

Картирование распространения тяжелых металлов и стойких органических загрязнителей на горно-промышленных территориях Туманянского и Степанаванского регионов

Лорийская область,
Республика Армения,
2018–2021 гг.

Автор: Валерия Гречко

Соавторы: Йиндрих Петрлик, Ян Матуштик,
Йитка Стракова, Инга Зарафян, Олег Дулгарян,
Джулиета Амирагян, Геворг Асланян



TRANSITION

Картирование распространения тяжелых металлов и стойких органических загрязнителей на горно-промышленных территориях Туманянского и Степанаванского регионов

Лорийская область, Республика Армения, 2018–2021 гг.

Автор: Валерия Гречко

Соавторы: Йиндрих Петрлик, Ян Матуштик, Йитка Стракова, Инга Зарафян, Олег Дулгарян, Джулиета Амирагян, Геворг Асланян

Данный отчет подготовлен и опубликован в рамках проекта «Повышение осведомленности о загрязнении в Туманянском регионе» при финансовой поддержке Министерства иностранных дел Чешской Республики в рамках Программы по содействию в преобразованиях. Данная публикация была осуществлена также благодаря поддержке фонда Global Greengrants (GGF).

Проект был реализован Программой по токсичным веществам и отходам - Арника, базирующейся в Праге, Чешская Республика, общественной организацией «Центр общественной мобилизации и содействия» (CCMS), базирующейся в городе Алаверди (Лорийская область), Армения, и информационной общественной организацией «ЭкоЛур», базирующейся в городе Ереван, Армения.

Содержание данной публикации не отражает официальную точку зрения Министерства иностранных дел Чешской Республики, или любого учреждения, предоставляющего финансовую поддержку. Ответственность за содержание полностью несут авторы исследования.

Благодарность

Выражаем глубокую признательность авторам предыдущих исследований, а именно, Мартину Быстрянскому, Марку Ширу, Ваславу Маху, Мирославу Шуте и Елене Манвелян. Также выражаем свою искреннюю благодарность всем вовлеченным экспертам и участвовавшим местным жителям, без которых создание этого исследования было бы невозможным.

Арника - Программа по токсичным веществам и отходам

ул. Делница 13, CZ 170 000, Прага 7, Чешская Республика

Тел.: + 420 774 406 825

Эл. адрес: arnika@arnika.org

Веб-сайт: www.arnika.org

НПО «Центр общественной мобилизации и содействия» (CCMS)

Саят Нова 14/35, Алаверди, Армения

Тел.: + 374 94 93 50 53

Эл. адрес: ccms.ngo@gmail.com

Веб-сайт: www.armccms.org

Информационная НПО «ЭкоЛур»

ул. Анрапетунян, 49/2, Ереван, Армения

Тел.: + 374 91 921 264

Эл. адрес: ecolurpressclub@gmail.com

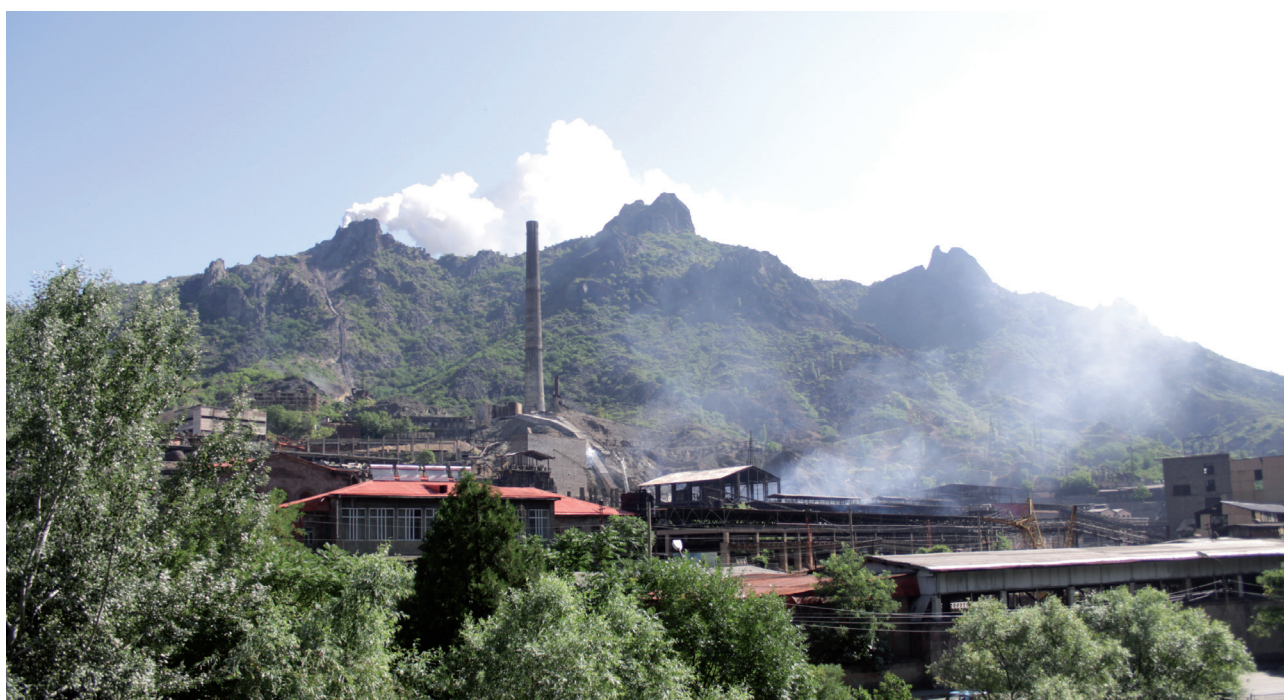


TRANSITION

Оглавление

1. Введение	4
2. Описание регионов и охват исследования	5
3. Описание горячих точек загрязнения	8
3.1 Алавердский медеплавильный комбинат	8
3.2 Ахтальский горно-обогатительный комбинат	8
3.3 Шахты и рудники	9
3.3.1 Техутское медно-молибденовое месторождение	9
3.3.2 Арманиское золото-полиметаллическое месторождение	9
3.3.3 Мгартское золото-полиметаллическое месторождение	9
4. Методология	11
4.1 Пробы компонентов окружающей среды	11
4.2 Образцы продуктов питания человека	14
4.3 Отбор биологических проб	15
4.3.1 RISC и оценка риска для здоровья	17
5. Результаты и обсуждение	20
5.1 Пробы компонентов окружающей среды	20
5.1.1 Тяжелые металлы в почве	20
5.1.2 Тяжелые металлы в донных отложениях	23
5.1.3 Тяжелые металлы в пыли	28
5.1.4 Тяжелые металлы в шлаке	29
5.2 Образцы пищевых продуктов	30
5.2.1 Тяжелые металлы в сельскохозяйственных продуктах	30
5.2.2 Диоксины и диоксино-подобные ПХД в яйцах, рыбе	31
5.2.2.1 Диоксины и диоксино-подобные ПХД в яйцах	31
5.2.2.2 Диоксины и диоксино-подобные ПХД в рыбе	33
5.2.2.3 Тяжелые металлы в рыбе и сыре	33

6. Биологические образцы	34
6.1.1 Тяжелые металлы в пробах волос.....	34
6.1.2 Тяжелые металлы в моче.....	35
6.1.3 Тяжелые металлы в ногтях.....	37
7. Заключение	38
8. Приложение	40
8.1 Обзор тяжелых металлов и их воздействие на здоровье	40
8.1.1 Мышьяк.....	40
8.1.2 Кадмий.....	40
8.1.3 Свинец.....	41
8.1.4 Хром.....	41
8.1.5 Медь.....	42
8.1.6 Молибден.....	42
8.1.7 Никель.....	42
8.1.8 Ртуть.....	43
8.1.9 Цинк.....	43
8.2 Почвенные стандарты	44
8.3 Результаты некоторых образцов	44
9. Литература	46



1. Введение

В исследовании обобщены результаты кампаний по отбору и анализу проб, проведенных в период с 2018 по 2021 год в 13 населенных пунктах Туманянского и Степанаванского регионов Лорийской области. Это исследование было проведено некоммерческими организациями - чешской природоохранной НПО "Арника", НПО "Центр общинной мобилизации и содействия" из Алаверди и Информационной НПО "ЭкоЛур" из Еревана. В результате исследований был получен большой набор данных, охватывающий широкий спектр анализируемых матриц. Пробы включали компоненты окружающей среды: почвы, донных отложений, бытовой пыли, а также пробы продуктов питания, таких как куриные яйца, рыба, домашний сыр и сельскохозяйственные культуры, выращенные местными фермерами. В дополнение, у местных жителей были отобраны биологические образцы, такие как моча, волосы и ногти.

Туманянский и Степанаванский регионы характерны богатыми запасами полезных ископаемых. На протяжении многих лет здесь добывали и продолжают добывать медь, молибден, золото, серебро и другие драгоценные и цветные металлы, что предполагает их повышенное содержание в компонентах окружающей среды. Однако, помимо естественного высокого фона, эти элементы активно распространяются в окружающей среде вследствие горнодобывающей и металлургической промышленности. Это влияет на социально-экологические условия проживания местных жителей, которые подвергаются непосредственному хроническому и продолжающемуся воздействию. Неблагоприятная среда обитания прямо отражается на здоровье людей, либо на качестве сельскохозяйственной продукции. В рамках данного исследования были проведены анализы на наличие таких тяжелых металлов, как медь (Cu), цинк (Zn), свинец (Pb), мышьяк (As), кадмий (Cd) и других, а также на наличие стойких органических загрязнений (СОЗ). Обзор профилей тяжелых металлов находится в приложении к данному исследованию (глава 8.1.).

Цель исследования состояла в том, чтобы составить карту встречаемости и распределения тяжелых металлов и СОЗ в компонентах окружающей среды в окрестностях потенциальных загрязняющих точек Туманянского и Степанаванского регионов, и определить степень нагрузки загрязняющих веществ на местных жителей на территории с 40000-ым населением.

2. Описание регионов и охват исследования

Определение содержания тяжелых металлов проводилось в Туманянском и Степанаванском регионах Лорийской области, расположенных в северной части Армении. Данное исследование включает в себя обзор анализов, проведенных в 13 населенных пунктах, в 11 общинах Туманянского региона и в 2 населенных пунктах Степанаванского региона в период 2018–2021 гг. (таблица 1). Образцы были собраны в населенных пунктах Алаверди, Акори, Ахтала, Шамлуг, Шнох, Техут, Покр Айрум, Мец Айрум, Чочкан, Ахпат, Акори, Мгарт, а также в пригороде Арманис расширенной общины Степанаван, и их окрестностях (рисунок 1).

Таблица 1 Обзор местоположения и расстояния от горячих точек загрязнения

Местоположение	Население (чел.)	Год	Горячая точка загрязнения	Расстояние (м)
Алаверди	12 543	2020	Алавердский медеплавильный комбинат	50-2000
Одзун	4 880	2020	Алавердский медеплавильный комбинат	6000-7000
Акори	2 531	2020	Алавердский медеплавильный комбинат	2000-4000
Мец Айрум	233	2020	Наатакское хвостохранилище	50-500
Ахпат	791	2020	Алавердский медеплавильный комбинат	4500-6000
Чочкан	1 976	2020	Наатакское хвостохранилище	200-1500
Ахтала	1 970	2020	Ахталское медное месторождение, Ахталский горно-обогатительный комбинат, Назикское хвостохранилище	50-5000
Шамлуг	606	2020	Ахталское медное месторождение	50-1500
Техут	765	2020	Техутское медно-молибденовое месторождение, Техутское хвостохранилище	500-3000
Шнох	2 940	2020	Техутское медно-молибденовое месторождение, Техутское хвостохранилище	3000-6000
Мгарт	327	2020	Мгартское золото-полиметаллическое месторождение	200-1500
Арманис	344	2020	Арманисское золото-полиметаллическое месторождение	50-1000

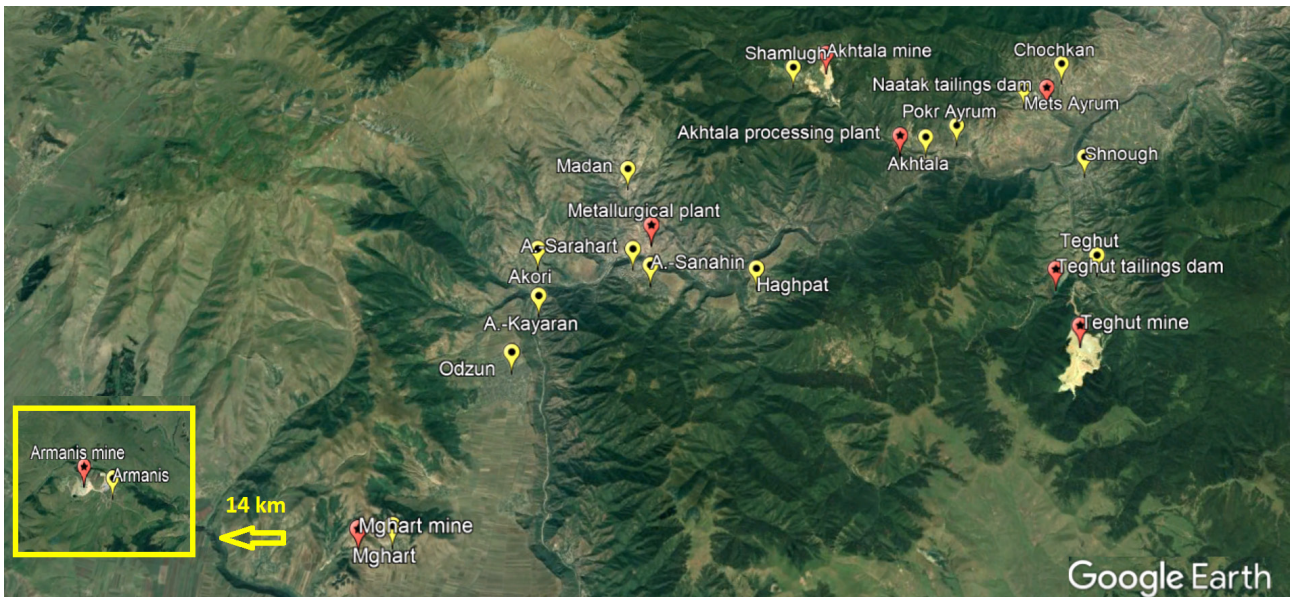


Рисунок 1 Область интересов Туманянского и Степанаванского регионов (красные метки - горячие загрязняющие точки, желтые - общины)

В расширенной общине Алаверди исследовались жилые районы города Алаверди Санаин, Алаверди-Каяран, Алаверди-Сарахарт, Ленанкер (Мадан), и населенные пункты Ахпат и Акори. Расширенная община Одзун расположена к западу от Алаверди. Географическое расположение от Алавердского медеплавильного комбината показано на рисунке 2. На рисунке также изображено приоритетное направление ветра в Алаверди. Северное направление является доминирующим, за которым следуют северо-западное, южное и северо-восточные направления ветров [1]. На рисунке 3 представлены расширенные общины Шнох и Ахтала.

Расширенная община Алаверди



Рисунок 2 Расширенная община Алаверди, где были взяты пробы (красные метки - горячие загрязняющие точки, желтые-общины)

Расширенные общины Ахтала и Шнох (с населенным пунктом Техут)

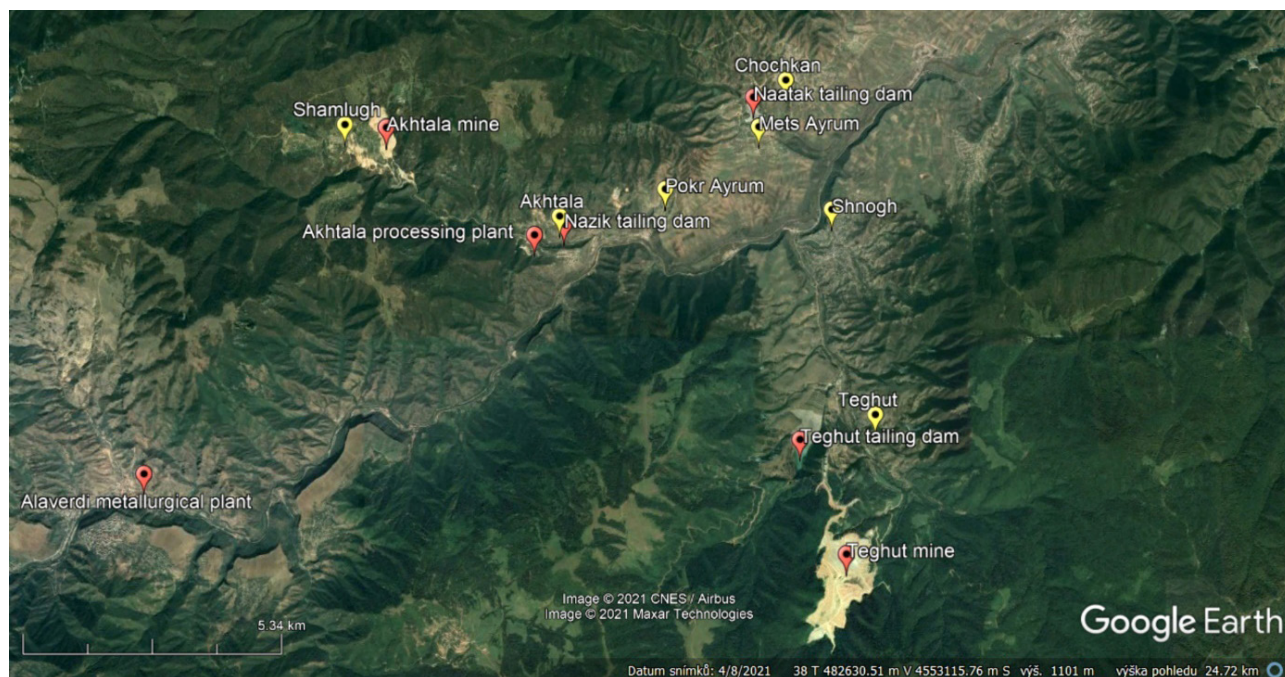


Рисунок 3 Укрупненные общины Ахтала и Шнох, где были взяты пробы (красные метки - горячие загрязняющие точки, желтые - общины)

На протяжении веков Туманянский и Степанаванский регионы были хорошо известны развитой горно-металлургической промышленностью. В этот период была создана разветвленная горнодобывающая инфраструктура в виде шахт, открытых рудников, хвостохранилищ, отвалов, перерабатывающих производств и медеплавильного комбината. В настоящее время используемые технологии устарели и требуют модернизации. Более того, уже рекультивированные участки не всегда соответствуют нормам безопасности, способствуя утечкам в окружающую среду, и подвергают опасности здоровье жителей и экологическую ситуацию региона. Все эти объекты являются потенциальными источниками распространения тяжелых металлов в окружающей среде. Основными выбросами из шахт являются кислые шахтные дренажные воды и дистрибуция пыли. Медеплавильный комбинат в Алаверди в течение многих лет загрязнял окружающую среду за счет выбросов в атмосферу через дымовые трубы, сточные воды, а также твердые отходы, такие как шлак. Допускаются утечки из функционирующих и закрытых хвостохранилищ, или промышленные отходы в виде хвостов сознательно сбрасываются в близлежащие водотоки.

