

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПАТОЛОГИИ, ОНКОЛОГИИ И
РАДИОБИОЛОГИИ им. Р. Е. КАВЕЦКОГО

На правах рукописи

ГЛАВИН
Алексей Анатольевич

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КАНЦЕРОГЕННЫХ N-НИТРОЗАМИНОВ
ИЗ АМИНОВ, НИТРИТОВ И НИТРАТОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

(14.00.14 - онкология)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

КИЕВ
1992

Работа выполнена в Институте экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р. Е. Кавецкого АН Украины.

Научный руководитель: доктор биологических наук, профессор
Е. Л. Рубенчик

Официальные оппоненты: доктор медицинских наук
Е. А. Ваглей

кандидат биологических наук
М. В. Плисс

Ведущая организация: Онкологический научный Центр Российской Академии Медицинских Наук, г. Москва

Защита диссертации состоится "28" октября 1992 г.
в ч. . мин. на заседании специализированного совета
Д 016.38.01 по защите диссертаций в Институте экспериментальной
патологии, онкологии и радиобиологии им. Р. Е. Кавецкого
АН Украины
/252022, Киев, ул. Васильковская, 45/

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р. Е. Кавецкого АН Украины.

Автореферат разослан "26" сентября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат биологических наук



Ю. В. Яниш

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816366 (U)

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Нитрозосоединения (НС) представляют собой большую группу веществ, образующихся в результате реакции нитрозирования из предшественников. Из 300 НС, изученных к 1983 году, 87% оказались канцерогенными для 40 видов животных /С.П. и П.А. Боговские, 1982; Preussman R., 1983/. Они индуцировали злокачественные новообразования, и ни один из испытанных видов не оказался резистентным к их канцерогенному действию. Имеются данные, что НС являются причиной рака при жевании бетеля и курении /Preston-Martin S., 1987/ и эпидемиологически показана их причастность к развитию рака полости рта /Walters C. et al., 1985/.

Важное значение имеет изучение образования, накопления и деструкции НС и их предшественников в окружающей среде, выявление факторов, модифицирующих эти процессы.

В этом отношении заслуживают внимания водные системы. Вода служит индикатором загрязнения биосферы, а для некоторых организмов является еще и средой обитания.

В настоящее время возрастает загрязнение среды обитания человека, и поэтому проблема воды приобретает большую актуальность. В водоемах одновременно могут содержаться значительные количества предшественников НС и вещества, являющиеся катализаторами реакции нитрозирования (формальдегид, фенолы, резорцин) /Casado G. et al., 1984; Cooney R.V. et al., 1986/. Особенно опасное положение складывается в ряде регионов, загрязненных нитратами. Их содержание в воде может достигать нескольких граммов на литр /Опополь Н.И. с соавт., 1986/. При выпадении кислотных дождей закисление вод может снижаться до рН 4.7 - 5.0 /Израэль Ю.А., 1984/, что облегчает протекание реакции нитрозирования. Эти процессы приобретают большой размах, т.к. во многих районах используется орошаемое земледелие, что предполагает постоянный вынос азотсодержащих веществ из почвы в водоемы /Лошаков Ю.Т. с соавт., 1982/.

Показано, что НС в воде достаточно стабильны (они могут сохраняться в течение нескольких месяцев и загрязнять планктон, водоросли и др. /Боговский П.А., 1970/, их микробный распад длится неделями, а в зимнее время может вообще не происходить /Yardy J.R. et al.,

1980/), что усугубляет опасность, связанную с синтезом или экзогенным внесением.

Даже незначительное содержание в воде предшественников летучих N-нитроаминов /НА/ представляет канцерогенную опасность в связи с эндогенным синтезом этих канцерогенов /Ильницкий А. П. и др., 1979/ и, предлагаемые безопасные их уровни количественно очень низки (0.06 мкг/кг для нитрозодиэтиламина /НДЭА/ и 0.1 мкг/кг для нитрозодифениламина) /Королев А. А. с соавт., 1982/. Поэтому актуальным представляется проведение определения содержания НА в водоемах и выявление производств и условий, создающих загрязнение.

Образование и накопление НА в водоемах из предшественников, видимо, является сложным комплексным процессом, на течение которого могут влиять одновременно многие факторы различной природы (химические, физические, биологические). К ним относится наличие тех или иных предшественников, а также условий для образования НА: модификаторов реакций, постоянного поступления загрязняющих веществ, pH среды, биологической активности водоемов, освещения и т. д. Эти процессы изучены мало. Не выявлены условия, при которых в результате сочетания ряда факторов происходит образование повышенных количеств НА или таких их прямых предшественников, как нитриты и амины. Большой интерес представляет длительность и стабильность происходящих изменений.

Значительный вклад в процессы, идущие в водоемах, вносят водоросли. Они принимают участие в утилизации многих веществ, загрязняющих воду. С другой стороны, при их разложении выделяются значительные количества аминов (до 8% от сухого вещества) /Л. А. Мельниченко с соавт., 1974/. В их число входят первичные, вторичные и третичные амины, а также гетероциклические основания /Клоченко П. Д. с соавт., 1990/. В связи с этим значительный интерес представляет выяснение роли водорослей как в образовании, так и деструкции НА и их предшественников.

