ромеро Франциско — nssedov@rambler.ru
Касаткин Андрей Владимирович — avkasatkin@gmail.com
Евдокимов Сергей Виталиевич — evdokimov.s.v@vnipt.ru

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)

N. S. Sedov¹, N. A. Chernykh², F. Romero³, A. V. Kasatkin¹, S. V. Evdokimov¹

¹ Design & Survey and Research & Development Institute of Industrial Technology, 33, Kashirskoe shosse, Moscow, 115409, Russian Federation

² MGIMO University, 76, pr. Vernadskogo, Moscow, 119454, Russian Federation

³ National Autonomous University of Mexico, Coyoacán, Mexico, 04510, Mexico

For citation: Sedov, N. S., Chernykh, N. A., Romero, F., Kasatkin, A. V., Evdokimov, S. V. (2023). 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). *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 68 (4), 749–763. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2023.408> (In Russian)

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.

References

- 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. and Revich, B. (2001). *Assessment of the risk of environmental pollution with lead for childrens health in Russia*. Moscow: Mir Publ. (In Russian)
- Chernykh, N. and Sidorenko, S. (2003). *Environmental monitoring of toxicants in the biosphere, monography*. Moscow: RUDN Publ. (In Russian)
- Drexler, J. W. and Brattin, W. J. (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., Grebenshchikova, V.I. (2010). Distribution and migration of heavy metals and arsenic in “soil — plant” system in Svirsk town conditions (the Southern Baikal region). *Problemy regional'noi ekonomiki*, 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. and 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. *Geokhimiia*, 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. 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. *Environmental Science & Technology*, 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. *Environmental Science & Technology*, 33, 3697–3705.
- Sedov, N., Chernykh, N., Romero, F., Zamora-Martinez, O. (2012). Lead in soils of Mexico: content, spatial variation, availability for humans. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhby narodov: Seriya: Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeiatel'nosti*, 3, 14–18. (In Russian)
- Sedov, N.S. and Maksimova, O.A. (2012). In vitro methods for the assessment of the oral bioaccessibility of selected metals and metalloids in soils: a review. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhby narodov: Seriya: Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeiatel'nosti*, 4, 98–104. (In Russian)
- Vodyanitskiy, Yu. N. (2008). *Heavy metals and metalloids in soils*. Moscow: Pochvennyy institut imeni V.V.Dokuchaeva Publ. (In Russian)

- Vodyanickiy, Y. (2012). Standards of heavy metals and metalloids content in soils. *Pochvovedenie*, 3, 368–375. (In Russian)
- Vodyanickiy, Y. and Yakovlev, A. (2011). Assessment of soil pollution by the content of heavy metals in the profile. *Pochvovedenie*, 3, 329–335. (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. and Zubkova, V.M. (2013). Soil Liming Contaminated with Heavy Metals and Elemental Composition of Plants. *Vestnik MGPU. Seriya: Estestvennye nauki*, 12 (2), 79–90. (In Russian)

Received: December 28, 2022

Accepted: November 10, 2023

Authors' information:

Nikolay S. Sedov — nssedov@gmail.com

Natalia A. Chernykh — nssedov@rambler.ru

Francisco Romero — nssedov@rambler.ru

Andrey V. Kasatkin — avkasatkin@gmail.com

Sergey V. Evdokimov — evdokimov.s.v@vnippt.ru