Из-за вышеперечисленных факторов районы добычи полезных ископаемых становятся уязвимыми для загрязнения. Тяжелые металлы и стойкие органические вещества, являются типичными загрязнителями горно-металлургической промышленности, распространяются в окружающей среде и накапливаются там в течение десятилетий, из-за крайне низкой биотрансформации и биodeградации.

3. Описание горячих точек загрязнения

3.1 Алавердский медеплавильный комбинат

(GPS 41.102087, 44.661965)

Алавердский медеплавильный комбинат находится в городе Алаверди. Город расположен в нижней части ущелья реки Дебед. Комбинат был основан в конце 18 века. Пик производства был достигнут в 1980-х годах, когда ежегодно производилось почти 55 000 тонн черновой меди. Выбросы комбината через дымоход, покрывали большую часть города Алаверди и окрестных сел. Затем дымоход был удален от города, и перенесен в более высокую точку, что только расширило территорию воздействия выбросов. Все годы во время работы комбината уровень выбросов оксидов серы и азота превышал предельно допустимые нормы. К этому добавлялись выбросы тяжелых металлов и других загрязнителей, которые не анализировались центром мониторинга воздействия на окружающую среду, но обнаруживались в научных и других специализированных исследованиях. Согласно заявке компании Armenian Copper Program (Vallex Group) в Европейский банк реконструкции и развития, уровень выбросов серного ангидрида до 2011 г. составил 25 000 тонн.

Работа медеплавильного завода в Алаверди была остановлена в октябре 2018 г. по причине финансовых трудностей, нехватки сырья и высоких штрафов из-за неудовлетворительного выполнения правил, касающихся выбросов.

3.2 Ахтальский горно-обоганительный комбинат

(GPS 41.146378, 44.761768)

Медная руда из Шамлугского медного месторождения перерабатывается на Ахтальском горно-обогательном комбинате, где получают концентрат руды. Ахтальский ГОК является одним из старейших горно-перерабатывающих предприятий Кавказа, основан в конце 18-го века. Предприятие является потенциальной горячей точкой загрязнения из-за распространения пыли с отвалов и частых сбросов жидких остатков («хвостов») прямо в водные системы. Ахтала - исторический город, расположенный в 15 км к северо-востоку от города Алаверди, ниже по течению реки Дебед. Город расположен на реке Ахтала, которая является притоком реки Дебед.

В настоящее время расширенная община Ахтала объединяет и другие поселения, находящиеся под воздействием объектов инфраструктуры Ахтальского ГОК – город Шамлуг, села Чочкан, Мец Айрум, Покр Айрум.

3.3 Шахты и рудники

3.3.1 Техутское медно-молибденовое месторождение

(GPS 41.084309, 44.839015)

В окрестностях села Техут расширенной общины Шнох находится Техутское медно-молибденовое месторождение, которое начало эксплуатироваться в 2015 году. В 2018 году эксплуатация месторождения была остановлена, в результате процесса банкротства группы компаний Валлекс, и передачи имущества российскому ВТБ банку, а также в результате отрицательной оценки состояния Техутского хвостохранилища, которое было признано небезопасным. В настоящее время добыча руды возобновилась. Община Шнох находится в Лорийской области, в 70 км от областного центра города Ванадзор. Река Шнох является притоком трансграничной реки Дебед. Села Шнох и Техут имеют статус воздействия Техутской программы по эксплуатации месторождения и переработки сырья.

3.3.2 Арманиское золото-полиметаллическое месторождение

(GPS 41.010963, 44.315972)

Арманиское золото-полиметаллическое месторождение и обогатительный комбинат расположен в 1,5 км от района Арманис расширенной общины Степанаван. Ближайшим водотоком является река Чкнах с притоком Арманис. Основными полезными ископаемыми месторождения являются золото, серебро, медь, свинец и цинк. Добыча руды началась в 2011 году, с 2015 г. добыча остановлена. По словам представителей компании, ведется активная подготовка к возобновлению добычи руды.

Село Арманис присоединено к городу Степанаван и входит в его административную территорию. В состав расширенной общины Степанаван входит также и село Урасар, которое также имеет статус воздействия программы эксплуатации Арманиского золото-полиметаллического месторождения. Степанаван является известным курортным центром, который расположен на правом и левом берегах реки Дзорагет в Лорийской области, в 36 км от областного центра Ванадзор. Река Дзорагет, в свою очередь, является притоком трансграничной реки Дебед.

3.3.3 Мгартское золото-полиметаллическое месторождение

(GPS 40.994621, 44.571805)

Мгартское золото-полиметаллическое месторождение расположено на расстоянии 0,5 км к западу от села Мгарт, между реками Дебед и Дзорагет в Лорийской области. Село Мгарт входит в состав расширенной общины Одзун, со статусом воздействия программы эксплуатации Мгартского месторождения. Месторождение эксплуатируется с 2005 г., с перерывами от нескольких месяцев до нескольких лет. Работ по реабилитации территории за это время произведено не было.

Технические параметры вышеуказанных металлических месторождений Туманянского и Степанаванского регионов, где были взяты пробы, приведены в таблице 2.

Таблица 2 Обзор шахт в Туманянском и Степанаванском регионах (*-состав полезных ископаемых %)

Месторождение	Год открытия	Состав полезных ископаемых (г/т)	Площадь (га)	Объем добычи (тыс т/год)	Основной продукт	Статус
Ахтала (Шамлуг)	18 век	Cu, Mo	55	Cu-300	Cu (металл и концентрат)	Активный
Техут	2015	Cu, Mo	240	Cu-100 Mo-1	Концентраты Cu, Mo	Неактивный
Мгарт	2005	Au-8,22 Ag-9,20	6,0	50	Au	Активный
Арманис	2011	Au-2,2 Ag-14,76 Cu-0,79* Zn-1,92* Hg-1,87*	7,2	300	Концентраты Cu, Pb, Zn	Неактивный

В таблице 3 обобщены параметры и географическое расположение хвостохранилищ, эксплуатируемых в ходе переработки руды вышеупомянутых месторождений.

Таблица 3 Обзор хвостохранилищ (*- млн тонн)

Местоположение	Владелец	Содержание хвостов	Площадь (га)	Объем (млн м3)	Статус	GPS
Мец Айрум	Ахтальский горно-обогатительный комбинат	Cu, Pb, Zn, Au, Ag, Se, Te	20,0	3,75*	Активный	41.172135, 44.820829
Шамлуг	Ахтальский горно-обогатительный комбинат	Cu, Pb, Zn	2,0	0,50	Неактивный	41.150402, 44.765622
Покр Айрум	Ахтальский горно-обогатительный комбинат	Cu, Pb, Zn	3,6	0,45	Неактивный	41.157842, 44.784367
Техут	ЗАО "Техут"	Cu, Mo	185,7	213	Активный	41.108688, 44.833328
Мгарт	ООО «Мульти Групп»	Au	0,5	0,02	Полный	40.989407, 44.556876
Мгарт	ООО «Мульти Групп»	Au	1,2	0,48	Активный	40.990509, 44.558434

4. Методология

Всего в течение 2018–2021 годов в Туманянском и Степанаванском регионах Лорийской области был собран широкий спектр проб, которые характеризуют картирование и перемещение загрязняющих веществ в данном регионе. Всего было собрано и проанализировано около 400 проб (таблица 6). Для анализа тяжелых металлов были выбраны 10 элементов - мышьяк (As), кадмий (Cd), хром (Cr), медь (Cu), свинец (Pb), никель (Ni), молибден (Mo), цинк (Zn), железо (Fe), ртуть (Hg). Пробы яиц и рыбы были анализированы на содержание дибензо-п-диоксинов и бензофуранов (ПХДД/Ф) и диоксиноподобных полихлорированных бифенилов (дп-ПХБ), индикаторных конгенеров ПХД, хлорорганических пестицидов (ХОП), пентахлорбензола (ПeХБ) и гексахлорбутадиена (ГХБД). Пробы компонентов окружающей среды включали в себя пробы почвы, донных речных отложений и пробы бытовой пыли. Образцы пищевых продуктов включали пробы яиц кур свободного выгула, рыбу из местных рек, растительные продукты питания и домашний сыр из коровьего молока. Для базы биологических данных у жителей были взяты образцы волос, ногтей и мочи.

Контрольные пробы (предположительно без влияния промышленности) были взяты в Тавушской области и в других местах Лорийской области, вне зоны воздействия горно-металлургической промышленности. Контрольные пробы использовались для сравнительного анализа с образцами, взятым на территориях воздействия.

План отбора проб включал территории расположенные в пространственном градиенте от потенциальных горячих точек загрязнения, с использованием комбинации результатов предыдущих исследований, системы Google Earth и отчетов местных активистов. Пробы были взяты из общедоступных мест, детских садов, школьных дворов, а также садов фермерских хозяйств.

Все анализы были проведены в лабораториях Чешской Республики в Институте химической технологии, Прага (кафедра химии и анализа пищевых продуктов; кафедра химии окружающей среды), в Институте здравоохранения в Усти-над-Лабем и в Государственном ветеринарном институте, Прага.

4.1 Пробы компонентов окружающей среды

Пробы почвы

В ходе исследования в Туманянском и Степанаванском регионах было взято 54 пробы почв из сельскохозяйственных частных садов и общественных мест. Распределение тяжелых металлов сравнивалось с доминирующим направлением ветра. Были также отобраны 2 контрольных образца из Дилижанского национального парка (Тавушская область). В контрольных пробах предполагалось низкое содержание тяжелых металлов, в связи с отсутствием промышленности или другой загрязняющей деятельности. Целью отбора проб почвы было определение перехода тяжелых металлов в окружающую среду.

Пробы донных отложений

В ходе исследования было отобрано 31 образцов донных отложений из различных участков поверхностных водотоков в Туманянском и Степанаванском регионах - рек Дебед, Ахтала, Шнох, Чкнах, Мадан и других небольших рек. Каждая точка отбора проб представлена 1 образцом донных отложений. Река Дебед трансграничная река, истоки которой находятся в Армении. Она входит в бассейн рек Кура-Аракс. Реки используются для орошения сельскохозяйственных полей и частных садов, в некоторых случаях используются в качестве мест для рафтинга и отдыха.

Основная цель отбора проб донных отложений заключалась в выявлении распределения загрязнения вниз по течению в направлении от потенциальных горячих точек, и сопоставление с донными отложениями в точках, где не предполагается влияние горно-металлургической промышленности. Собранные данные сравнивались с результатами, полученными из 2 контрольных точек реки Агстев, протекающей по Дилижанскому национальному парку и по территории Агарцина (Тавушская область).

Пробы шлака

В рамках исследования в 2018 году в городах Алаверди и Ахтала было отобрано 3 образца шлака, для определения дополнительного источника потенциального загрязнения в окружающей среде.

Пробы домашней пыли

Пыль, эмитируемая в результате горнодобывающей деятельности, в особенности, при открытом способе добычи руды, распространяется в атмосфере и оседает на окрестных территориях. Чтобы идентифицировать потенциальное воздействие находящихся в пыли тяжелых металлов на местных жителей окрестных сел, было взято 40 проб домашней пыли. Один образец был взят в селе Ягдан, расположенным в 6 км к западу от Мгарта, который должен был стать контрольным образцом. Однако, уровень тяжелых металлов в контрольном месте были значительными. Этот факт, требует дальнейших более тщательных исследований в этом месте.

Пробы растений

В рамках исследования 28 образцов местной сельскохозяйственной продукции были собраны из частных домовладений Туманянского региона, садов и огородов, чтобы понять воздействие на человека через прием пищи. Было отобрано 15 видов растений, в том числе восемь видов фруктов, один вид стручковых, один вид луковичных, три вида корнеплодов и клубней, и два вида свежих трав и листовых овощей.

Отбор проб окружающей среды и аналитические методы

Пробы почвы и донных отложений были взяты в виде смешанных проб, сформированных из нескольких проб (подвыборок). Образцы растений были взяты из частных и фермерских садов. Многочисленные подвыборки одного и того же вида растений были случайным образом взяты для формирования смешанных образцов и обеспечения их репрезентативности.

Во время отбора и транспортировки образцы хранились при низких температурах. Методика отбора проб окружающей среды представлена в таблице 4.

Результаты представлены в мг/кг сухого вещества для образцов почвы и донных отложений, в мкг/проба для образцов пыли и мг/кг свежего вещества в образцах растений.

Таблица 4 Методы отбора проб и аналитические методы, использованные для обнаружения тяжелых металлов в пробах окружающей среды

Компонент окружающей среды	Метод отбора проб	Год	Разложение	Методика анализа	Стандартный метод
Почва, донные отложения	Почва: отбор проб стальным мастерком (5 подвыборок)	2018–2019	HNO ₃ , HCl	(AAS) с микроволновым плазменным атомно-эмиссионным спектрометром	-
	Донные отложения: отбор проб с берега стальным мастерком или пробоотборником из органического стекла Отстранение растительного покрова- гомогенизация- квартация- хранение в пластиковых контейнерах/пакетах с замком-молнией	2021	HNO ₃ , HF, H ₂ O ₂	ИСП-ОЭС	СОП 040 СОП 201.01 (B)
Домашняя пыль	Отбор проб на влажной бумажной салфетке из определенной области Хранение в полиэтиленовых пакетах с застежкой-молнией	2020–2021	Смесь кислот + микроволновая печь	ИСП-МС	СОП 201.01 (D) СОП 201.03
Растения	Случайный отбор подвыборок одного и того же растения Хранение в полиэтиленовых пакетах с застежкой-молнией	2019	HNO ₃ , HCl	ИСП-МС АМА-254 Одноцелевой атомно-абсорбционный спектрометр	-

4.2 Образцы продуктов питания человека

Места отбора проб куриных яиц, сыра и рыбы, были выбраны с учетом влияния выбросов Алавердского медеплавильного комбината и других промышленных объектов.

Пробы рыбы

6 проб пресноводной рыбы были взяты из реки Дебед, в местах, потенциального влияния горной добычи, и Алавердского медеплавильного комбината, его отходов в Алаверди.

Пробы сыра

5 проб домашнего коровьего сыра были собраны в общинах Мец Айрум, Акори и Мгарт.

Пробы яиц кур свободного выгула

В Туманянском регионе у местных домохозяйств были отобраны 6 яиц кур свободного выгула в 2018–2020 гг. 1 смешанный образец куриных яиц был куплен в супермаркете г. Еревана, в качестве контрольного образца.

Аналитические методы для продуктов питания человека

Все пробы яиц кур свободного выгула и один смешанный образец рыб были проанализированы на содержание отдельных ПХДД/Ф и дп-ПХД в аккредитованной лаборатории Государственного ветеринарного института (ISO 17025) в Праге, Чешская Республика, с разрешением >10000, с использованием стандартов, маркированных изотопами ¹³C. Анализ ПХДД/Ф и дп-ПХД проводился в соответствии с методами анализа Европейского Союза для контроля уровней ПХДД/Ф и дп-ПХД в пищевых продуктах, согласно Регламенту Комиссии (ЕС) [2] [28]. Идентификация и количественная оценка анализируемого средства проводилась методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией с высокой разделительной способностью (GC/HRMS).