Значительный интерес представляет моделирование образования НС в водных системах. Так, в работе Kearney et al. /1977/, в модельных условиях исследовалось распределение и накопление в почве, воде, водорослях и гидробионтах атразина и нитрозированной формы этого пестицида. Однако, к настоящему времени таких работ проведено очень мало, и моделирование образования и превращения канцерогенных НС в водных системах почти не исследовано.

Цель работы. Изучить в модельных системах и натуральных исследованиях динамику образования и накопления канцерогенных НА в водной среде в присутствии различных предшественников и модифицирующих факторов. Разработать новый высокочувствительный метод определения содержания НА в водных объектах.

Задачи: 1) Изучить, с использованием модельных аквасистем, образование НА из внесенных извне предшественников НА, а также влияние водорослей и загрязненного атмосферного воздуха на образование и накопление их в водных объектах.

2) Выявить в модельных исследованиях возможность участия водорослей в деструкции, находящихся в воде канцерогенных НА, а также возможность их синтеза из продуктов разложения водорослевой массы.

3) Провести определение содержания НА в сточных водах Черкасского производственного объединения (ЧПО) "Азот" на разных этапах очистки, а также в ряде других водных объектах, загрязненных соединениями азота.

4) Разработать новый высокочувствительный метод выделения и концентрирования летучих НА из образцов воды, позволяющий определять следовые количества этих канцерогенов в водных объектах без использования термального анализатора энергии (ТЕА).

Научная новизна: 1) Впервые показано участие водорослей в деструкции НА и потенциальная возможность нитрозирования аминов при разложении синезеленых и зеленых водорослей. При этом было обнаружено шесть летучих канцерогенных НА, спектр которых зависел от вида водорослей. Последние могут явиться предшественниками этих канцерогенов в эвтрофированных водоемах.

2) Впервые установлено, что загрязнение воздушной среды аммиаком и НА (нитрозодиметиламином (НДМА) и НДЭА), а также внесение диметиламина усиливает накопление в модельной аквасистеме нитратов, нитритов и НДЭА.

Научно-практическое значение: 1) Разработан новый метод выделения и концентрирования НА из образцов воды на синтетическом сферическом уголь, азот содержащем сорбенте (углеродный сорбент СКН), позволяющий проводить определение следовых количеств канцерогенов без использования термального анализатора энергии (ТЕА).

2) Проведена оценка содержания НА в сточных водах ЧПО "Азот" и других водных объектах с высоким содержанием предшественников этих соединений и установлено отсутствие синтеза опасных количеств канцерогенов.

3) Показана принципиальная возможность применения некоторых водорослей для очистки воды, загрязненной нитрозаминами и нитритами.

Атробация работы. Материалы диссертации представлены на I Всесоюзном симпозиуме по экологической онкологии " Канцерогены и экосистемы " (Киев, 1986), I Всесоюзной конференции " Актуальные проблемы современной альгологии " (Черкассы, 1987) и II Всесоюзном симпозиуме по экологической онкологии " Образование канцерогенных N-нитрозосоединений в экосистемах " (Киев, 1990).

Публикации. По теме работы опубликовано 8 работ в отечественных изданиях.

Положения, вынесенные на защиту. 1) Возможность участия водорослей в деструкции содержащихся в воде канцерогенных НА.

2) Возможность синтеза НА из аминов разлагающейся водорослевой массы.

3) Модифицирующее действие загрязненной атмосферы, водорослей и повышенных концентраций предшественников на синтез и накопление канцерогенных НА в водных объектах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из 7 глав и включает введение, обзор литературы, материалы и методы, собственные исследования, заключение и выводы. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, иллюстрирована 38 таблицами и 31 рисунком. Список литературы содержит 144 наименования отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Материалы и методы. Опыты по изучению возможной деструкции НА водорослями были выполнены в стеклянных 250 мл и 1 л колбах с культуральной средой.

Нитрозирование солей аминов (СА), выделенных из водорослевой массы, проводили в 20 мл пробирках с притертой пробкой в течении 2 часов в темноте при 37⁰С нитритом натрия (НН). Эксперименты с разлагающейся водорослевой массой были проведены в стеклянных, герметически закрытых 1 л колбах при 18-20⁰С.

Работа с модельными аквасистемами была проведена с использованием стеклянных 20 л аквариумов при 22±2⁰С и освещении (230-250 лк).

Отбор образцов воды при проведении натурных исследований проводили согласно общепринятым требованиям /Унифицированные методы анализа вод, 1973/.