Образцы были также проанализированы на содержание в них индикаторных конгенов ПХД (иПХД), хлорорганических пестицидов (ХОП), пентахлорбензола (ПeХБ) и гексахлорбутадиена (ГХБД) в сертифицированной лаборатории (Институт химической технологии, кафедра химии и анализа пищевых продуктов, Чехия). Аналиты экстрагировали смесью органических растворителей, гексана:дихлорметана (1:1). Идентификация и количественная оценка анализируемого средства проводилась методом газовой хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией в режиме электронной ионизации (GC/MS/MS).

Результаты представлены в пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира в пробах яиц и в сыром весе (св) в пробе рыбы, если не указано иначе. Для оценки токсичности диоксинов в образцах был использован коэффициент эквивалентной токсичности (КЭФ), установленный в 2005 году [3].

Результаты были сравнены с уровнем допустимого суточного поступления (ДСП), недавно установленным Европейским органом по безопасности пищевых продуктов на уровне 0,25 пг ВОЗ-ТЭК кг⁻¹ от массы тела в день⁻¹ [4].

4.3 Отбор биологических проб

Биологические пробы были взяты у некурящих людей, проживающих длительное время на территории воздействия. Частью каждого протокола по отбору проб, был опросник, который содержал информацию о возможных источниках воздействия тяжелых металлов и другие уточняющие информации (возраст и пол участника, род занятий, наличие курильщика в семье, частота потребления рыбы и т. д.) Пробы ногтей рук и ног были отобраны в общем количестве 0,2 г. Для анализов мочи была отобрана утренняя моча в стерильных контейнерах. Все пробы были помещены в пластиковые пакеты с замком-молнией и переданы в лабораторию. Пробы мочи во время сбора и транспортировки держали при низких температурах.

Пробы волос

В течение 2018–2021 гг. было отобрано 41 проб волос местных жителей, проживающих в регионе воздействия. Набор данных состоит из 34 (83%) женских и мужских 7 (17%) образцов волос (рисунок 4).

Металлы As, Cu, Pb, Hg были измерены во всех пробах. В образцах волос, взятых в 2019 и 2021 годах были дополнительно определены Cd, Mo и Ni. Для образцов волос было взято около 30 прядей волос, срезанных из затылочной области головы, как можно ближе к коже головы.

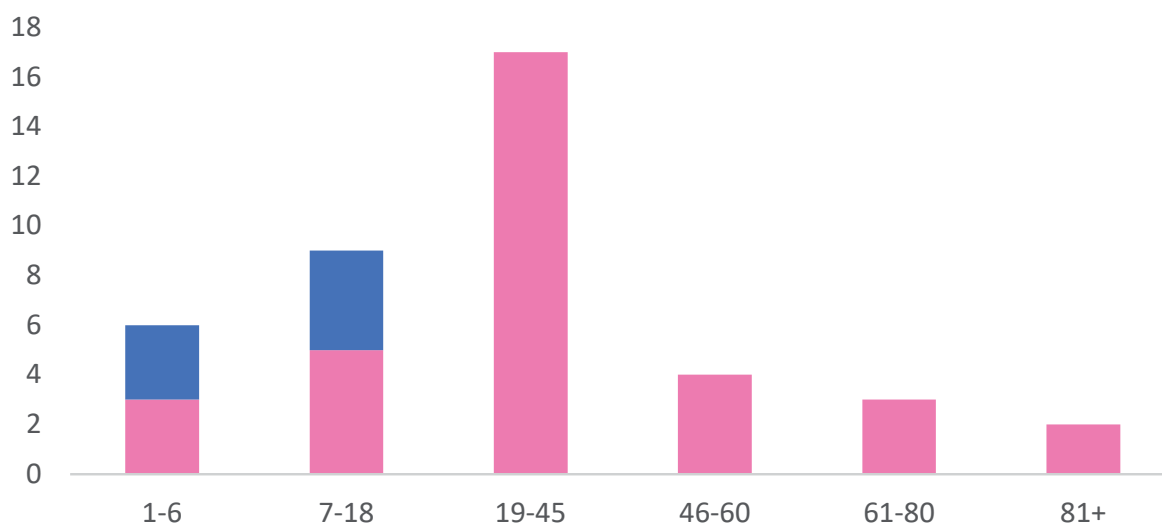


Рисунок 4 Распределение женских и мужских проб волос, отобранных у разных возрастных групп (лет) (Ж-розовый, М-синий)

Пробы ногтей

В качестве дополнительной матрицы для определения воздействия тяжелых металлов на местное население было собрано 25 образцов ногтей рук и ног у жителей 3 общин (Чочкан, Мец Айрум и Покр Айрум) и жителей контрольной общины Ачаджур (Тавушская область)

В случае недостаточного количества образцов ногтей на верхних и нижних конечностях, проводилась оценка смешанного образца ногтей рук и ног одного и того же человека. Были анализированы 17 проб взрослой популяции, в том числе, 12 проб, взятых у женщин, и 5 проб - у мужчин (рисунок 5).

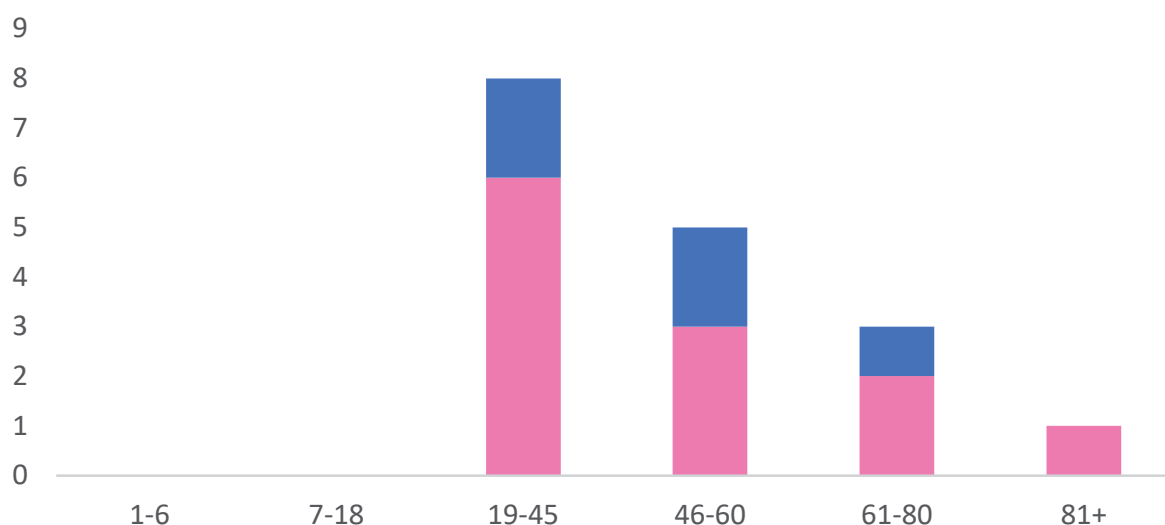


Рисунок 5 Распределение проб ногтей, отобранных у женщин и мужчин разных возрастных групп (лет) (Ж-розовый, М-синий)

Пробы мочи

Для мониторинга содержания тяжелых металлов в моче жителей исследуемой области было выбрано 5 элементов (As, Cd, Cu, Ni и Pb). В течение 2020–2021 годов было взято в общей сложности 138 образцов мочи, из которых 82 образца были взяты у женщин, 26 процентов которых представляли дети меньше 18 лет, и 56 образцов были взяты у мужчин, 55 процентов которых представляли дети меньше 18 лет (Рисунок 6). 10 образцов мочи были отобраны в контрольной Тавушской области в селе Ачаджур.

Содержание тяжелых металлов в моче приведены в единицах мкг/г креатинина. Восемнадцать образцов с содержанием креатинина ниже 0,3 и выше 3,0 г креатинина были исключены из общей оценки.

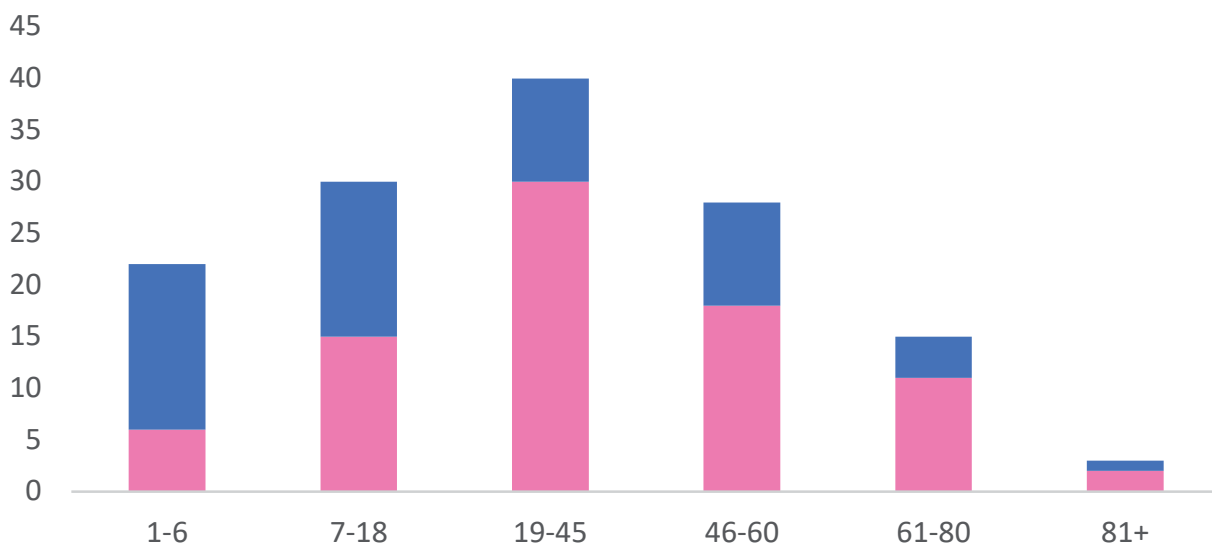


Рисунок 6 Распределение проб мочи, отобранных у женщин и мужчин разных возрастных групп (лет) (Ж-розовый, М-синий)

Аналитические методы

Ниже в (Таблица 5) представлены аналитические методы, которые применялись при анализе биологических образцов.

Таблица 5 Аналитические методы, используемые для обнаружения тяжелых металлов в биологических пробах

Образец	Год	Минерализация	Методика анализа	Стандартный метод
Волосы	2018–2019	HNO ₃ HCl	(AAS) с микроволновым плазменным атомно-эмиссионным спектрометром	-
	2021	Смесь кислот+ микроволновая печь	ИСП-МС	СОП 201.03 СОП 200.03 (С)
Ногти	2020	Смесь кислот + микроволновая печь	ИСП-МС	СОП 201.03
Моча	2020–2021	-	ИСП-МС	СОП 201.03 СОП 503

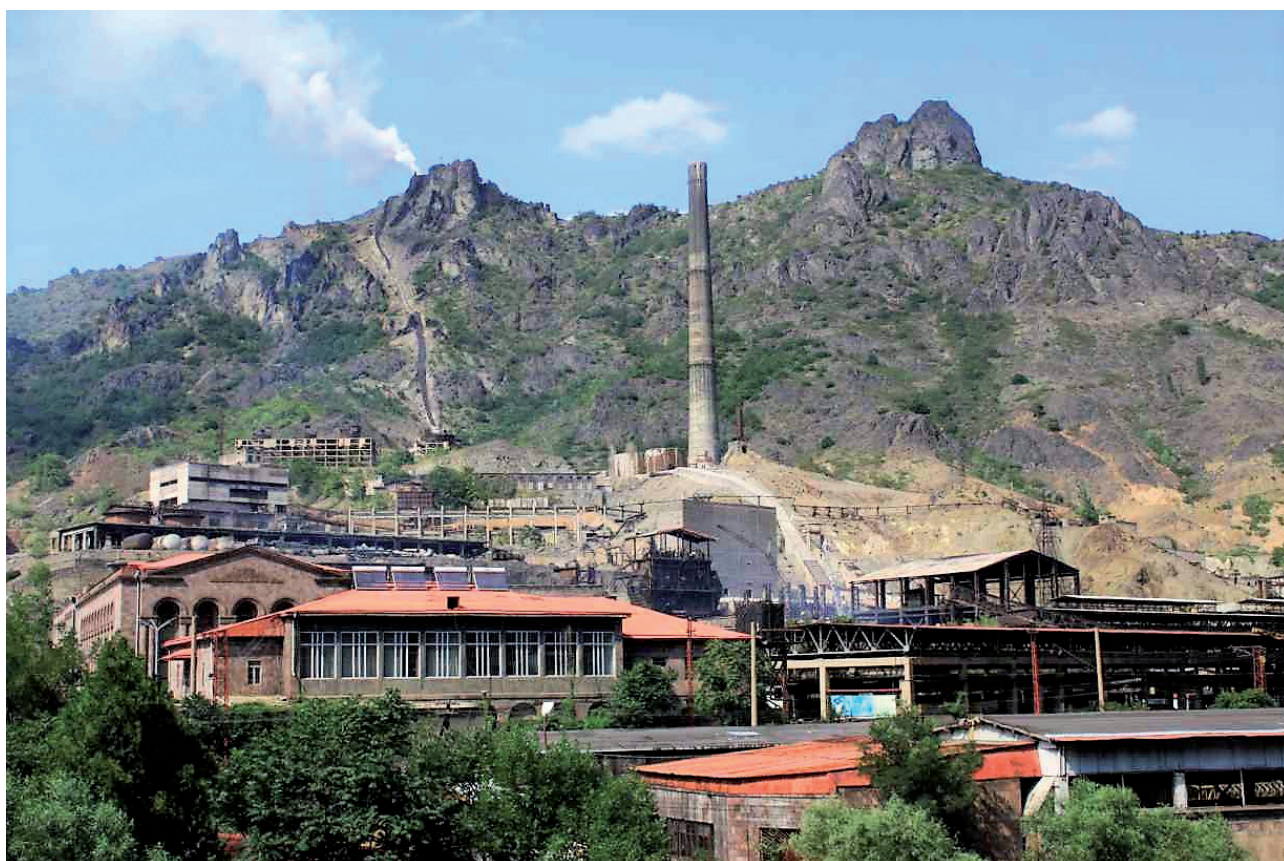
4.3.1 RISC и оценка риска для здоровья

Risk-Integrated Software for Cleanups (RISC) — представляет программный пакет, разработанный для оценки рисков для здоровья человека в загрязненных районах. Он может интегрировать до четырнадцати возможных путей воздействия и рассчитывать как канцерогенные, так и неканцерогенные риски.

Оценка риска для здоровья основана на предположении, что при определенных условиях существует риск причинения вреда здоровью человека, в то время как уровень риска от нуля до максимума определяется видом деятельности, продолжительностью пребывания в месте воздействия и условиями окружающей среды. Нулевой риск для здоровья на самом деле невозможен; однако риск ущерба должен быть сведен к минимуму, до приемлемого уровня с точки зрения рисков для здоровья и окружающей среды. Для определения риска необходимо уточнить наиболее важные транспортные маршруты, а затем указать сценарии воздействия для потенциально угрожаемых получателей. Существует два подхода к оценке дозовых эффектов – для веществ с пороговым (неканцерогенным) и не пороговым эффектом.

Образцы почвы для канцерогенных и неканцерогенных рисков были оценены в Risk-Integrated Software for Cleanups (RISC). Эта оценка включала оценку воздействия металла при проглатывании почвы (включая поглощение пыли), кожном контакте и потреблении сельскохозяйственных культур, выращенных на анализируемой почве.

Более подробное описание методологии оценки рисков для здоровья почв и пищевых продуктов разъясняется в предыдущих докладах^{1,2}.



¹ <https://arnika.org/ru/publikatsii/tyazhelye-metaly-v-regionye-lori>

² <https://arnika.org/ru/publikatsii/sodepzhание-tyazhelyh-metallov-v-pochve-pproduktah-pitaniya-i-chelovecheskih-volosah-v-gopno-metallupgicheskikh-obshtinah-alavepdi-i-ahtala-lopiyskoy-ppovintsii-apmenii>

Таблица 6 Обзор проб, анализированных в Туманянском и Степанаванском регионах с 2018 по 2021 год

Проба	Алаверди	Акори	Ахпат	Ахтала	Шамлуг	Покр Айрум	Мец Ай-рум	Чоч-кан	Техут	Шнох	Арманис	Мгарт	Контроль	ИТОГ
Почва	20	6	5	2	1	2	2	1	8	2	3	2	2	56
Донные отложения	8	-	-	9	-	-	1	3	8	-	2	-	2	33
Шлак	1	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
Домашняя пыль	6	2	1	1	2	1	13	5	3	2	1	2	1	40
С/Х растения	6	3	4	4	2	-	6	3	-	-	-	-	-	28
Сыр	-	2	-	-	-	-	1	-	-	-	-	2	-	5
Куриные яйца	5	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1	7
Рыба	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6
Волосы	18	4	6	2	2	-	3	-	3	2	-	1	-	41
Моча	19	8	8	7	5	12	41	10	11	10	2	5	10	148
Ногти	-	-	-	-	-	1	10	11	-	-	-	-	3	25
ИТОГ	90	25	24	26	12	16	78	33	33	16	8	12	19	392

5. Результаты и обсуждение

5.1 Пробы компонентов окружающей среды

5.1.1 Тяжелые металлы в почве

Почвы в Туманянском и Степанаванском регионах, подверженных металлургическому воздействию, имеют более высокие уровни тяжелых металлов (ТМ), чем в районах без промышленной деятельности. В качестве контрольной зоны без промышленной деятельности был выбран Дилижанский национальный парк в Тавушской области, где были отобраны 2 пробы с контрольными концентрациями ТМ в почве (в таблице 7 - контроль). В таблице 7 приведены основные статистические данные о результатах анализа тяжелых металлов, найденных в 54 пробах почвы, региона Туманян.