Выделение НА из образцов и их концентрирование проводили методом

паровой дистилляции /Канн Ю. М., 1981/ с модификациями, разработанными в лаборатории, или без таковых. Были разработаны следующие изменения. Экстракцию НА проводили на шуттель аппарате при интенсивном встряхивании этилацетатом двукратно в течение 10 минут (12 мл на 40 мл дистиллята). Для улучшения перехода НА в органическую фазу дистиллят насыщали сернистым и углекислым натрием (20 и 10 г на 40 мл). Концентрирование экстракта проводили в концентраторах Кудерна-Даниш испарителя под током газообразного азота. Нижняя часть концентраторов нагревалась в нагревателях из керамических сопротивлений (1000 ом) до температуры на несколько градусов ниже температуры кипения использованного для экстракции НА растворителя.

Также был разработан новый метод выделения и концентрирования НА на углеродном сорбенте СКН /Кульбич Т. С. с соавт., 1988; Кульбич Т. С. с соавт. 1989/ (рис. 1). Благодаря ему объем обрабатываемого образца воды может быть увеличен до 10 л, и становится возможным проводить мониторинг следовых количеств этих канцерогенов в воде.

В качестве детектирующих систем были использованы газовый хроматограф, сочлененный с ТЕА, и газовый хроматограф с термоионным детектором.

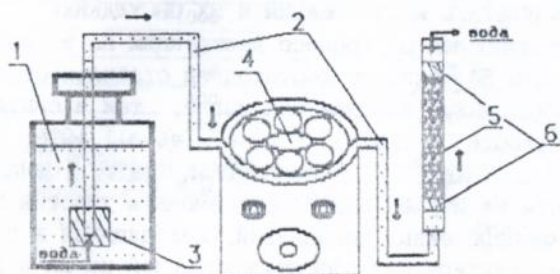


Рис. 1. Схема установки для сорбции НА на углеродном сорбенте СКН: 1 - проба в емкости со светонепроницаемыми стенками, 2 - система трубок для подачи воды, 3 - пороховой фильтр, 4 - перистальтический насос, 5 - колонка с сорбентом СКН, 6 - пороховые прокладки.

Определение содержания нитрит-иона проводили колориметрическим методом с реактивом Грисса /ГОСТ 24481-80/. Для измерения концентрации нитрат-иона использовали колориметрический метод с использованием салициловой кислоты /Лурье Ю.Ю., 1973/ и ионселективные электроды /Методические указания, 1987/.

Количество аммиака в воде и воздухе определяли с помощью ионселективных электродов /Минх А.А., 1973; Рачинский Ф.Ю. с соавт., 1982/ и колориметрического метода с реактивом Неслера и сегнетовой солью /Минх А.А., 1973/.

Концентрация водорослей в опытах подсчитывалась с использованием камеры Горяева.

Полученные результаты обрабатывались с использованием следующих статистических методов: одно-, двух и трехфакторного дисперсионного анализа; определения достоверности разности по критерию Стьюдента и регрессионного анализа. Расчеты производились на микрокалькуляторе, а также с использованием персонального компьютера /Лакин Г.Ф., 1990; Шеффе Г., 1980; программа "Аппроксимация" - Распопов Б.В., Институт кибернетики АН Украины и программа для обработки данных методами одно-, двух- и трехфакторного дисперсионного анализа - Главин Б.А., КГУ/.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. **Влияние водорослей на процесс деструкции НА в водных объектах.** Показано, что НА обладают достаточной стабильностью, они могут накапливаться в водоемах, попадая как извне, так и синтезируясь из предшественников /Dure G., 1976; Fine D. et al., 1976; Gordy J.R., Alexander M., 1980; Tate J.N., Alexander M., 1975/. Однако, к настоящему времени почти не изучен вопрос о возможном участии водорослей в деструкции этих канцерогенных соединений, находящихся в воде.

Возможный деструктирующий эффект водорослей на НА в воде изучали как в темноте, так и на свету (рис. 2). Контроль за ростом культур осуществляли сотрудники Института ботаники АН Украины.

В опытах без освещения использовали НДМА и культуру водорослей *S. obliquus*. В трех опытах с начальной концентрацией канцерогена около 1000, 300 и 65 мкг/л и длительностью от 15 до 39 суток данный эффект обнаружен не был. Наоборот, было зафиксировано достоверное увеличение концентрации НДМА в присутствии водорослей при начальной его концентрации 300 мкг/л.

При освещении изучалось действие трех видов водорослей -

S. obliquus, *Ch. saccharophila* и *Ch. vulgaris* на стабильность двух НА (НДМА и НДЭА), внесенных в концентрации около 50 мкг/л. Все виды водорослей ускоряли деструкцию обоих соединений. Несколько больший эффект наблюдался с культурой *S. obliquus*, которая в присутствии нитроаминов развивалась интенсивнее, чем обе хлореллы. Мы считаем, что данный эффект был вызван кислородом, который выделялся водорослями на свету.

2. Синтез НА из солей аминов, выделяющихся при разложении водорослевой массы. Предшественниками канцерогенных НА являются разнообразные амины. Они могут не только попадать в водоемы извне, но и образовываться в них в результате разложения водной биомассы. Обычно амины в воде содержатся в незначительных количествах, от единиц до сотен мкг/л /А. И. Сакевич, 1985/. Однако в ряде случаев, например, при разложении значительных водорослевых масс после цветения водоемов или в местах ветрового сгона водорослей, в воду могут выделяться большие количества разнообразных аминов /Мельниченко с соавт., 1974/, которые могут составлять до 8% сухого вещества /А. И. Сакевич, 1985/.

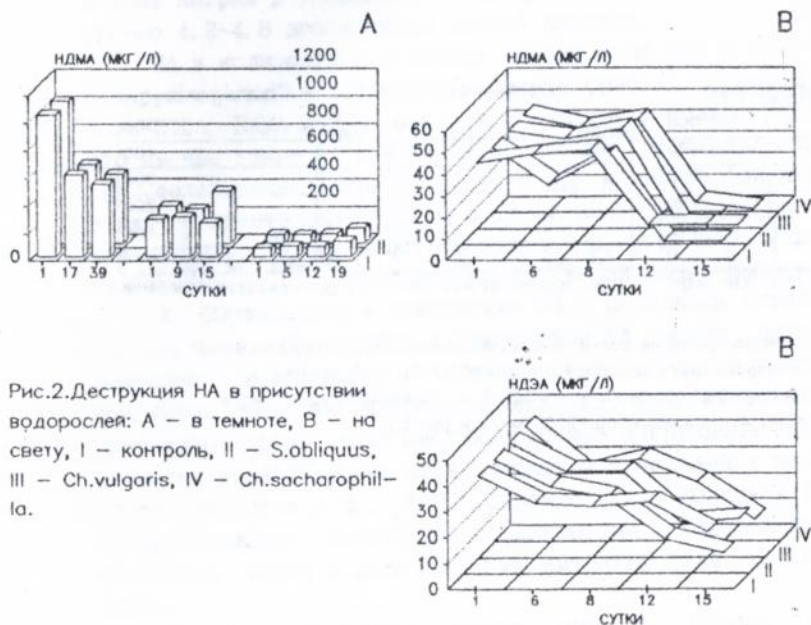


Рис.2. Деструкция НА в присутствии водорослей: А – в темноте, В – на свету, I – контроль, II – *S. obliquus*, III – *Ch. vulgaris*, IV – *Ch. saccharophila*.

Работа проводилась как с выделенными из разлагающейся водорослевой массы солями аминов, так и с ней самой. Соли аминов были выделены, проанализированы и предоставлены нам П. Д. Ключенко (Институт гидробиологии АН Украины). Их состав имел видовую специфичность и включал различные первичные, вторичные и третичные амины, а также гетероциклические основания /П. Д. Ключенко с соавт., 1990/.

Нитрозировали соли аминов трех видов водорослей (*M. aeruginosa*, *S. platensis*, *Ch. vulgaris*) в цитрат-фосфатном буфере в течение 2 часов при 37°C. В качестве нитрозирующего агента использовали нитрит натрия, который всегда вносили в соотношении 3:1.

Отличные от следовых количества НА были обнаружены только при концентрациях солей аминов 0.8 и 4.0 г/л и значениях pH 3.4 и 2.2 (рис. 3). Среди полученных нитрозаминов были НДМА, нитрозодибутиламин (НДБА), нитрозопиперидин (НПИП), нитрозопирролидин (НПИР) и нитрозоморфолин (НМОР), а также следы НДЭА. Получаемый спектр имел видовую специфичность как количественно, так и качественно, однако не было получено корреляции между составом индивидуальных аминов, характерном

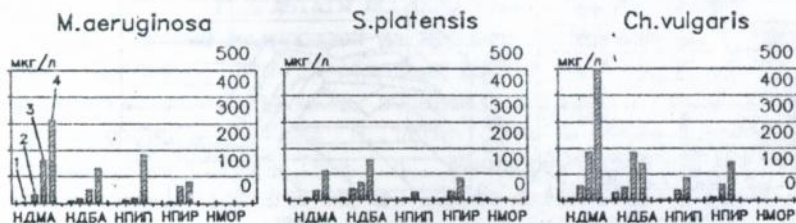


Рис.3. Нитрозирование солей аминов, выделенных из разлагающейся водорослевой массы: 1 - СА:НН=800:2400 мг/л и pH=3.4, 2 - СА:НН=800:2400 мг/л и pH=2.2, 3 - СА:НН=4000:12000 мг/л и pH=3.4, 4 - СА:НН=4000:12000 мг/л и pH=2.2.

данному виду водорослей и синтезированными НА. Основную массу составили обычно нитрозодиметил и нитрозодибутиламины.

Снижение рН среды, повышение концентрации предшественников резко увеличивали выход этих соединений. При этом наблюдался значительный синергический эффект их совместного действия.

Еще одна особенность заключалась в том, что процентное содержание НДБА для всех видов водорослей снижалось с увеличением общего выхода НА. Это, видимо, связано с более легким его образованием при менее благоприятных условиях.

Более приближена к естественным условиям была работа, где изучали возможность образования НА в самой анаэробно разлагающейся водорослевой массе культур *M. aeruginosa* и *Ch. vulgaris*.