Таблица 7 Статистические данные наличия ТМ в пробах почвы (мг/кг сухой массы), <ПО- под пределом обнаружения

	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
	мг/кг сухой массы							
мин	3,1	0,1	8,4	47,0	0,3	5,7	6,8	77,4
макс	147	12,9	108	7 737	72,7	74,0	206	1 823
среднее	32,7	1,3	41,3	726	7,5	32,6	65,4	326
контроль	5,7	0,1	27,2	29,3	<ПО	17,6	9,7	70,1

Концентрация металлов уменьшается при пространственном градиенте в направлении от источника загрязнения, и более проявляется выразительной в направлении преобладающего ветра. В пределах Алаверди распределение металлов в отдельных частях города постепенно уменьшается в направлении от ближайшей к медеплавильному комбинату точки (центр города) к наиболее дальней части (Санаин) (рисунок 2). Самые высокие уровни ТМ, отобранные в Алаверди, наблюдались именно в центре города. Самые низкие концентрации присутствовали в Санаине (таблица 8). Это свидетельство того, что источником загрязнения является Алавердский медеплавильный комбинат.

Как и ожидалось, высоких уровней Cu не наблюдалось в окрестностях золото-полиметаллических месторождений (Арманисское, Мгартское), поскольку медь не присутствует в больших количествах в этих рудах. Вместо этого были обнаружены высокие уровни Cr (76 мг/кг см), что вызывает беспокойство.

Таблица 8 Средние концентрации ТМ в почве в интересующих общинах в Туманянского и Степанаванского регионов (мг/кг сухой массы), (*- локация с одной пробой)

	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
	мг/кг сухой массы							
Алаверди	39,8	1,2	35,9	1 000	11,0	28,7	78,1	389
Алаверди-центр	71,0	2,2	42,1	3 161	13,0	31,2	136	846
Алаверди-Сархарт	42,4	0,5	32,5	353	28,6	24,1	66,2	389
Алаверди-Санаин	27,1	0,7	48,3	216	3,2	36,8	38,0	199
Акори	23,2	1,4	43,7	397	2,7	34,6	70,7	237
Алаверди-Ленанкер (Мадан)	68,2	2,0	10,2	874	2,3	8,2	128	341
Одзун	13,3	0,3	26,7	122	0,9	30,5	25,6	113
Алаверди-Каяран*	31,3	0,19	11,4	121	4,96	12,5	14,5	158
Ахпат	18,9	0,8	41,1	307	1,5	30,1	49,6	379
Техут	12,5	0,4	25,6	470	9,6	21,7	21,9	162
Шнох	8,0	0,4	40,2	123	3,6	32,5	20,5	164
Ахтала	46,5	6,8	38,5	1 021	2,4	32,3	118	260
Шамлуг*	41,0	0,9	67,6	435	2,0	58,4	115	-
Мец Айрум	30,0	0,6	30,7	125	1,2	27,7	50,8	-
Покр Айрум	42,8	2,0	89,5	636	3,8	73,0	64,0	246
Чочкан*	147	3,9	39,2	787	5,9	52,5	122	-
Арманис	11,8	0,6	75,3	79,3	2,1	51,0	54,0	232
Мгарт	14,0	0,7	76,4	92,0	3,1	49,9	53,0	321

Среди населенных пунктов, входящих в расширенную общину Алаверди (Одзун, Алаверди-Каяран, Ахпат, Акори и Мадан), присутствие ТМ в среднем было на более низком уровне, чем в центре Алаверди. Самые высокие концентрации ТМ в почве наблюдались в Мадане и Акори, расположенных в доминирующем направлении ветра из Алаверди. Самые низкие концентрации были обнаружены в Одзуне и Алаверди-Каяране, которые находятся на расстоянии примерно в 5–7 км к юго-западу от Алаверди, не подвергаются доминирующему направлению ветров. Значительная разница в ТМ, по сравнению с центром Алаверди была зафиксирована в Алаверди-Каяран и Одзуне (в 26 раз ниже содержание Cu, в 5 и 9 раз ниже показатели Pb, более чем в 5 и 7 раз ниже содержание Zn, соответственно).

Высокие уровни Cu, Zn, Pb, Cr и As были обнаружены в почве города Ахтала и соседних населенных пунктах, вблизи открытого рудника, отвалов и хвостохранилищ (таблица 8). Кроме того, высокие уровни ТМ наблюдались в частном приусадебном участке в селе Чочкан, орошаемом водой, из реки Дебед.

В целом результаты варьируются с точки зрения их местоположения, ориентации и подверженности загрязнению. Основными источниками загрязнения почв являются выбросы загрязняющих веществ в воздух и распространение пыли из горнодобывающих и перерабатывающих производств. Другой важный фактор – орошение почвы загрязненной

водой. Особенно в случае Cu и As, Cr и Pb, самые высокие концентрации были обнаружены в пробах, расположенных вблизи медных рудников и перерабатывающих и металлургических предприятий в Алаверди, Ахтале и соседних общинах.

Сравнение с законодательством

Все образцы почвы (54 пробы), согласно приказу Министра здравоохранения Республики Армения No 01-Н от 25 января 2010 года «Об утверждении санитарных правил и норм N 2.1.7.003-10 для санитарных требований к качеству земель», не соответствуют армянским лимитам, как минимум для одного металла. По сравнению с национальными лимитами, в пробах, чаще всего превышены значения для мышьяка и меди, что также не соответствует французскому, голландскому и чешскому стандартам охраны качества почв (табл. 9). Различные правовые критерии или контрольные уровни ТМ для почв представлены в приложении (таблица 16).

Таблица 9 Количество и пропорции (%) 54 проб почв, превышающие стандарты охраны качества почв

Почвенный стандарт	As	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Cr
Армения	53 (98%)	-	54 (100%)	-	54 (100%)	36 (67%)	54 (100%)
Франция	14 (26%)	0 (0%)	31(57%)	-	-	0 (0%)	-
Нидерланды	15 (28%)	11 (20%)	54 (100%)	0 (0%)	16 (30%)	0 (0%)	1 (2%)
Чехия	13 (24%)	0 (0%)	28 (52%)	-	0 (0%)	0 (0%)	-
США – промышленные районы (US EPA)	53 (98%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	-
США– другие районы (US EPA)	53 (98%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	0 (0%)	-

Сравнение ТМ в почве с другими исследованиями

Наши данные соответствуют выводам, о которых сообщалось в предыдущих отчетах о загрязнении тяжелыми металлами As, Pb и другими в Алаверди, Ахтале и их окрестностях [5, 6].

Результаты, полученные в этом исследовании, превышают уровни загрязнения почвы в окрестностях Капанского медно-молибденового комбината и хвостохранилища Гегануш от 4 до 14 раз в случае As, Cd, Cr, Cu, Pb и Zn [7]. Также, обнаруженные уровни Pb, Zn были выше, чем в почвах, отобранных в окрестностях Зангезурского медно-молибденового комбината [8]. Средняя концентрация ТМ в отобранных пробах у As, Cu, Pb, Mo превышает среднемировые значения концентраций в различных типах почв из других стран [9].

Риски для здоровья, связанные с загрязнением почвы

Риски для здоровья местного населения оценивались по мышьяку, кадмию, никелю и свинцу.

Возможным путем возникновения канцерогенных рисков, связанных с мышьяком, является прием культур, выращенных на исследуемых почвах, но для детей именно проглатывание почвы является потенциально опасным путем. 36 исследуемых образцов почвы показали, что мышьяк присутствует в количествах, при которых в будущем могут возникнуть неблагоприятные последствия для детей (в 67%) случаев, и для взрослых (в 30%). В 2 пробах почвы, взятых в Алаверди, и 1 пробе почвы из Чочкана, был обнаружен неприемлемый уровень мышьяка, при котором должны быть немедленно приняты серьезные меры. В 9 пробах почвы из Алаверди, Ахталы, Чочкана и Покр Айрума для детей были выявлены значительные неканцерогенные риски, связанные с мышьяком. Согласно оценке RISC, мышьяк является наиболее проблематичным тяжелым металлом для здоровья человека в зоне горячих точек Туманянского региона Лорийской области.

Были оценены неканцерогенные риски, определяемые по содержанию в почве кадмия, никеля и свинца. Неприемлемые для детей риски, связанные с кадмием, были выявлены в 1 образце почвы, отобранном в Ахтале (12,9 мг/кг). Возможным путем воздействия кадмия является прием в пищу урожая, выращенного на исследуемой почве. Этот результат делает кадмий вторым наиболее опасным для здоровья человека металлом в зоне загрязняющих горячих точек. Коэффициенты опасности никеля и свинца не превышают значения опасности, и поэтому эти металлы не представляют неприемлемых неканцерогенных рисков.

5.1.2 Тяжелые металлы в донных отложениях

Тяжелые металлы в реке Дебед

Более высокие концентрации ТМ чем в донных отложениях реки Дебед перед Алаверди были обнаружены в окрестностях Ахталы.

На рисунке 7 показано распределение ТМ против и по течению от очага загрязнения (Алаверди). Донные отложения, взятые на участке реки Дебед в городе Алаверди и ниже по течению, показали более высокую концентрацию ТМ вдоль реки. На реке Дебед находится несколько потенциальных источников загрязнения. На состав донных отложений в черте города может повлиять Алавердский медеплавильный комбинат, отвалы медного рудника, и могильник мышьяка. Возле Ахталы на состав донных отложений реки Дебед может оказывать влияние ее приток - река Ахтала. Река протекает по территории открытых карьеров, отвалов, сливов и смывов из хвостохранилищ, в том числе, рекультивированных. Как сообщают местные жители, в районе Мец Айрум, Чочкан, Техут и Шнох наблюдались многочисленные утечки из хвостохранилищ, которые могли быть источником загрязнения реки Дебед. Значительное увеличение концентраций вдоль потока наблюдалось для Cu (максимум 4 160 мг/кг см), Mo (максимум 603 мг/кг см), Zn (максимум 728 мг/кг см) и Cr (максимум 56 мг/кг см). Обзор результатов донных отложений представлен в приложении (таблица 17).

Река Дебед



Рисунок 7 Распределение ТМ в пробах донных отложений, взятых из реки Дебед (мг/кг сухой массы)

Тяжелые металлы в реке Ахтала

Исходя из собранных данных, река Ахтала сильно пострадала от промышленной деятельности.

Концентрации ТМ в промышленно не затронутых участках реки Ахтала, расположенных в лесах около Шамлуга, значительно ниже, чем в нижнем течении, в районе города Ахтала, в частности для Cu (увеличение с 34 до 4 555 мг/кг) и Zn (увеличение с 79 до 2 310 мг/кг) (Рисунок 8).

Река Ахтала

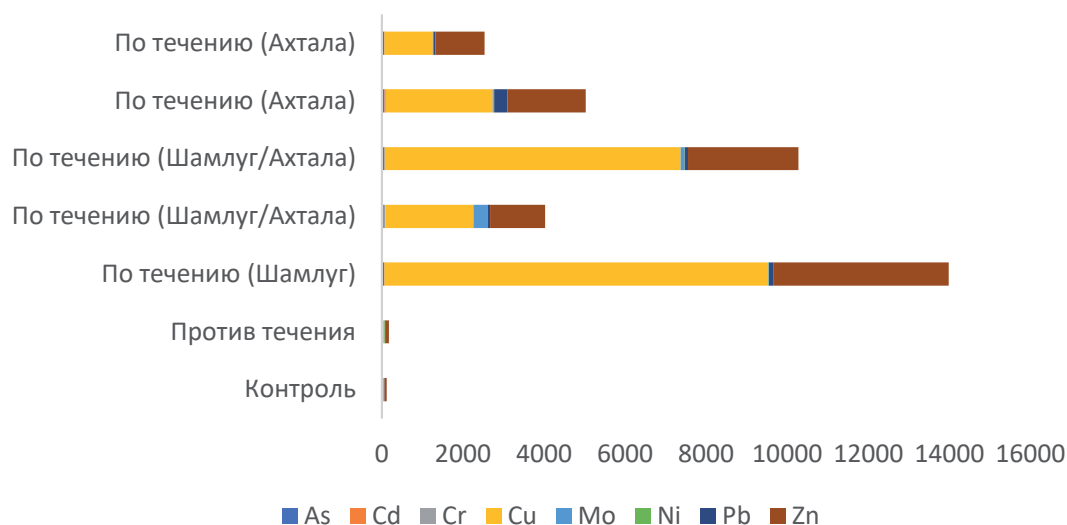


Рисунок 8 Распределение ТМ в донных отложениях, взятых из реки Ахтала (мг/кг сухой массы)

Тяжелые металлы в реке Чкнах

Два образца донных отложений были взяты из реки Чкнах. Оба образца имели достаточно высокие концентрации исследуемых ТМ. Основными ТМ, обнаруженными в отложениях, были Zn, Cr, Cu и Ni. Исследуемый участок реки Чкнах находится вблизи Арманисского золото-полиметаллического месторождения и свалки промышленных отходов, на территории расширенной общины Степанаван на расстоянии приблизительно 5 км. Загрязняющие вещества могут распространяться по воздуху и попадать в реку, а также проникать с грунтовыми водами и дождями. Прямой источник загрязнения – свалка промышленных отходов, находится ниже по течению реки (рисунок 9).

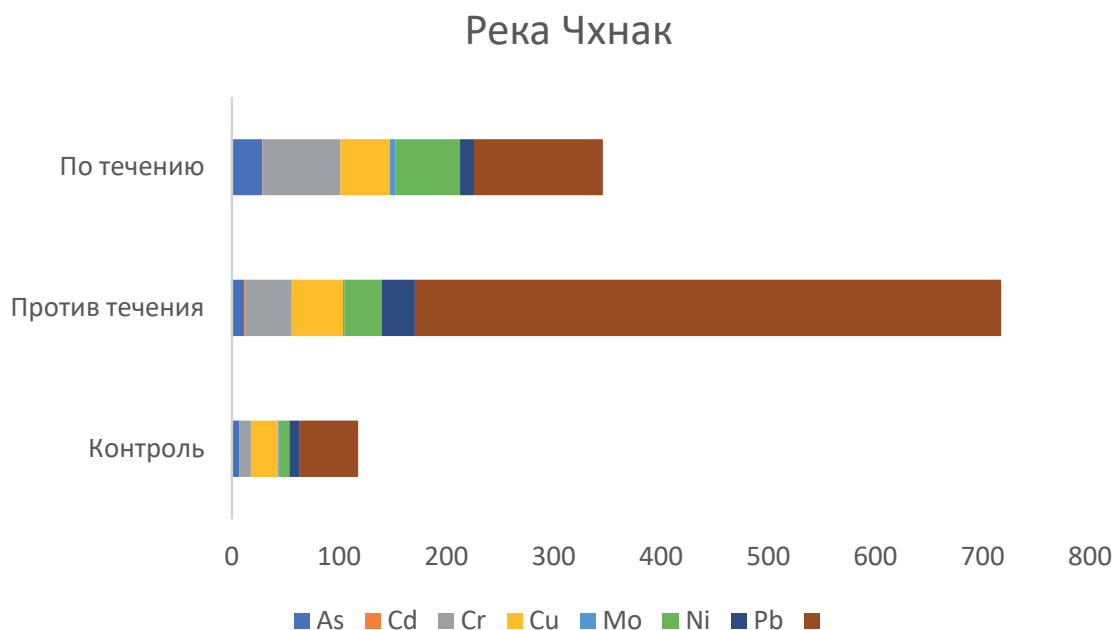


Рисунок 9 Распределение ТМ в донных отложениях, взятых из реки Чкнах (мг/кг сухой массы)

Тяжелые металлы в реке Шнох

В наборе данных донных отложений реки Шнох нет четкой разницы и нет видимой тенденции изменения содержания тяжелых металлов в направлении течения воды (рисунок 10). Все пробы характеризуются высоким содержанием Cu, Zn и Mo. Кроме того, состав хвостов в хвостохранилище, как потенциальном источнике загрязнения, не показал существенных различий в пробах, отобранных из реки Шнох. Более высокое содержание Cu (617 мг/кг см) и Mo (88 мг/кг см) в образце Upstream 1 (Против течения 1), вероятно, связано с Техутским медно-молибденовым месторождением, которое находится выше по течению.



Загрязнение реки Чкнах промышленными отходами.
Фото: Кристина Тер-Матевосян (НПО "ЭкоЛур")





Свалка промышленных отходов возле реки Чкнах.
Фото: Кристина Тер-Матевосян (НПО "ЭкоЛур")

Река Шнох

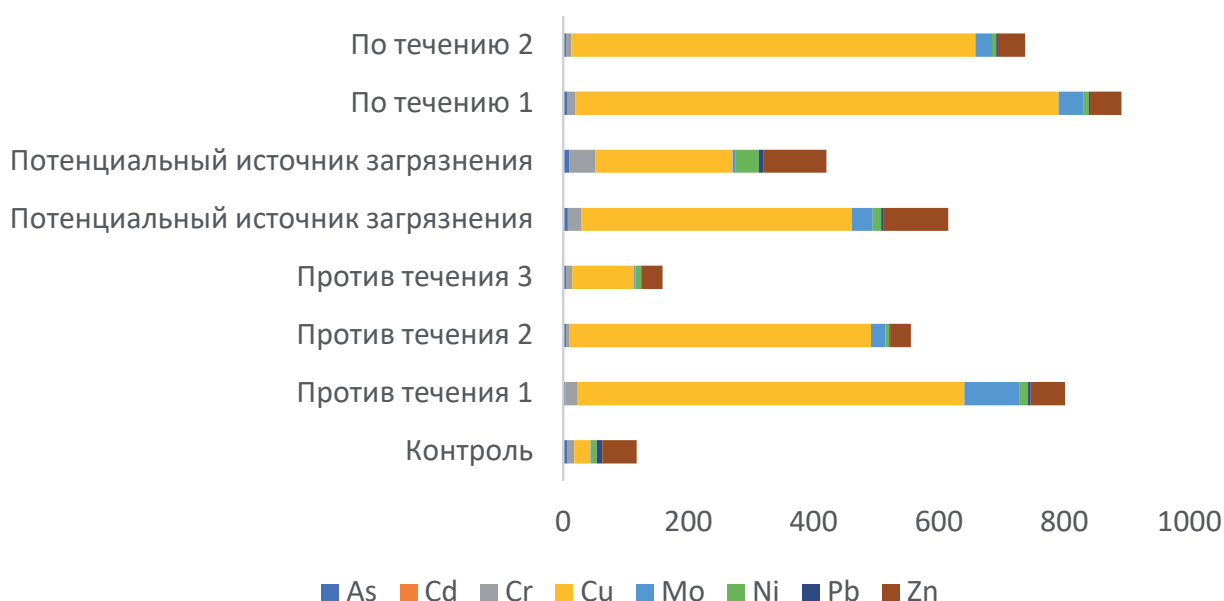


Рисунок 10 Распределение ТМ в донных отложениях, взятых из реки Шнох (мг/кг сухой массы)

Сравнение тяжелых металлов в донных отложениях реки Дебед с другими исследованиями

Состав донных отложений реки Дебед соответствует результатам предыдущих исследований тяжелых металлов в реке Дебед, где были обнаружены тревожные концентрации Mn, Pb, Cu, Zn и Cd [10]. Наши результаты сопоставимы с результатами, полученными в исследованиях ТМ в донных отложениях реки Вохчи, которая протекает по территории промышленных городов Каджаран и Капан Сюникской области в Армении. Повышенное содержание ТМ в этом регионе связано с горнодобывающей деятельностью и горнодобывающими объектами, которые влияют на окружающую среду [11].

5.1.3 Тяжелые металлы в пыли

Ниже на рисунке 11 показано распределение ТМ в каждой исследуемой общине и населенном пункте. В дополнение к перечисленным 8 тяжелым металлам, было также исследовано присутствие железа (Fe) в пыли.

Основные обнаруженные элементы в пыли - Fe (5 285 мкг/проба), за которым следовали Zn (270 мкг/проба), Cu (102 мкг/проба) и Pb (55 мкг/проба). Преобладающей составляющей проб было железо, однако, поскольку Fe не связан с потенциальными горячими загрязняющими точками, концентрации Fe не включены в график, показанный ниже. Полные данные о пробах пыли в помещениях представлены в приложении (таблица 18).

Более высокое присутствие Cu наблюдалось в населенных пунктах, расположенных вблизи открытых месторождений, или горно-обогатительных комбинатов (Ахтала, Техут). Эти же элементы были обнаружены в большом количестве и в пробах почвы, взятых в Туманянском и Степанаванском регионах. В этих образцах Cd и Mo присутствовали на более низких уровнях. Мониторинг наружной пыли и пыли внутренних помещений должен проводиться регулярно в местах с горно-добывающей промышленностью.

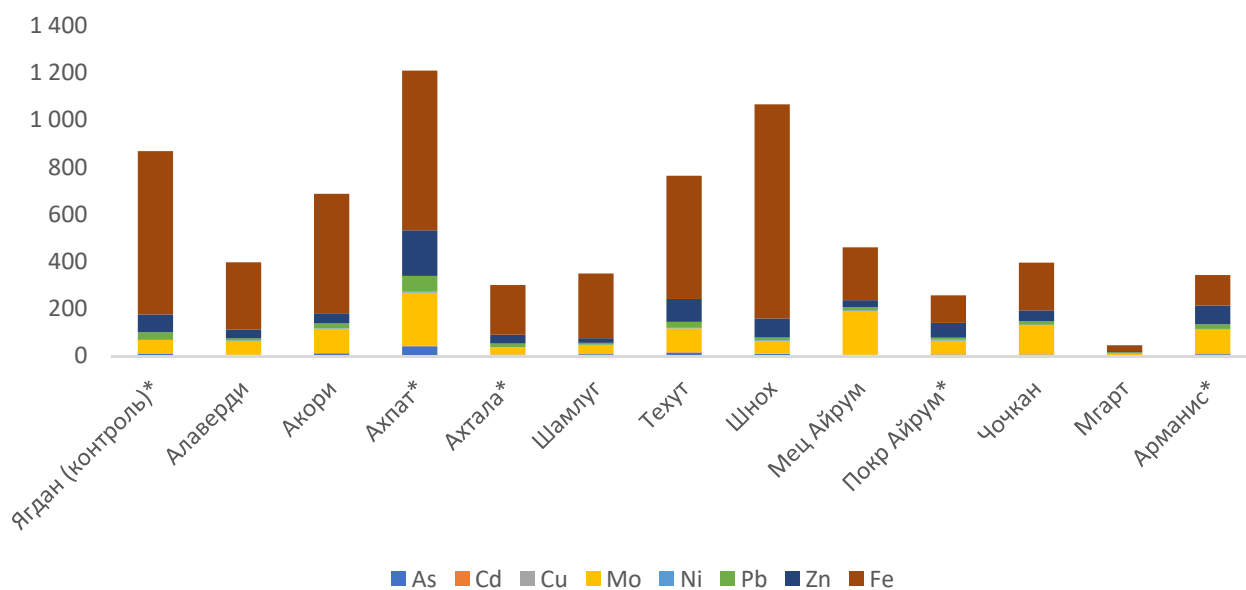


Рисунок 11 Распределение ТМ в пробах пыли внутри помещений (мкг/проба), (*- община только с одной пробой)

Сравнение тяжелых металлов в пыли с другими исследованиями

Принимая во внимание ограничения методологии (использование единиц мкг/проба), невозможно сравнить результаты, полученные в рамках этого исследования, с другими научными работами. Тем не менее, это может помочь в выявлении элементов с наиболее высокими потенциальными рисками в затронутых районах.

Вдыхание и другие способы проглатывания пыли представляют серьезный риск, связанный с воздействием тяжелых металлов в помещении. В горно-добывающих регионах пыль, как известно, является важным источником респираторных заболеваний и может вызывать канцерогенные эффекты [12].

5.1.4 Тяжелые металлы в шлаке

Образцы шлака, служили, вероятно, зимним дорожным покрытием, так как располагались вдоль дорог. Шлаковые скопления были открыты, и поэтому загрязняющие вещества могли беспрепятственно попадать в окружающую среду, например, по воздуху. Концентрации ТМ в образцах шлака приведены в таблице 10.

Таблица 10 Концентрация ТМ в образцах шлака (мг/кг сухой массы)

	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
	мг/кг сухой массы							
Алаверди	30,9	0,18	204	7 619	1 486	4,87	8,75	839
Ахтала	54,5	1,26	6,28	545	8,51	2,25	37,2	473

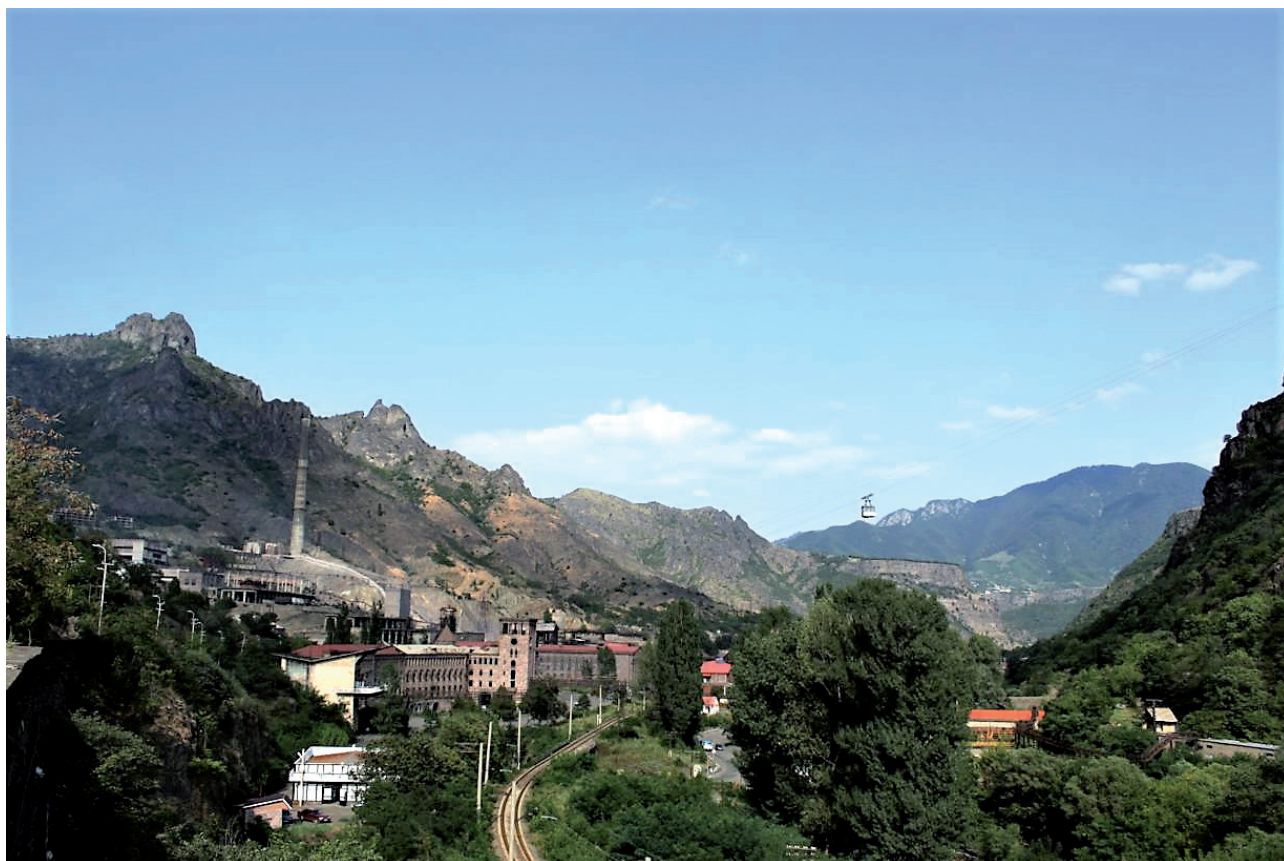
5.2 Образцы пищевых продуктов

5.2.1 Тяжелые металлы в сельскохозяйственных продуктах

В пищевых продуктах ТМ представлены в приложении (таблица 19). Два образца листовых овощей (базилик и мальва) содержали более высокие концентрации некоторых тяжелых металлов, представляющих риски для здоровья, Hg (0,001 мг/кг свежей массы) в базилике и мальве, и Pb (0,22 мг/кг свежей массы) в мальве.

Были соблюдены максимальные допустимые уровни Cd и Pb в пищевых продуктах, установленные FAO/ВОЗ и Европейским союзом. В случае требований безопасности пищевых продуктов, установленных приказом министра здравоохранения Армении, 1 образец листового овоща (мальва) имел максимально допустимый уровень Cd (0,03 мг/кг свежей массы).

По сравнению с недавним исследованием в Алаверди мы, как правило, выявляли более низкие уровни Hg, Cu, Ni и Pb в разных видах овощей и фруктов, за исключением одного образца листового овоща (мальва). С другой стороны, в некоторых образцах мы обнаружили несколько более высокие значения уровней As у разных видов фруктов и овощей [13].



5.2.2 Диоксины и диоксино-подобные ПХД в яйцах, рыбе

5.2.2.1 Диоксины и диоксино-подобные ПХД в яйцах

В таблице 11 обобщены данные о ПХДД/Ф и дп-ПХД в собранной продукции. В 3 образцах из 6 объединенных образцов яиц кур свободного выгула в Алаверди и прилегающих районах превысили армянский и российский лимиты по сумме ПХДД/Ф (3,0 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира) [14, 15]. ПХДД/Ф (2,5 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира) и для ПХДД/Ф и дп-ПХД (5,0 ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира) соответственно [16]. Все собранные образцы яиц кур свободного выгула в Алаверди и соседних территориях показали более высокие уровни ПХДД/Ф и дп-ПХД в 2–73 и 11–182 раз, соответственно, по сравнению с контрольным образцом куриных яиц из Еревана, что указывает на Алаверди как на источник СОЗ в окружающей среде.

Таблица 11 Обобщенные результаты анализов ПХДД/Ф и дп-ПХД в пробах яиц и рыб из Армении.

Год	Матрица	Название места	Яйца/рыба в объединенный образец	Жир	ПХДД/Ф	дп-ПХД	ПХДД/Ф+ дп-ПХД
			число	%	пг ВОЗ-ТЭК г ⁻¹ жира		
2018	Яйца	Алаверди 1	3	14,4	7,5	19,3	26,8
2019		Алаверди 2	4	12,0	14,6	25,5	40,1
2018		Алаверди 3	4	13,1	4,4	9,1	13,5
2020		Алаверди 4	3	12,3	1,7	3,3	5,0
2020		Санаин (Алаверди 5)	2	11,2	2,0	21,5	23,5
2020		Мец Айрум	1	12,1	0,41	1,57	1,99
2018		Ереван-Супермаркет	4	8,7	0,20	0,14	0,34
						пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жв	
2020	Рыба (голавль)	Алаверди	6	4,8	0,10	1,25	1,35
						пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира	
2020		Алаверди	6	4,8	2,0	26,1	28,1

Данные о стойких органических загрязнителях (СОЗ), собранные в Алаверди [17] в 2010 году, показали более низкую концентрацию СОЗ в куриных яйцах (11,9 пг ВЕО г⁻¹ жира) по сравнению с уровнями ПХДД/Ф и дп-ПХД в большинстве образцов 2018-2020 гг., за исключением Алаверди 4.

На приведенной ниже карте (рисунок 12) можно наблюдать, что уровни ПХДД/Ф/дп-ПХД в яйцах уменьшаются с увеличением расстояния от медеплавильного комбината, и что они соответствуют преобладающему направлению ветра, несущего загрязнение от комбината. На основании этого можно предполагать, что медеплавильный комбинат является источником загрязнения окружающей среды СОЗ. Самый низкий уровень ПХДД/Ф/дп-ПХД (1,99 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира) был в яйцах из села Мец Айрум, находящегося на расстоянии 14 км от Алаверди. На село оказывают влияние месторождения и хвостохранилища, которые, в свою очередь, не являются источниками ПХДД/Ф и дп-ПХД. Медеплавильный комбинат в Алаверди был закрыт в 2018 году, однако загрязнение все-еще остается в почве и в пыли.