Имелось пять различных вариантов. В месячный срок разложения: просто водорослевая масса, водорослевая масса с внесением за два часа до анализа нитрита натрия в концентрации 5 мг N/л и водорослевая масса с аналогичным внесением нитрита и закислением среды до рН 4.5-5.0. В двух месячный срок разложения: просто водорослевая масса и водорослевая масса, куда за неделю до анализа был однократно внесен нитрит натрия в указанной концентрации и рН среды поддерживалась на уровне 4.2-4.8 добавлением серной кислоты.

НА в количествах отличных от следовых (от 0.1 до 0.3 мкг/л) были обнаружены лишь в последнем варианте (рис. 4). Для *M. aeruginosa* это были НДЗА, НДМА и НДЗА, а для *Ch. vulgaris* только НДБА. Интересно то, что именно такие НА и в такой пропорции преобладали при нитрозировании солей аминов этих водорослей при наиболее близких к данным условиям - концентрация солей 0.8 г/л и рН среды 3.4 (рис. 5). Это свидетельствует об адекватности результатов, получаемых при нитрозировании выделенных из разлагающейся водорослевой массы аминов.

3. Образование и накопление НА в модельных аквасистемах. В водных системах образование и накопление НА могут зависеть от многих факторов - поступления их извне, присутствия предшественников и модификаторов реакции нитрозирования, их биологической активности. В настоящее время вода многих водоемов загрязнена значительными количествами разнообразных органических и минеральных азотсодержащих веществ /Денисова А. И., 1979; Сиренко Л. А., Козицкая В. Н., 1988/. Особенно угрожающе положение с нитратами, содержание которых может достигать сотен и даже тысяч мг нитрат-иона/л /Н. И. Опополь с соавт., 1986/.

Поскольку природные водные системы сложны, и в них может

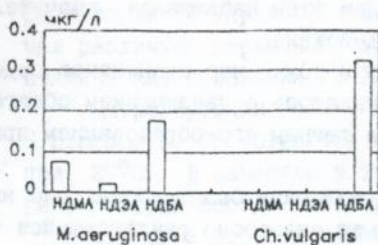


Рис.4. Образование НА в среде разложения водорослевой массы (время разложения – 2 месяца, однократное добавление нитрита натрия в концентрации 5 мг N/l с последующим недельным закислением среды до pH 4.2–4.8).

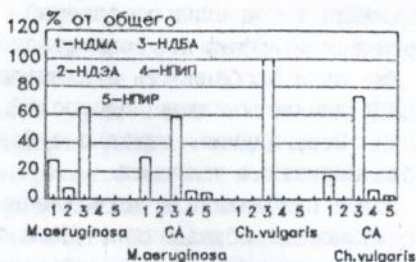


Рис.5. Сравнительное процентное содержание индивидуальных НА при нитрозировании разлагающейся водорослевой массы и СА, выделенных из нее (условия нитроирования: водорослевая масса – 2 месячное разложение с последующим однократным введением нитрита натрия в концентрации 5 мг N/l и недельным закислением среды до pH 4.2–4.8; СА – СА:НН=800:2400, pH=3.4).

действовать большое количество разнообразных неучтенных факторов, в работе были использованы простейшие модельные аквасистемы – аквариумы, заполненные отстоявшейся водопроводной водой. С их помощью исследовалось влияние на процесс синтеза и накопления в воде НА присутствия нитратов, диметиламина (ДМА) и водорослей, а также загрязненного НА и аммиаком воздуха.

В первом опыте изучалось влияние избыточных концентраций нитратов и присутствия водорослей на синтез и накопление НА. В опыте находилось 4 системы: 1 – контрольная, 2 – с нитратами в концентрации 3 ПДК, 3 – с нитратами в той же концентрации и водорослями культуры *S. obliquus* и 4 – с нитратами в концентрации 15 ПДК. Концентрация клеток водоросли поддерживалась на протяжении всего опыта, длительность которого составила 14 недель. Содержание в воде нитратов и ее pH за время опыта значительно не изменялись. Нитроамины либо не обнаруживались, либо присутствовали в следовых количествах (до 0.15 мкг/л).

Несколько иная картина была с нитритами. Во 2 системе они накапливались в течении первой половины опыта до концентрации 6–7 мг/л по

нитрит-иону, после чего быстро исчезали. Присутствие водорослей (система 3) практически полностью устраняло данный эффект. При более высокой концентрации нитратов эффект накопления нитритов обнаруживался; только к концу опыта и был гораздо слабее - до 1.3 мг нитрит-иона/л. Видимо, данная концентрация нитратов токсически действовала на микрофлору, редуцирующую нитраты в нитриты.

Во втором исследовании изучали модифицирующее действие воздуха, загрязненного аммиаком (до 10 ПДК), НДМА и НДЭА (до 150 мкг/л). В опыте было две аквасистемы: 1 - контрольная, находившаяся в чистом воздухе лабораторного помещения, и 2 - опытная, находившаяся в помещении вивария. Надо отметить, что содержание загрязнений в воздухе не было постоянным и зависело от режима вентилирования помещения. Длительность опыта составила 6 недель.