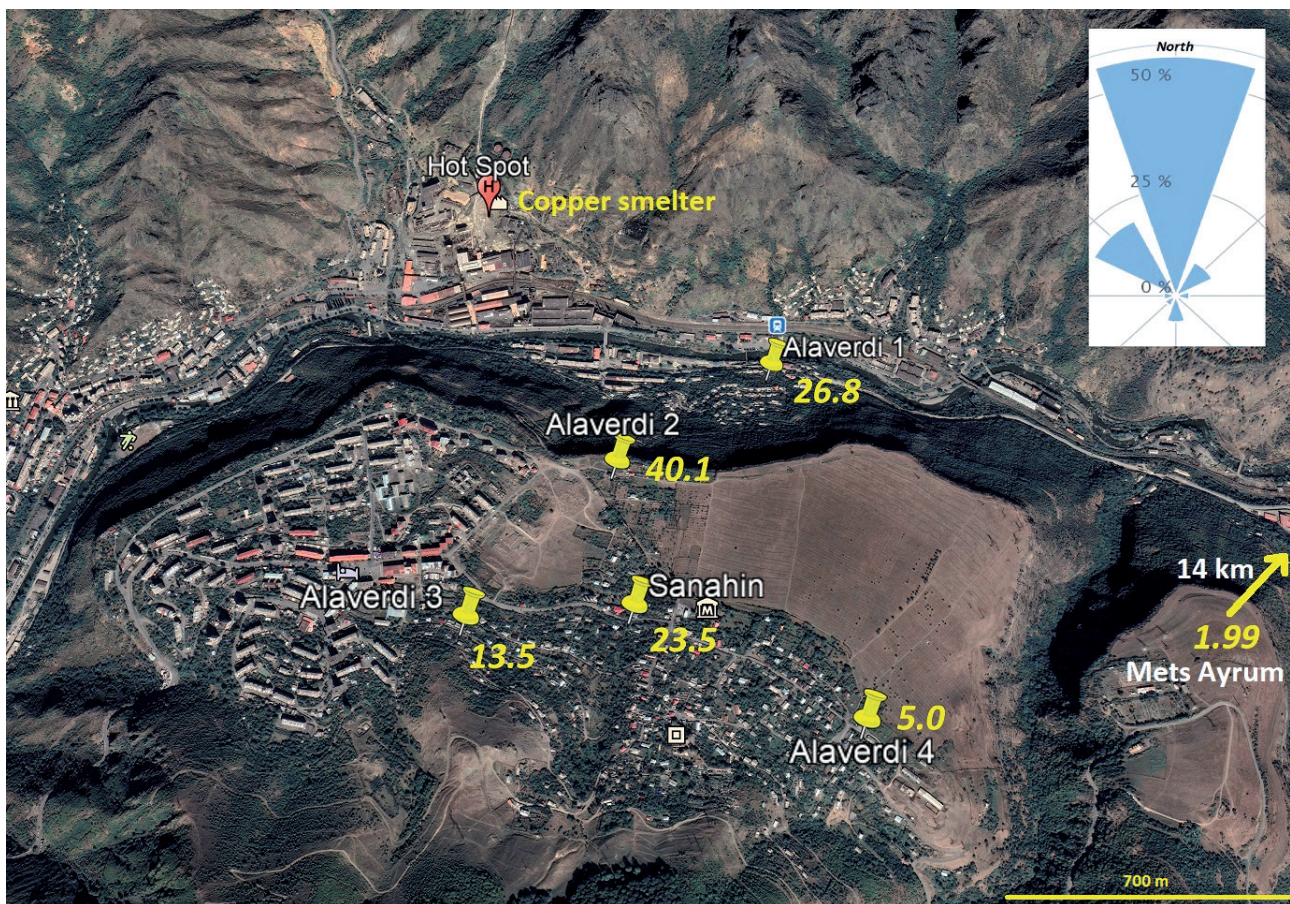


Рисунок 12 Карта Алаверди с маркированными участками отбора проб и измеренными уровнями ПХДД/Ф/дл-ПХД. Преобладающие направления ветра приведены на диаграмме в правом верхнем углу карты. Мец Айрум находится в 14 км к северо-востоку.

Сравнение ПХДД/Ф и дл-ПХД в яйцах с другими исследованиями

Уровни 5–40,1 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ в яйцах из окрестностей медеплавильного комбината в Алаверди сопоставимы с теми, которые наблюдались в окрестностях других металлургических заводов, например, в Бэйхае, Китай (24 – 37 пг ВЕГ г⁻¹ жира) [18] или вблизи медеплавильного завода в Балхаше, Казахстан (12,7 – 30,1 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира) [19].

Риски для здоровья от потребления яиц

Среднее потребление яиц (1/3 яйца в день) приводит к превышению допустимой суточной дозы для ПХДД/Ф/дл-ПХД на 260% и 520% для взрослого мужчины весом 70 кг и 10-летнего ребенка весом в 35 кг соответственно. Этот расчет был сделан, на основании концентраций во всех 5 объединенных образцах яиц из Алаверди. Для пробы с самым высоким уровнем превышение составляет – 457% и 915%, для взрослого и ребенка соответственно. Результат вызывает тревогу, если учесть, что ПХДД/Ф и дл-ПХД, безусловно присутствуют и в других продуктах питания, потребляемых жителями Алаверди. В этом городе и его окрестностях следует решать проблему загрязнения ПХДД/Ф и дл-ПХД. Яйца кур свободного выгула из Мец Айрума и супермаркета в Ереване достигли 23% и 3% уровня от допустимого суточного поступления (ДСП), для взрослого человека. Этот процент удваивается для 10-летнего ребенка.

5.2.2.2 Диоксины и диоксино-подобные ПХД в рыбе

Уровни ПХДД/Ф и дп-ПХД 0,1 и 1,25 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ жира в голавле из реки Дебед (таблица 11), отобранные в окрестностях города Алаверди, были ниже МЛ ЕС для ПХДД/Ф и ПХДД/Ф/дп-ПХД в 3,5 и 6,5 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ живого веса соответственно для мяса рыбы [16]. Они также ниже уровней ПХДД/Ф и дп-ПХД 0,48 – 0,88 и 3,9 – 4,4 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ живого веса соответственно, измеренных в пробах голавля из реки Эльба в 2005 году [20]. Уровни ПХДД/Ф и дп-ПХД 0,04-0,09 и 0,53-1,4 пг ВОЗ-ТЭК г⁻¹ живого веса соответственно, которые были обнаружены также в пробах голавля, пойманных в верхней части реки Сава, Хорватия, в 2015 году [21] почти такие же, как и в объединенном образце голавля из реки Дебед. Голавль считается кочевым видом [20], что означает, что уровни, обнаруженные у голавля из Алаверди, не обязательно показывают только локальное загрязнение.

5.2.2.3 Тяжелые металлы в рыбе и сыре

Тяжелые металлы в рыбе

Наивысшая концентрация исследованных металлов была обнаружена по цинку (13,9 мг/кг), но это значение не вредно для здоровья человека (Таблица 12). Пробы рыбы оценены как безопасные для потребления местным населением. Наш результат показал более низкое присутствие тяжелых металлов по сравнению с содержанием ТМ в скребковой рыбе Куры, отобранной ранее из реки Дебед [10]. Кроме того, в пробах рыбы была анализирована метилртуть с наивысшим показателем MeHg 0,023 мг/кг.

Таблица 12 Концентрация НМ в пробах рыбы из реки Дебед (мг/кг) <ПО- под пределом обнаружения

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg	MeHg
	мг/кг						
мин	0,04	0,013	0,67	<ПО	11,1	0,016	0,012
макс	0,11	0,026	0,83	<ПО	15,8	0,027	0,023
среднее	0,08	0,020	0,73	<ПО	13,9	0,019	0,014

Тяжелые металлы в сыре

Домашний сыр из коровьего молока является распространенным продуктом питания в этом регионе. Анализ металлов, представляющих интерес, не выявил высоких уровней загрязняющих веществ. В большинстве случаев отобранные сыры были изготовлены из молока коров, которые в течение летнего сезона пасутся в другом регионе и не подвергаются круглый год возможному загрязнению.

Во всех образцах было обнаружено незначительное количество Cu, которая является естественным компонентом молока (биологическим микроэлементом) [22]. В 2 образцах коровьего сыра из Мгарта был обнаружен как Mo, так и Ni по сравнению с образцами из других мест. Большинство металлов находилось ниже предела определения (см. приложение-таблица 20).

6. Биологические образцы

6.1.1 Тяжелые металлы в пробах волос

Cu, Pb и Hg были обнаружены почти во всех образцах волос (95–98%), тогда как As был обнаружен в 27% всех образцов. Обзор результатов приведен в таблице 13. Во всех тестируемых образцах количество Mo было ниже предела определения (<ПО).

Из-за узкого возрастного диапазона в случае мужских образцов (возрастной диапазон 2–17 лет) невозможно сравнить количество тяжелых металлов в пробах различных возрастных категорий для женщин и мужчин. Сравнивая образцы детей в возрасте до 18 лет, присутствие Pb, Ni и Cd было выше у девочек. Для остальных металлов их содержание было либо одинаковым, либо незначительно отличалось (Таблица 13).

Таблица 13 Присутствие тяжелых металлов в образцах волос, отобранных в Туманянском и Степанаванском регионах (мг/кг), (*-община с одним образцом, **-один образец был исключен. *** - средняя концентрация ТМ в образцах женщин <18 лет)

	As	Cd	Cu**	Mo	Ni	Pb	Hg	Возрастной диапазон/среднее
	мг/кг							(лет)
>ПО (К-во/%)	11 (27%)	20 (74%)	39 (95%)	0 (0%)	13(48%)	39 (95%)	40 (98%)	
мин	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	
макс	0,480	2,24	53,40	<ПО	45,10	23,20	0,650	
среднее	0,190	0,151	13,27	<ПО	13,96	1,73	0,086	2-85/ 28,4
Алаверди	0,134	0,028	13,92	<ПО	14,65	1,37	0,072	
Акори	0,140	0,040	8,46	<ПО	35,70	0,98	0,196	
Санаин	<ПО	0,020	9,60	<ПО	2,30	0,57	0,107	
Техут	<ПО	<ПО	11,33	<ПО	<LOQ	0,45	0,059	
Шнох	<ПО	0,055	12,50	<ПО	2,10	1,16	0,035	
Мгарт*	<ПО	0,090	14,00	<ПО	1,3	0,46	0,097	
Ахпат	0,440	1,130	19,68	<ПО	5,20	5,30	0,099	
Мец Айрум	<ПО	0,023	11,00	<ПО	6,57	0,50	0,032	
Шамлуг	<ПО	0,065	10,47	<ПО	1,80	0,77	0,084	
среднее (Ж)	0,19	0,22	13,9	<ПО	14,1	1,95	0,09	4-85/ 32,6
среднее (М)	0,10	0,10	10,5	<ПО	17,4	0,8	0,1	2-17/ 9,4
среднее (Ж) ***	0,20	0,50	10,6	<ПО	20,3	1,7	0,1	4-11/ 7,75

При сравнении общего набора данных женской и мужской подвыборки более высокие концентрации металлов можно наблюдать в пробах женщин. Это может быть связано с различной скоростью метаболизма, то есть, с более высокой способностью к накоплению

у женщин и большей возрастной дисперсией в группе образцов женщин. Средний возраст женской группы был определен около 33 лет, что выше среднего возраста мужского населения (9 лет), принявшим участие в тестировании. Поэтому в этом исследовании необходимо учитывать более длительное воздействие женщин по сравнению с мужчинами.

Наибольшая аккумуляция Cu в волосах наблюдалась в образцах, взятых в Ахпате, Алаверди и Мгарте. Кроме того, в одной пробе волос женщины (37 лет) медь была обнаружена на уровне 1426 мг/кг, а свинец – на уровне 23 мг/кг. Это связано с потенциальным риском для здоровья женщин репродуктивного возраста. Значительно большее количество Ni было в образцах волос, взятых из Алаверди и Акори.

Результаты нашего исследования не показали, что представляющие интерес ТМ откладываются в значительных количествах в волосах. По сравнению с другими научными исследованиями наши результаты были ниже, или близко результатам других отчетов [23, 24]. Следовательно, наличие ТМ и их влияние на здоровье человека должны быть дополнительно исследованы среди местного населения, особенно важны исследования крови и других тканей.

6.1.2 Тяжелые металлы в моче

При сравнении средних значений проб из потенциально загрязненных Туманянского и Степанаванского регионов и из контрольного региона Тавушской области были зарегистрированы более высокие значения по всем металлам для территории воздействия. В большинстве случаев разница была более чем двукратной. Распределение тяжелых металлов в пробах мочи местных жителей показаны в таблице 14.

Таблица 14 Средние концентрации ТМ в моче жителей общин Туманянского и Степанаванского регионов (мкг/г креатинина)

	As	Cd	Cu	Ni	Pb
	мкг/г креатинина				
>ПО (К-во/%)	134 (97%)	71 (51%)	130 (94%)	8(6%)	78 (57%)
мин	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО
Макс	63,0	16,0	50,0	15,0	10,0
среднее	19,8	0,9	13,0	8,6	2,3
контроль	12,8	0,3	7,2	<ПО	1,5
Алаверди	22,5	3,5	15,5	<ПО	4,0
Ахпат	20,9	0,4	12,5	5,0	1,5
Акори	28,1	0,7	13,4	7,5	2,2
Алаверди-Каяран	21,0	0,8	28,7	<ПО	3,5
Техут	14,3	0,4	12,6	10,7	1,3
Шнох	10,3	0,6	8,8	8,0	2,3
Ахтала	22,7	0,6	24,0	<ПО	2,8
Шамлуг	26,0	0,4	13,5	<ПО	3,3

	As	Cd	Cu	Ni	Pb
	мкг/г креатинина				
Мец Айрум	18,6	0,3	11,3	<ПО	1,9
Покр Айрум	25,8	0,4	8,5	<ПО	1,8
Чочкан	16,3	0,3	9,9	<ПО	2,3
Арманис	10,5	<ПО	10,0	<ПО	1,0
Мгарт	15,0	0,3	19,0	<ПО	1,0

Графики на рисунке 13 и рисунке 14 показывают разницу между результатами по мышьяку и меди, металлов, которые были обнаружены почти во всех образцах мочи. Выборки мужского и женского населения были разделены на две возрастные группы (до 18 лет и старше 18 лет).

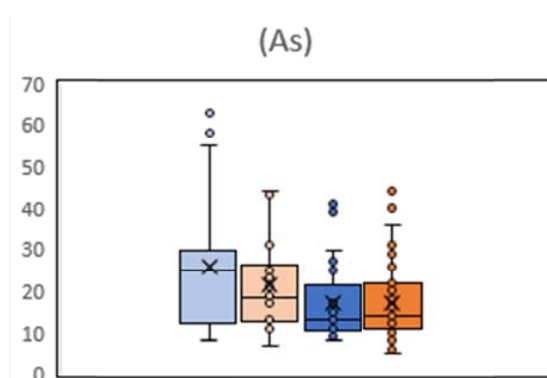


Рисунок 13 Распределение содержания мышьяка (мкг/г креатинина) в моче (светло-синий-М<18, синий>18, светло-оранжевый Ж<18, оранжевый-Ж>18)

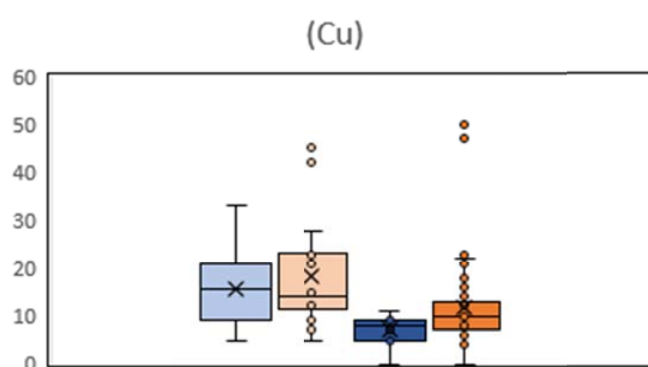


Рисунок 14 Распределение содержания меди (мкг/г креатинина) в моче (светло-синий-М<18, синий>18, светло-оранжевый Ж<18, оранжевый-Ж>18)

Более высокое содержание As и Cu относится к детской возрастной группе. Средний уровень As в детской популяции был выше в группе мальчиков (25,7 мкг/г креатинина) по сравнению с группой девочек (21,6 мкг/г креатинина). С другой стороны, содержание Cu было выше в детской популяции девочек (18,1 мкг/г креатинина) по сравнению с (15,7 мкг/г креатинина) в группе мальчиков. Во взрослой возрастной группе уровни Cu и As были выше в группе женщин, от 11,9 до 7,5 мкг/г креатинина, и от 20,4 до 17,1 мкг/г креатинина, соответственно.

Сравнение ТМ, содержащихся в моче, с законодательством

В случае проб, взятых у мальчиков в возрасте 4, 10 и 13 лет из Алаверди, Покр Айрума и Шамлуга, был превышен лимит, установленный для защиты здоровья работников в Чешской Республике (приказ 432/2003 Coll.). Лимит составляет 0,05 мг/г креатинина или 0,075 мк моль/ммоль креатинина для образцов, взятых в конце рабочей недели. Содержание мышьяка в 3 образцах детей составляло 55, 58 и 68 мкг/г креатинина, что вызывает обеспокоенность в отношении высоких рисков для здоровья местных жителей, особенно детей.

Сравнение ТМ, содержащихся в моче, с другими исследованиями

Наши результаты сравнивались с результатами, полученными в других исследованиях. Среднее содержание As в пробах данного исследования было выше, чем в образцах мочи в США и Германии [25, 26], но ниже, чем в исторически загрязненной области в Чехии-Канке [27]. Средние концентрации Cu и Cd, соответственно данному исследованию, были выше, чем данные из других горнодобывающих регионов в США, Испании и Германии [25, 26, 28].

6.1.3 Тяжелые металлы в ногтях

Основные статистические данные приведены в таблице 15. Самые высокие значения ТМ были зафиксированы в общине Чочкан. Молибден не присутствовал ни в одном из проанализированных образцов ногтей. Сравнивая результаты ногтей из контрольной области, образцы из территорий воздействия содержали в среднем более высокие уровни 5 металлов из 8, а именно As, Cd, Cu, Pb и Zn.

Образцы ногтей, собранные у местных жителей из общины Чочкан, показали более высокие уровни As, Cu, Fe, Ni и Zn, по сравнению с населенными пунктами Мец и Покр Айрум. Средние концентрации загрязняющих веществ на этом участке превысили содержание в пробах, отобранных на контрольном участке. Для As, Cu и Pb превышение составляло более чем в два раза.

Для образцов, собранных и проанализированных отдельно, наблюдалась разница в распределении ТМ в ногтях на руках и ногах. Cu присутствовал в больших количествах в ногтях рук, чем в ногтях ног во всех образцах. В 4 из 5 образцов более высокие концентрации Fe и Zn присутствовали в ногтях рук.

Таблица 15 Средние концентрации ТМ в ногтях жителей интересующих общинах Туманянского региона (мг/кг), (*- местонахождение только с одним образцом)

	As	Cd	Cu	Fe	Mo	Ni	Pb	Zn
	мг/кг							
>ПО (К-во/%)	18 (78%)	22(96%)	23(100%)	23(100%)	0(0%)	10 (44%)	23(100%)	23(100%)
мин	0,10	0,01	0,8	45,0	<ПО	1,3	0,1	11,0
макс	0,74	0,16	166	485	<ПО	31,7	3,9	234
среднее	0,31	0,04	13,5	198	<ПО	9,3	1,4	119
Контроль	0,18	0,02	9,03	232	<ПО	13,2	0,74	98,0
Мец Айрум	0,35	0,04	5,3	164	<ПО	8,5	1,2	113
Покр Айрум*	<LOQ	0,04	4,8	4,8	<ПО	4,0	0,6	113
Чочкан	0,28	0,05	21,8	240	<ПО	11,7	1,7	124

7. Заключение

В рамках этого исследования было изучено распространение и распределение тяжелых металлов и стойких органических соединений в окрестностях потенциальных источников загрязнений в Туманянском и Степанаванском регионах Лорийской области Армении.

Основываясь на наших результатах, можно заявить о прямом влиянии деятельности горно-добывающей и обрабатывающей промышленности и объектов инфраструктуры на окружающую среду региона, где проживает более 40000 человек.

Результаты, полученные в этой работе, указывают на определенное воздействие промышленности на окружающую среду. Наши данные во многих случаях показывают как убывает загрязнение по мере удаления от источника загрязнения, тем самым определяя главные источники загрязнения. Можно предполагать, что промышленные объекты, находящиеся в Алаверди, Ахтале, Техуте, Арманисе и Мгарте являются источниками загрязнения окружающей среды и влияют на здоровье местных жителей.

Это утверждение подтверждают наши результаты, которые можно подытожить в следующих пунктах:

- » Во всех исследуемых точках, в среднем, показатели по тяжелым металлам в почве и речных донных отложениях были выше, чем в контрольной области.
- » В пробах почв были обнаружены более высокие показатели вблизи загрязняющих объектов. В случае Алаверди распространение загрязнения соответствовало направлению доминирующих ветров. Наивысшие концентрации были обнаружены у Cu, Zn, Pb.
- » Результаты донных отложений показали разницу в содержании тяжелых металлов в точках, находящихся против течения от мест загрязнения, по сравнению с точками, находящимися в зоне влияния. Этот тренд был хорошо картирован в случае рек Дебед и Ахтала, где разница была особенно видна у таких элементов как Cu, Mo, Zn и Cr.

Повышенное присутствие загрязнения в окружающей среде является нагрузкой на пищевую цепь:

- » Домашние яйца кур свободного выгула, отобранные в Алаверди, показали высокое содержание диоксинов и диоксин-подобных соединений, причем концентрации уменьшались с удалением от Алавердского медеплавильного комбината. Содержание диоксинов в домашних яйцах превышало в 2–73 раз содержание диоксинов в яйцах из Ереванского супермаркета. Для диоксин-подобных соединений это превышение было в диапазоне 11–182 раз, по сравнению с контрольными образцами яиц.

- » Присутствие тяжелых металлов и СО₃ в окружающей среде и пищевых продуктах влияют на общее состояние здоровья местных жителей, которые находятся под непосредственным влиянием загрязняющих веществ на протяжении длительного времени.

Это воздействие на здоровье людей возможно характеризовать в следующих пунктах:

- » Оценка рисков в случае мышьяка и кадмия показала повышенные риски для здоровья местных жителей, как у детской популяции (67% проб) так и у взрослой (30%) в случае мышьяка. В 3-х образцах для мышьяка и в одной пробе для кадмия присутствие этих элементов оценивается как неприемлемое, провоцируя неотложные осложнения и меры.
- » Яйца кур свободного выгула, отобранные в Алаверди, показали высокое содержание диоксинов и диоксин-подобных веществ. Превышение составило 520% лимита для 10-летнего ребенка, и 260% для взрослого человека. В одном случае, где было выявлено наивысшее содержание диоксинов (40,1 пг ВОЗ ТЭК г⁻¹ жира), предел был превышен на 415% для взрослого человека, и на 915% для 10-летнего ребенка.
- » Результаты исследования обнаружили более высокие показатели ТМ в пробах детской мочи, по сравнению с пробами взрослой подвыборки. Пробы мальчиков в возрасте 4, 10 и 13 лет превышали чешский профессиональный лимит для рабочих, которые работают в соответствующих промышленных отраслях. Присутствие мышьяка в высоких концентрациях в детской популяции вызывает большую обеспокоенность возможными высокими рисками для здоровья.
- » Показатели у всех исследуемых металлов (As, Cd, Cu, Ni Pb) в моче у жителей Туманянского и Степанаванского регионов были выше, чем в контрольной группе, которая живет в непромышленном регионе (Тавушская область).

Поскольку тяжелые металлы и стойкие органические вещества не имеют свойств к быстрой деградации, эти вещества остаются длительное время в окружающей среде. Поэтому местные жители подвержены длительному влиянию загрязнения на их здоровье. Наиболее уязвимой группой является детское население, в связи с меньшей массой тела и более частому контакту рук со ртом.

Эти результаты подтверждают и обращают внимание на необходимость проведения регулярного контроля и мониторинга загрязнения в Туманянском и Степанаванском регионах.

8. Приложение

8.1 Обзор тяжелых металлов и их воздействие на здоровье

8.1.1 Мышьяк

Мышьяк (As) встречается в природе в виде неорганических соединений (в основном сульфидов), либо в виде органических соединений, и является сопутствующим элементом некоторых металлических месторождений, с запасами золота, серебра, свинца, меди, никеля, кобальта, сурьмы, железа и т. д. [29]. Значительным антропогенным источником мышьяка является горно-металлургическая промышленность [30], а также сжигание угля [31].

Острое (кратковременное) ингаляционное воздействие пыли или паров с высоким содержанием мышьяка приводит к желудочно-кишечным эффектам (тошнота, диарея, боли в животе); расстройствам центральной и периферической нервной системы, которые могут возникать у работников, подвергшихся острому воздействию неорганического мышьяка [32, 33]. Хроническое (длительное) ингаляционное воздействие неорганического мышьяка у человека связано с раздражением кожи и слизистых оболочек, а также воздействием на головной мозг и нервную систему [34-36].

Мышьяк и триоксид мышьяка были выделены Международным агентством по изучению рака (МАИР) [37] в группу 1 как канцерогены человека, так как существует доказательная база связанная с возникновением рака легких и мочевого пузыря. МАИР считает частично доказанным влияние мышьяка на развитие рака предстательной железы, печени и почек. Неканцерогенные риски для здоровья от воздействия мышьяка связаны с замедлением развития плода, влияющими на нервно-психическое развитие детей, с влиянием на центральную и периферическую нервную систему и с заболеваниями сердечно-сосудистой системы [38]. Токсичность мышьяка зависит от его видообразования; соединения мышьяка (III) более токсичны, чем мышьяк (V) [39].

8.1.2 Кадмий

Кадмий (Cd) является тяжелым металлом, химически связанным с цинком, который чаще всего естественным образом присутствует в руде в виде сульфидов [40]. Кадмий используется в качестве стабилизатора некоторых пластмасс, в металлургии и других отраслях промышленности [41, 42].

Кадмий обладает способностью накапливаться в живых организмах, в том числе и в организме человека (биоаккумуляция). Около половины общего количества кадмия в организме находится в почках, где он связывается с металлотионеином, белком богатым цистеином, что приводит к повреждению органов [43]. Кроме того, комплементарный кадмий вытесняет и замещает кальций, всасываемый кишечником. Дефицит кальция в организме отражается в деминерализации, снижении плотности костной ткани и нарушении метаболизма витамина D3[44]. Кадмий также негативно влияет на гормональную систему, особенно на половые гормоны [45].

По данным МАИР, кадмий рассматривается как подтвержденный канцероген человека (группа 1), который может нарушать генетическую информацию в клетках (генотоксичность) и вызывать повреждение плода во время пренатального развития (тератогенность). МАИР подтверждает наличие достаточных доказательств по воздействию кадмия на развитие рака легких. Влияние кадмия наблюдалось также при развитии рака почек, молочной и предстательной железы [46].

8.1.3 Свинец

Свинец (Pb) присутствует в почве в результате деятельности человека или естественных процессов, таких как педогенез и выветривание горных пород. В почве свинец образует сульфиды, сульфаты или карбонаты. Присутствие свинца в окружающей среде в основном связано с добычей и переработкой руд, утилизацией хвостов, транспортировкой и эксплуатацией плавильных, газовых и мусоросжигательных заводов [47-49]. Свинец может проникать до двадцати сантиметров вглубь почвы, тем самым отрицательно влияя на качество биологических систем в долгосрочной перспективе [50].

Доказано, что свинец обладает широким спектром токсических эффектов; он считается одним из стойких тяжелых металлов и одним из глобальных загрязнителей окружающей среды. Его присутствие в крови неблагоприятно при всех концентрациях, так как является ксенобиотиком для всех форм жизни. Свинец может вызывать воздействие на кровь, а также на нервную, иммунную, почечную и сердечно-сосудистую системы. Воздействие высоких уровней свинца может вызвать желудочно-кишечные симптомы и серьезные повреждения мозга и почек и может оказать влияние на репродуктивную систему [51]. Специалисты считают так называемую нейротоксичность развития, т.е. повреждение развития мозга в детском возрасте (медленное когнитивное развитие, низкий IQ), возможным критически негативным воздействием свинца [14]. После попадания в организм свинец распределяется по всему телу в крови и накапливается в костях [52].

Согласно МАИР, неорганические соединения свинца относятся к группе «вероятных» канцерогенов (группа 2A) с пояснением, что были проведены исследования на животных с ограниченными результатами [53].

8.1.4 Хром

В природе хром (Cr) является компонентом многих минералов. Он используется в широком спектре производства, например, в металлургической и текстильной промышленности, в бумажном производстве, а также является компонентом красителей, катализаторов и удобрений. Он попадает в окружающую среду через вытекание из полигонов, загрязнения при добыче руды или сжигании нефти и угля [54, 55].

Известно, что хром (VI) вызывает различные последствия для здоровья, такие как кожная сыпь, проблемы с дыханием, ослабленная иммунная система, повреждение почек и печени, запускает окислительный стресс, изменяет и повреждает ДНК и белки [56, 57]. Вдыхание соединений хрома (VI) может привести к изъязвлению и перфорации слизистых оболочек носовой перегородки, раздражению глотки и гортани, астматическому бронхиту, бронхоспазмам и отекам. Респираторные симптомы могут включать кашель и хрипы, одышку и носовой зуд. МАИР классифицировала хром (VI) как группа 1.

Примечательно, что хром (III) является важным биогенным веществом для человека, который находится естественным образом во многих овощах, фруктах, мясе, дрожжах и зерне [58, 59].

8.1.5 Медь

Медь (Cu) присутствует в природе в основном в виде сульфидов, оксидов и карбидов и, в меньшей степени, в чистой форме металла. Медь использовалась людьми в течение тысяч лет, в то время как добыча и переработка ее руд может быть значительным источником загрязнения окружающей среды [60, 61].

С биологической точки зрения медь участвует в функционировании многих ферментов и в катализе значимых ферментативных процессов, таких как клеточное дыхание или образование нейромедиаторов [62]. Однако, воздействие повышенных доз меди может представлять опасность для здоровья, привести к различным патологическим состояниям и, в крайних случаях, даже к смерти. Хроническая токсичность может привести к повреждению печени и почек [63] и тяжелому неврологическому повреждению [64, 65]. Также обсуждается, что избыток меди может влиять на развитие болезни Альцгеймера [66].

8.1.6 Молибден

Молибден (Mo) часто сопровождает медь в рудах. Он имеет сильную взаимосвязь с метаболизмом меди в живых организмах. Молибден является элементом, который присутствует в различных ферментах [67]. Его токсичность в основном связана с нарушением метаболизма меди и индукцией дефицита меди в организме [68]. Дисбаланс в потреблении меди-молибдена-серы может привести к анемии, желудочно-кишечным расстройствам, заболеваниям костей и задержке роста [69, 70]. Молибден вызывает более выраженное выведение меди из организма [68].

Как острое, так и длительное воздействие чрезмерных доз молибдена может привести к морфологическим изменениям в печени, почках и селезенке. Сообщалось о протеинурии и функциональных нарушениях печени. Другими симптомами после длительного воздействия являются анемия, диарея и деформации суставов и длинных костей, а также нижнечелюстные экзостозы [71, 72].

8.1.7 Никель

Никель (Ni) присутствует в окружающей среде чаще всего в виде сульфидов и силикатов. Загрязнение окружающей среды происходит в первую очередь при добыче руды и как следствие металлургической промышленности [31].

Длительное пероральное воздействие чрезмерных доз никеля вызывает изменения в составе крови, снижение содержания йода в щитовидной железе и раздражение кожи, а также вытесняет из ферментов основные двухвалентные металлы, такие как медь, цинк, кальций, магний или железо [73, 74]. Некоторые исследования на животных доказали связь чрезмерных доз никеля с различными повреждениями, нанесенными

наследственной информации – ДНК [37]. Более того, - никель действует как сильный контактный аллерген, вызывая дерматит [75].

Согласно МАИР, некоторые соединения никеля классифицированы как подтвержденные канцерогены для человека (группа 1), а сам никель отнесен к группе 2В, которая является классификацией возможных канцерогенов.

8.1.8 Ртуть

Ртуть (Hg) в природе встречается в разнообразных химических и физических формах, например, в твердом или газообразном состоянии. Каждая форма ртути имеет уникальный токсикологический профиль, и отличается механизмом транспорта и транслокации в организме, а также метаболическим исходом. Ртуть распространяется с частицами пыли пород в следствии эрозии и процессов выветривания, оседает на поверхности земли и поверхность воды. Основным путем воздействия Hg на человека является вдыхание паров ртути. Антропогенное происхождение ртути связано с процессами сжигания угля, коммунальных отходов и добычей полезных ископаемых [76].

Элементарная ртуть токсична для центральной и периферической нервной системы, вызывает неврологические и поведенческие расстройства. Симптомы включают тремор, бессонницу, потерю памяти, нервно-мышечные эффекты, головные боли, а также когнитивную и моторную дисфункции. Вдыхание паров ртути может оказывать вредное воздействие на иммунную, нервную и пищеварительную системы, легкие и почки и может привести к летальному исходу [77, 78].

В водной среде неорганическая ртуть может превращаться в чрезвычайно токсичную органическую форму – метилртуть (MeHg). Эта форма ртути способна накапливаться в рыбе и моллюсках и обладает наивысшей биодоступностью по сравнению с другими формами [79]. Ее способность проникать через клеточные мембраны вызывает токсичность всего организма, в частности, поражение нервной системы, развитие сердечно-сосудистых заболеваний, проблемы с печенью и почками. Гормональная система поражается даже при низких концентрациях ртути из-за инактивации рецепторных участков и подавления синтеза гормонов. Метилртуть способна проникать через плаценту и вызывать нарушения головного мозга и нервов у развивающегося плода. Присутствие ртути в тканях растений тормозит рост растений и влияет на интенсивность адсорбции и накопления необходимых элементов [80].

По данным МАИР соединения метилртути, являются возможными канцерогенами для человека (группа 2В).

8.1.9 Цинк

Цинк (Zn) является важным микроэлементом. Он считается относительно нетоксичным, особенно если принимать его перорально [81]. При чрезвычайно высоком потреблении цинка проявляются симптомы токсичности - тошнота, рвота, боль в эпигастрии, вялость и усталость. Чрезмерные концентрации цинка могут привести к ухудшению метаболизма меди или железа [82].

8.2 Почвенные стандарты

Таблица 16 Концентрация ТМ в государственных стандартах стандарты охраны качества почв (мг/кг сухой массы)

Почвенные стандарты	As	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Cr
Армения ³	2	-	3	-	4	32	6
Франция	37	20	190	-	-	400	-
Нидерланды	34	1,6	40	254	38	140	100
Чехия ⁴	40	20	300	-	200	400	-
США – промышленные районы (US EPA) ⁵	2,4	800	41 000	5 100	20 000	800	-
США– другие районы (US EPA) ⁶	0,61	70	31 000	390	1 500	400	-

8.3 Результаты некоторых образцов

Таблица 17 Концентрация ТМ в пробах донных отложений (мг/кг сухой массы, *-община с одной пробой)

	As	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe
	мг/кг сухой массы							
мин	3,6	0,0	4,0	46	0,9	2,8	0,8	34
макс	108,0	13,9	72,8	59148	719,0	60,0	327,0	4322
среднее	28,2	1,7	26,8	3633	112,2	15,3	40,4	681
Контроль	6,8	0,1	10,8	26	0,7	9,5	9,2	55
Алаверди	32,2	0,7	29,7	12688	206,4	11,5	26,5	430
Ахтала	42,9	4,0	25,6	3004	97,7	14,4	90,4	1628
Техут	7,4	0,2	20,7	928	117,0	12,6	5,6	135
Арманис	19,8	0,9	57,8	47	3,2	47,5	22,0	333
Чочкан	47,6	1,1	17,4	951	89,7	5,1	39,7	436
Мец Айрум*	15,8	0,5	36,9	255	3,5	30,8	28,4	166

³ Order No. 01-N of 25 January 2010 of the Minister of Health of the Republic of Armenia “On Approving Sanitary Rules and Norms N 2.1.7.003-10 for Sanitary Requirements for Land Quality”

⁴ Czech Decree No. 153/2016 issued by the Ministry of Agriculture.