В контрольной системе не было отмечено изменений в содержании нитратов, нитриты первые недели оставались на постоянном уровне и затем полностью исчезали, нитрозамины либо отсутствовали, либо их концентрация не превышала 0.15 мкг/л (рис. 6). В то же время под воз-

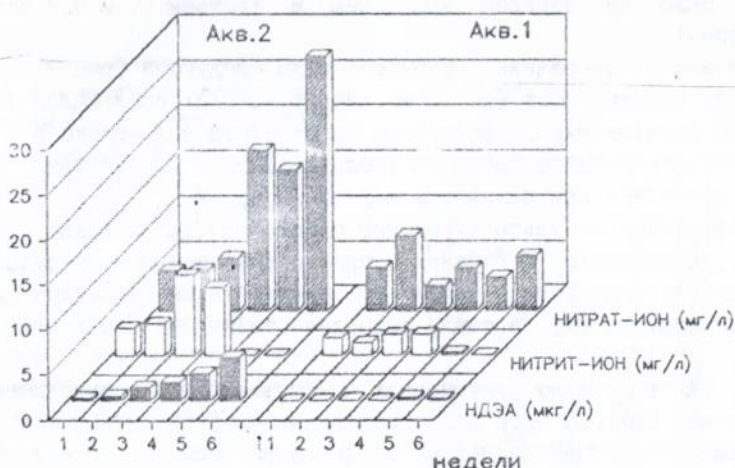


Рис.7. Динамика содержания нитратов, нитритов и НДЭА в воде модельных аквасистем, находившихся в атмосфере с загрязненным (Акв.2) и чистым (Акв.1) воздухом.

действием загрязненного воздуха шло накопление нитратов, пиковый рост содержания нитритов (до 8 мг/л по нитрит-иону) с их исчезновением к концу опыта, а также накопление НДЭА до концентрации 4.75 мкг/л. НДМА, также имевшийся в загрязненном воздухе, не накапливался.

Следующие два эксперимента отличались только своей длительностью (пять и восемь недель). Все системы находились в загрязненной атмосфере, и в них были дополнительно внесены предшественники НА, а также водоросли *S. obliquus*. Концентрация клеток водорослей в системах не поддерживалась на постоянном уровне и уже через одну неделю резко падала с 3-4 млн./мл до нескольких сот тысяч и, в дальнейшем, продолжала снижаться (рис. 7).

Имелось шесть различных аквасистем: 1 - контрольная, 2 - с дополнительным внесением нитрата в концентрации 1 ПДК, 3 - с дополнительно внесенным диметиламином (30 мг/л), 4 - с обоими этими предшественниками в аналогичных концентрациях, 5 - с культурой водорослей, 6 - с культурой водорослей и обоими предшественниками в той же концентрации.

В их воде шло накопление НДЭА и нитратов (рис. 7). Последний процесс в системах с дополнительно внесенными нитратами проявлялся только к концу 4, более длительного, эксперимента. Эти процессы не зависели от вида аквариума. В четвертом опыте накопление нитрозодиметилamina было на порядок выше, чем в третьем (7 и 0.7 мкг/л соответственно).

Динамика содержания нитритов была следующей (рис. 7). В первом случае их пиковый рост (до 17 мг нитрит-иона/л) наблюдался только при внесении диметилamina. Во втором он отсутствовал только в 5 системе. Интенсивность данного процесса увеличивалась в присутствии диметилamina и снижалась при наличии в воде водорослей.

Полученные результаты говорят о том, что вода мелких стоячих водоемов, находящихся в районах с сильно загрязненным воздухом, может представлять опасность в связи со значительным накоплением в ней предшественников НА, а также наиболее стойких из самих этих канцерогенов.

4. НА в водных источниках естественного и искусственного происхождения. Был проведен ряд определений НА в различных водных объектах с высокой концентрацией азотсодержащих веществ. Они не были найдены в воде рек Лыбедь и Здвиг; а также колодца поселка Клавдиево с высоким содержанием нитратов и нитритов.

После аварии на литовском производственном объединении "Азот",

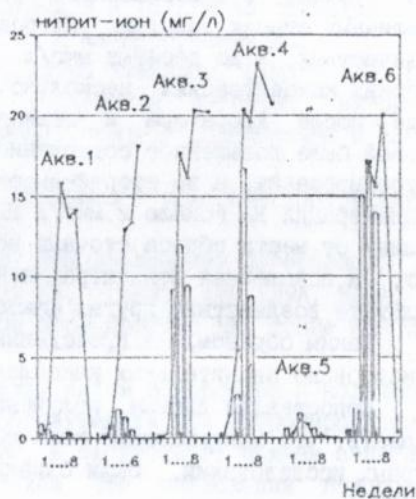
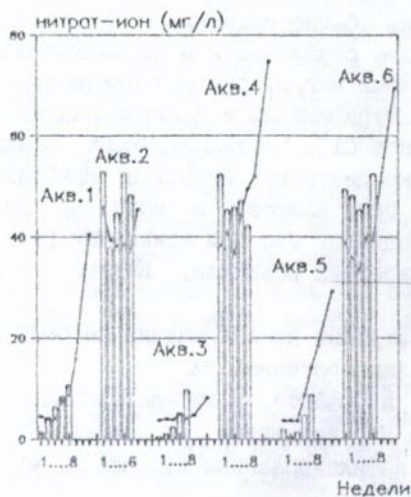
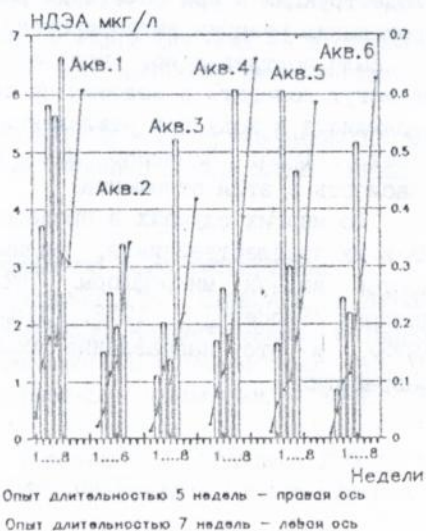


Рис.7. Динамика нитратов, нитритов и НДЗА в воде модельных аквасистем, находившихся в помещении с загрязненной атмосферой, при внесении в воду предшественников НА и водорослей: аквариум 1 – контроль; аквариум 2 – 1 ПДК нитрата; аквариум 3 – 30 мг/л ДМА; аквариум 4 – 1 ПДК нитрата + 30 мг/л ДМА; аквариум 5 – водоросли; аквариум 6 – 1 ПДК нитрата + 30 мг/л ДМА + водоросли; гистограммы – опыт длительностью 5 недель; линии – опыт длительностью 8 недель.



когда в окружающую среду были выброшены большие количества аммиака, вода близлежащих источников воды также практически не содержала НА.

Основное внимание в этих исследованиях было направлено на изучение сточных вод черкасского производственного объединения "Азот" на различных этапах очистки. Нитрозамины обычно находились в следовых количествах - до десятых мкг/л. Более стабильно и в несколько более высоких концентрациях (несколько десятых мкг/л) они обнаруживались в воде после хлоратора и установки нитрификации и денитрификации. В первой было повышенное содержание ионов Cl^- , катализирующих реакцию нитрозирования, а во второй - высокая концентрация нитритов. Наибольшая концентрация НА (около 2 мкг/л НДМА) была найдена в воде р. Днепр вблизи от места сброса сточных вод, однако, это был единичный результат, и повышенная концентрация канцерогена возникла, видимо, в результате воздействия других факторов.

Таким образом, в проведенных натуральных исследованиях не было зафиксировано значительных накоплений канцерогенных НА.

Сопоставляя данные, полученные в работе, с литературными можно сказать, что максимальные количества НА, найденные при проведении натуральных исследований, были близки к зафиксированным Ayunaba A. et al. (1973).

Результаты модельных экспериментов показали, что концентрация канцерогенных НА в водоемах может повышаться только при отсутствии биодеструкции и при сочетании различных факторов, благоприятствующих протеканию реакции нитрозирования.

Было подтверждено, что значительные количества предшественников НА могут попадать в водоемы не только извне. Разнообразные амины, выделяющиеся в воду при разложении водорослевых масс /Сакевич А. И. с соавт., 1985; Ключенко П. Д. с соавт., 1990), также представляют опасность в этом отношении.

Во многих случаях в проведенной работе накопление и деструкция НА и их предшественников, видимо, были тесно связаны с жизнедеятельностью водной микрофлоры. Это подтверждается многими литературными данными /Sander J., 1968; Alam B.S. et al., 1985; Archer et al., 1973/, и это направление исследований требует дальнейшей детальной разработки.

ВЫВОДЫ

1. Присутствие в водоемах предшественников канцерогенных НС - нитратов, нитритов и аминов не всегда сопровождается синтезом и накоплением этих канцерогенов. Внесение в воду модельных аквасистем (аквариумов) нитратов в концентрациях 3 и 15 ПДК не приводило к значительному накоплению в них нитритов и канцерогенных НА.

2. Загрязнение атмосферного воздуха аммиаком, НДМА и НДЭА приводит к накоплению в воде модельных аквасистем нитратов, нитритов и НДЭА. Присутствие в воде ДМА усиливает процесс образования и накопления нитритов в воде.

3. При освещении присутствие водорослей ускоряет деструкцию НДМА и НДЭА, находящихся в водной среде.

4. Амины, выделяющиеся в воду при разложении водорослей, могут нитрозироваться, давая ряд летучих НА, таких, как НДМА, НДЭА, НДБА, НДПР, НДПИ и НМОР. Преобладают при этом простые НА, такие как НДМА и НДБА.