⁵ US EPA. Regional Screening Levels. [online] [cit. 2021-11-25]. Available at: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/docs/params_sl_table_run_JAN2015.pdf

⁶ US EPA. Regional Screening Levels. [online] [cit. 2021-11-25]. Available at: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/docs/params_sl_table_run_JAN2015.pdf

Таблица 18 Концентрация ТМ в пробах пыли (мкг/проба, *-община с одной пробой)

	As	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Fe
	мкг/проба							
мин	1	0	10	0	4	5	25	1 090
макс	42	4	652	8	67	269	1 230	17 300
среднее	8	1	102	2	16	55	280	5 285
Ягдан (контроль)*	10	1	57	3	29	75	691	11 500
Алаверди	5	1	57	3	10	38	284	4 098
Акори	11	1	104	2	20	43	506	5 375
Ахпат*	8	1	38	1	8	20	274	6 330
Ахтала*	42	3	224	4	67	193	676	13 000
Шамлуг	8	1	55	3	11	81	907	5 275
Техут	5	0	184	4	14	29	224	6 907
Шнох	6	0	59	3	8	63	117	5 205
Мец Айрум	6	1	124	1	16	46	202	3 855
Покр Айрум*	1	0	10	0	4	5	25	1 360
Чочкан	8	1	105	2	20	79	129	7 032
Мгарт	14	2	101	5	23	97	522	7 445
Арманис*	6	1	30	1	16	37	211	8 250

Таблица 19 Сводка концентраций ТМ в образцах пищевых продуктов (<ПО-под пределом обнаружения)

	Hg	As	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb
	мг/кг свежей массы						
Мин	<ПО	<ПО	<ПО	0,15	<ПО	<ПО	<ПО
Макс	0,001	0,07	0,03	6,81	8,85	0,61	0,22
среднее	0,001	0,02	<ПО	1,22	1,06	0,1	0,01

Таблица 20 Концентрация ТМ в пробах домашнего коровьего сыра (мг/кг) (<ПО-под пределом обнаружения)

Идентификатор образца	As	Cd	Cu	Mo	Ni	Pb	Hg
	мг/кг						
1 MGHART-CHEESE-2/21	<ПО	<ПО	0,2	0,1	0,7	<ПО	<ПО
2 AKR-CHEESE-2/21	<ПО	<ПО	0,5	<ПО	0,4	<ПО	<ПО
3 AKR-CHEESE-2021-1	<ПО	<ПО	0,2	<ПО	<ПО	0,03	<ПО
4 MGH-CHEESE-2021-1	<ПО	<ПО	0,2	0,1	0,3	<ПО	<ПО
5 META-CHEESE-1/21	<ПО	<ПО	0,2	<ПО	<ПО	<ПО	<ПО

9. Литература

1. Weather, W. Архив погоды в Алаверди - Роза ветров в Алаверди (*Weather Archive for Alaverdi - Wind rose*). 2018; Available from: Available from: <https://worldweather.ru/archive/armenia/alaverdi/>.
2. *Commission Regulation (EU) No 252/2012 of 21 March 2012 laying down methods of sampling and analysis for the official control of levels of dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs and repealing Regulation (EC) No 21 1883/2006 Text with EEA relevance. European Commission, Editor. 2012: Official Journal of the European Communities. p. L 84, 23.3.2012, p. 1-22.*
3. Van den Berg, M., et al., *The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*. Toxicological sciences, 2006. **93**(2): p. 223-241.
4. *EFSA CONTAM, Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. , in 16(11). 2018: EFSA Journal.*
5. Akopyan, K., et al., *Assessment of residential soil contamination with arsenic and lead in mining and smelting towns of northern Armenia*. Journal of Geochemical Exploration, 2018. **184**: p. 97-109.
6. *Results of Soil and Drinking-Water Testing in Kindergartens and Schools of Alaverdi City, Lori Marz, Republic of Armenia*. 2016, American University in Armenia Center for Responsible Mining.
7. Gevorgyan, G., et al., *Human health risk assessment of heavy metal pollution in soils around Kapan mining area, Armenia*. Естественные Науки, 2017. **2**: p. 29.
8. Ghazaryan, K.A., et al., *Heavy metals in the soils of the mining regions of Kajaran, Armenia: a preliminary definition of contaminated areas*. Academic Journal of Science, 2017. **7**: p. 421-430.
9. Kabata-Pendias, A., *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Taylor and Francis Group. 2011.
10. Gevorgyan, G., et al., *Heavy Metal Contamination in an Industrially Affected River Catchment Basin: Assessment, Effects and Mitigation*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2021. **18**(6): p. 2881.
11. Gabrielyan, A., et al., *Distribution and identification of sources of heavy metals in the Voghji River basin impacted by mining activities (Armenia)*. Journal of Chemistry, 2018. **2018**.
12. Tan, S.Y., et al., *A review of heavy metals in indoor dust and its human health-risk implications*. Reviews on environmental health, 2016. **31**(4): p. 447-456.
13. Pipoyan, D., et al., *Exposure assessment of potentially toxic trace elements via consumption of fruits and vegetables grown under the impact of Alaverdi's mining complex*. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2019. **25**(4): p. 819-834.
14. *MoH, Hygienic Requirements for Food Raw Material and Food Value: Hygienic Guidelines N 2- III-4.9-01-2010, (approved by the Order N 06N of 10.03.2010 of the RA Minister of Health)*. 2010.

15. *SanPin 2.3.2. 2401-08 Hygienic safety and nutrition value for food. Russian federation. 2008.*
16. *European Commission, Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs (Text with EEA relevance). European Commission, Editor. 2011: Official Journal of the European Union. p. 18-23.*
17. *Dvorská A, H.Z., Šír M, Petrlík J, Toxic Hot Spots in Armenia. Arnika - Toxics and Waste Programme, AWHHE. . 2011: Prague, Yerevan.*
18. *Petrlík, J., Persistent Organic Pollutants (POPs) in Chicken Eggs from Hot Spots in China. 2015, Arnika – Toxics and Waste Programme, IPEN and Green Beagle: Beijing – Gothenburg – Prague. p. 25.*
19. *Dvorská, A., Persistent Organic Pollutants in Ekibastuz, Balkhash and Temirtau. Final report on the results of environmental sampling conducted in Kazakhstan in 2013 and 2014 as a part of the project “Empowering the civil society in Kazakhstan in improvement of chemical safety”, in Toxic Hot Spots in Kazakhstan. . 2015.*
20. *Stachel, B., et al., Dioxins and dioxin-like PCBs in different fish from the river Elbe and its tributaries, Germany. Journal of Hazardous Materials, 2007. 148(1-2): p. 199-209.*
21. *Ábalos, M., et al., Levels of regulated POPs in fish samples from the Sava River Basin. Comparison to legislated quality standard values. Science of the total environment, 2019. 647: p. 20-28.*
22. *Sujka, M., et al., Determination of the content of Pb, Cd, Cu, Zn in dairy products from various regions of Poland. Open Chemistry, 2019. 17(1): p. 694-702.*
23. *Wang, T., et al., Use of scalp hair as indicator of human exposure to heavy metals in an electronic waste recycling area. Environmental Pollution, 2009. 157(8-9): p. 2445-2451.*
24. *Pereira, R., et al., Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). Science of the Total Environment, 2004. 327(1-3): p. 81-92.*
25. *CDC: Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, 2009.*
26. *Seifert, B., et al., The German Environmental Survey 1990/1992 (GerES II): reference concentrations of selected environmental pollutants in blood, urine, hair, house dust, drinking water and indoor air. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2000. 10(6): p. 552-565.*
27. *ZÚ Ústí nad Labem: Dílčí hodnocení zdravotního rizika obyvatel lokality Kutná Hora – Kaňk. 2015.*
28. *Aguilera, I., et al., Biomonitoring of urinary metals in a population living in the vicinity of industrial sources: a comparison with the general population of Andalusia, Spain. Science of the total environment, 2008. 407(1): p. 669-678.*
29. *Bhattacharya, P., et al., Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. Science of the Total Environment, 2007. 379(2-3): p. 109-120.*
30. *Rasheed, H., et al., Human health risk assessment for arsenic: A critical review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2016. 46(19-20): p. 1529-1583.*
31. *Bencko, V., et al., Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. 1995: Grada.*
32. *Rahman, A., et al., Arsenic exposure in pregnancy increases the risk of lower respiratory tract infection and diarrhea during infancy in Bangladesh. Environmental health perspectives, 2011. 119(5): p. 719-724.*

33. Rodriguez, V., et al., *The effects of arsenic exposure on the nervous system*. Toxicology letters, 2003. **145**(1): p. 1-18.
34. Tsai, S.-Y., et al., *The effects of chronic arsenic exposure from drinking water on the neurobehavioral development in adolescence*. Neurotoxicology, 2003. **24**(4-5): p. 747-753.
35. Tseng, C.-H., et al., *Long-term arsenic exposure and ischemic heart disease in arseniasis-hyperendemic villages in Taiwan*. Toxicology letters, 2003. **137**(1-2): p. 15-21.
36. Chen, Y., et al., *A prospective study of arsenic exposure, arsenic methylation capacity, and risk of cardiovascular disease in Bangladesh*. Environmental health perspectives, 2013. **121**(7): p. 832-838.
37. Humans, I.W.G.o.t.E.o.C.R.t., *Arsenic, metals, fibres, and dusts*. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 2012. **100**(PT C): p. 11.
38. EFSA, *Panel on contaminants in the food chain (CONTAM); scientific opinion on arsenic in food*. EFSA J, 2009. **7**(10): p. 1351.
39. Scott, N., et al., *Reactions of arsenic (III) and arsenic (V) species with glutathione*. Chemical research in toxicology, 1993. **6**(1): p. 102-106.
40. Organization, W.H., *Air quality guidelines for Europe*. 2000, Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.
41. Li, Y., et al., *Assessment of cadmium exposure for neonates in Guiyu, an electronic waste pollution site of China*. Environmental Monitoring and Assessment, 2011. **177**(1): p. 343-351.
42. Zheng, L., et al., *Blood lead and cadmium levels and relevant factors among children from an e-waste recycling town in China*. Environmental research, 2008. **108**(1): p. 15-20.
43. Prozialeck, W.C., et al., *Mechanisms of cadmium-induced proximal tubule injury: new insights with implications for biomonitoring and therapeutic interventions*. The Journal of pharmacology and experimental therapeutics, 2012. **343**(1): p. 2-12.
44. Khan, M.A., et al., *Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic amendments*. Science of the Total Environment, 2017. **601**: p. 1591-1605.
45. Kresovich, J.K., et al., *Associations of lead and cadmium with sex hormones in adult males*. Environmental Research, 2015. **142**: p. 25-33.
46. Huff, J., et al., *Cadmium-induced cancers in animals and in humans*. International journal of occupational and environmental health, 2007. **13**(2): p. 202-212.
47. Cortada, U., et al., *Impact in soils caused by metal (loid) s in lead metallurgy. The case of La Cruz Smelter (Southern Spain)*. Journal of Geochemical Exploration, 2018. **190**: p. 302-313.
48. Kępys, W., et al., *Chemical Examination of Fly Ash and Bottom Ash Derived from Incineration of Hazardous Waste*. Inżynieria Mineralna, 2018. **19**.
49. Prathumratana, L., et al., *Lead contamination of the mining and smelting district in Mitrovica, Kosovo*. Environmental geochemistry and health, 2020. **42**(3): p. 1033-1044.
50. Tangahu, B.V., et al., *A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation*. International Journal of Chemical Engineering, 2011. **2011**.
51. Sanders, T., et al., *Neurotoxic effects and biomarkers of lead exposure: a review*. Reviews on environmental health, 2009. **24**(1): p. 15-46.
52. Pemmer, B., et al., *Spatial distribution of the trace elements zinc, strontium and lead in human bone tissue*. Bone, 2013. **57**(1): p. 184-193.

53. IARC, W., *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans: inorganic and organic lead compounds. Vol. 87.* World Health Organization, Lyon, France, 2006.
54. Jin, Z., et al., *Leaching of cadmium, chromium, copper, lead, and zinc from two slag dumps with different environmental exposure periods under dynamic acidic condition.* Ecotoxicology and environmental safety, 2014. **104**: p. 43-50.
55. Dellantonio, A., et al., *Environmental risks of farmed and barren alkaline coal ash landfills in Tuzla, Bosnia and Herzegovina.* Environmental pollution, 2008. **153**(3): p. 677-686.
56. Song, Y., et al., *Effects of chronic chromium (vi) exposure on blood element homeostasis: an epidemiological study.* Metallomics, 2012. **4**(5): p. 463-472.
57. Guertin, J., et al., *Chromium (VI) handbook.* 2004: CRC press.
58. Pechova, A., et al., *Chromium as an essential nutrient: a review.* Veterinárni medicína, 2007. **52**(1): p. 1.
59. Anderson, R.A., *Chromium as an essential nutrient for humans.* Regulatory toxicology and pharmacology, 1997. **26**(1): p. S35-S41.
60. Leblanc, M., et al., *4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: long-term implications for modern mining pollution.* Economic Geology, 2000. **95**(3): p. 655-662.
61. Ek, A.S., et al., *Heavy metal pollution and lake acidity changes caused by one thousand years of copper mining at Falun, central Sweden.* Journal of paleolimnology, 2001. **26**(1): p. 89-107.
62. Gaetke, L.M., et al., *Copper: toxicological relevance and mechanisms.* Archives of toxicology, 2014. **88**(11): p. 1929-1938.
63. Xu, M., et al., *Effects and mechanisms of sub-chronic exposure to copper nanoparticles on renal cytochrome P450 enzymes in rats.* Environmental toxicology and pharmacology, 2018. **63**: p. 135-146.
64. Kodama, H., et al., *Pathology, clinical features and treatments of congenital copper metabolic disorders—focus on neurologic aspects.* Brain and Development, 2011. **33**(3): p. 243-251.
65. Handy, R.D., *Chronic effects of copper exposure versus endocrine toxicity: two sides of the same toxicological process?* Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology, 2003. **135**(1): p. 25-38.
66. Uriu-Adams, J.Y., et al., *Copper, oxidative stress, and human health.* Molecular aspects of medicine, 2005. **26**(4-5): p. 268-298.
67. Smedley, P.L., et al., *Molybdenum in natural waters: A review of occurrence, distributions and controls.* Applied Geochemistry, 2017. **84**: p. 387-432.
68. Bremner, I., et al., *Iron-induced copper deficiency in calves: dose-response relationships and interactions with molybdenum and sulphur.* Animal Science, 1987. **45**(3): p. 403-414.
69. Rajagopalan, K., *Molybdenum: an essential trace element in human nutrition.* Annual review of nutrition, 1988. **8**(1): p. 401-427.
70. Pitt, M., *Molybdenum toxicity: interactions between copper, molybdenum and sulphate.* Agents and actions, 1976. **6**(6): p. 758-769.
71. Tallkvist, J., et al., *Molybdenum,* in *Handbook on the Toxicology of Metals.* 2015, Elsevier. p. 1077-1089.

72. Sachdeva, S., et al., *Comparative outcomes of exposing human liver and kidney cell lines to tungstate and molybdate*. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 2021. **31**(9): p. 690-698.
73. Genchi, G., et al., *Nickel: Human health and environmental toxicology*. *International journal of environmental research and public health*, 2020. **17**(3): p. 679.
74. De Brouwere, K., et al., *Assessment of indirect human exposure to environmental sources of nickel: oral exposure and risk characterization for systemic effects*. *Science of the total environment*, 2012. **419**: p. 25-36.
75. Ahlström, M.G., et al., *Nickel allergy and allergic contact dermatitis: a clinical review of immunology, epidemiology, exposure, and treatment*. *Contact dermatitis*, 2019. **81**(4): p. 227-241.
76. Sundseth, K., et al., *Global sources and pathways of mercury in the context of human health*. *International journal of environmental research and public health*, 2017. **14**(1): p. 105.
77. Langford, N., et al., *Toxicity of mercury*. *Journal of human hypertension*, 1999. **13**(10): p. 651-656.
78. Clarkson, T.W., *The Toxicology of Mercury*. *Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences*, 1997. **34**(4): p. 369-403.
79. Harris, H.H., et al., *The chemical form of mercury in fish*. *Science*, 2003. **301**(5637): p. 1203-1203.
80. Kumari, S., et al., *Recent developments in environmental mercury bioremediation and its toxicity: a review*. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2020. **13**: p. 100283.
81. Bagherani, N., et al., *An overview of zinc and its importance in dermatology-Part I: Importance and function of zinc in human beings*. *Glob. Dermatol*, 2016. **3**: p. 330-336.
82. Kondaiah, P., et al., *Iron and zinc homeostasis and interactions: does enteric zinc excretion cross-talk with intestinal iron absorption?* *Nutrients*, 2019. **11**(8): p. 1885.



TRANSITION