5. Существует зависимость между видом водорослей и количественным и качественным составом НА, образующихся при нитрозировании аминов, выделяющихся при их разложении, и отсутствует прямая зависимость между составом аминов, выделяющихся при разложении водорослевой массы, и спектром НА, образующихся при их нитрозировании.

6. Обнаружен синергический эффект усиления синтеза НА из аминов водорослей при снижении рН среды и увеличении концентрации предшественников.

7. Проведен мониторинг содержания канцерогенных НА в сточных водах ЧЮ "Азот". Содержание НА в воде, как правило, не превышало десятых мкг/л.

8. Разработан новый метод выделения и концентрирования НА на углеродном сорбенте СКН для проведения скрининга содержания данных канцерогенов в водных объектах.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Тиктин Л. А., Ленова Л. И., Ступина В. В., Главин А. А. Возможная роль водорослей в образовании и деструкции канцерогенных нитрозосоединений и их предшественников // Канцерогены и экосистемы: Тез. докл. 1 Всесоюзного симпозиума по экологической онкологии. - Киев: Б. и., 1986. - С. 50-51.

2. Ступина В. В., Тиктин Л. А., Карамаш С. Л., Разумна Л. Ф., Главин А. А. Водоросли сточных вод производств минеральных удобрений как воз-

можный фактор образования и деструкции нитрозосоединений //Актуальные проблемы современной альгологии: Тез. докл. 1 Всесоюзной конференции. - Киев. : Наукова думка, 1987. - С.143.

3. Кульбич Т. С., Мактаз З. Д., Горшкова Л. И., Станкевич В. В., Тиктин Л. А., Главин А. А. Методические рекомендации по обнаружению и определению N-нитрозаминов в воде. - Киев. - 1988. - 10 с.

4. Кульбич Т. С., Тиктин Л. А., Главин А. А. Сорбционное концентрирование, как способ повышения чувствительности определения нитрозаминов в воде //Журн. аналит. химии. - 1989. -XLIV, N 9. - С. 1599-1602.

5. Рубенчик В. Л., Лёнова Л. Й., Ступіна В. В., Тіктін Л. А., Главин О. А., Ратушна М. Я. Вплив канцерогенних нітросоамінів на ріст одноклітинних зелених водоростей //Укр. ботан. журн. - 1990. - 47, N 1. - С. 62-65.

6. Тиктин Л. А., Главин А. А., Осиньковская Н. Д., Михайленко В. М., Фурман М. А., Глушков П. В., Юхименко М. Д. Цито- и генотоксическая активность воды при включении в модельную аквасистему нитратов и канцерогенных нитрозаминов //Образование канцерогенных N-нитрозосоединений в экосистемах: Тез. докл. II Всесоюзного симпозиума по экологической онкологии. - Киев: Б. и., 1990. - С. 61-62.

7. Главин А. А., Тиктин Л. А., Ключенко П. Д. Образование летучих нитроаминов из продуктов разложения зеленых и синезеленых водорослей //Альгология. - 1991. - 1, N 1. - С. 96-100.

8. Тиктин Л. А., Главин А. А., Осиньковская Н. Д., Михайленко В. М., Фурман М. А., Рубенчик В. Л. Цито- и генотоксическая активность воды при включении в модельную аквасистему нитратов и канцерогенных нитроаминов //Гидробиол. журн. - 1992. - 28, N 3. - С. 75-81.

467893

AB 25.616
#

AB 25.616

модель фазовых образований в жидких кристаллах
проблема фазовых образований в жидких кристаллах
изд. - М.: Наука, 1977.

1. Давыдов С. С., Мельник С. Д., Пурискин А. К., Станиславский В. А., Тихонов В. А., Лукин А. А. Методические рекомендации по обработке и анализу данных экспериментальных исследований в области жидких кристаллов. М.: Наука, 1976. - 10 с.

2. Давыдов С. С., Лукин А. А., Тихонов В. А. Структурная конформация жидких кристаллов в области фазовых образований. М.: Наука, 1976. - 10 с.

3. Давыдов С. С., Мельник С. Д., Лукин А. А., Тихонов В. А., Станиславский В. А. Методические рекомендации по обработке и анализу данных экспериментальных исследований в области жидких кристаллов. М.: Наука, 1976. - 10 с.

4. Давыдов С. С., Тихонов В. А., Станиславский В. А., Мельник С. Д., Лукин А. А. Методические рекомендации по обработке и анализу данных экспериментальных исследований в области жидких кристаллов. М.: Наука, 1976. - 10 с.

5. Давыдов С. С., Тихонов В. А., Мельник С. Д., Лукин А. А. Методические рекомендации по обработке и анализу данных экспериментальных исследований в области жидких кристаллов. М.: Наука, 1976. - 10 с.

6. Давыдов С. С., Тихонов В. А., Станиславский В. А., Мельник С. Д., Лукин А. А. Методические рекомендации по обработке и анализу данных экспериментальных исследований в области жидких кристаллов. М.: Наука, 1976. - 10 с.