

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПАТТЕРНОВ КУМУЛЯЦИИ ТОКСИЧНЫХ И ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛОСАХ ЖЕНЩИН ИЗ ГОРОДОВ ТВЕРЬ, ЯРОСЛАВЛЬ И ВОЛОГДА

А.А. Тиньков^{1,2*}, А.Р. Грабеклис^{2,3}, Т.В. Коробейникова^{2,3}, Ю.В. Зайцева¹,
Е.А. Флерова¹, А.Л. Мазалецкая¹, Н.Ф. Костина⁴, А.А. Степанов⁴

¹ Ярославский государственный университет имени П. Г. Демидова (ЯрГУ им. П.Г. Демидова)
Россия, г. Ярославль, 150003, ул. Советская, д. 14

² Российский университет дружбы народов (РУДН),
Россия, Москва, 117198, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

³ Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова (Сеченовский университет)
Россия, Москва, 119146, ул. Трубецкая, д. 8/2

⁴ АНО «Центр биотической медицины»
Россия, 105064, Москва, ул. Земляной Вал, д. 46

РЕЗЮМЕ. Цель исследования – изучение паттернов кумуляции эссенциальных и токсичных химических микроэлементов в волосах женщин трудоспособного возраста, проживающих в городах Твери, Ярославле и Вологде.

Материалы и методы. Обследовано 411 взрослых женщин в возрасте от 18 до 60 лет, проживающих в Твери ($n = 150$), Ярославле ($n = 108$) и Вологде ($n = 153$), не задействованных в производственной сфере. Определение содержания химических элементов в волосах проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

Результаты. Установлено, что для жителей Твери характерна выраженная кумуляция мышьяка, кадмия, а также тенденция к избыточному содержанию ртути в волосах. У женщин, проживающих в Ярославле, отмечалось увеличение содержания алюминия и тенденция к избыточной кумуляции олова в волосах. В свою очередь, у женщин из Вологды отмечалась интенсивная кумуляция таких токсичных металлов как алюминий, мышьяк, кадмий, и свинец. Для обследуемых из Твери было характерно увеличение частоты избыточной кумуляции железа, хрома и ванадия. Превышение референтных значений содержания железа в волосах также часто регистрировалось у женщин из Ярославля. В то же время у обследуемых из Ярославля и Вологды выявлена высокая частота дефицита меди и цинка. В группе обследуемых жителей Вологды, характеризующихся высоким уровнем свинца, выявлена обратная корреляция между содержанием цинка и свинца в волосах.

Выводы. Женщины, проживающие в городах Вологде, Твери и Ярославле характеризуются различными избытками токсичных металлов на фоне дефицита меди и цинка. При этом последний, возможно, обусловлен избыточным воздействием свинца. Различия могут быть обусловлены функционированием различных предприятий, являющихся антропогенными источниками металлов, а также вносить значительный вклад в развитие экологически-обусловленных заболеваний.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: металлы, загрязнение, свинец, биомониторинг, экопатология.

ВВЕДЕНИЕ

Химические элементы играют значительную роль в функционировании организма человека, оказывая влияние на широкий спектр метаболических процессов. В частности, эссенциальные

микроэлементы выполняют сигнальную, каталитическую и структурную функции, в связи с чем их дефицит сопровождается развитием широкого спектра патологических состояний и заболеваний

* Адрес для переписки:
Тиньков Алексей Алексеевич
E-mail: tinkov.a.a@gmail.com

(Prashanth et al., 2015). В свою очередь, воздействие токсичных микроэлементов, равно как и избыточная кумуляция эссенциальных металлов, также связаны с развитием патологии органов и систем организма (Paithankar et al., 2021). В связи с этим обмен микроэлементов тесно связан с состоянием функциональных резервов организма и здоровья, на популяционном уровне являясь одним из предикторов демографических показателей (Агаджанян с соавт., 2013).

Интенсивное развитие промышленности в течение прошедшего столетия привело к избыточным выбросам металлов в окружающую среду (Nriagu, 1996). Помимо этого, значительный вклад в поступление металлов вносит интенсивное развитие автотранспорта (Wang et al., 2021). Тесная связь между развитием промышленности, автотранспорта и урбанизацией свидетельствует о высоком риске нарушений обмена химических элементов у жителей индустриальных центров.

В бассейне реки Волги проживает порядка 60 млн человек, что обуславливает высокую антропогенную нагрузку на экологию реки, и, как следствие, качество воды (Шилькрот с соавт., 2022). Верхняя Волга, от истока до устья Оки, протекает через Тверскую, Московскую, Ярославскую, Костромскую, Ивановскую и Нижегородскую области, характеризующиеся развитой промышленностью. В связи с этим имеет место выраженное загрязнение вод Верхней Волги металлами, в том числе с превышением предельно допустимых концентраций (Мейсурова, Лопина, 2018). В частности, содержание в донных отложениях р. Волги тяжелых металлов существенно увеличивается ниже по течению от Твери (Тихомиров, Сердитова, 2020). Загрязнение вод металлами может быть связано с интенсивным развитием в городе машиностроительной, нефтехимической, кожевенной, деревообрабатывающей промышленности, а также производства строительных материалов и развитием автотранспорта (Мейсурова, 2015). Данные обстоятельства приводят к нарушению обмена химических элементов у жителей Поволжья (Скальный, Киселев, 2013).

Значительная по протяженности часть Верхней Волги протекает по территории Ярославской области. Город Ярославль является промышленным центром, ведущими отраслями в котором являются химическая, фармацевтическая, машиностроительная, резинотехническая промышленность (Веб-ресурс: Официальный портал города Ярославля. Промышленность,

2022). Результаты ранее проведенных исследований продемонстрировали, что взрослые жители Ярославля и Ярославской области характеризуются рядом выраженных нарушений обмена химических элементов в организме (Мазалецкая с соавт., 2022). Кроме того, г. Ярославль находится в непосредственной близости от г. Череповца Вологодской области, являющегося одним из наиболее загрязненных городов Российской Федерации в связи с функционированием металлообрабатывающей и сталелитейной промышленности. Показано, что работа на предприятиях города сопровождается выраженными нарушениями обмена химических элементов, характеризующимися как избытками ряда металлов, так и дефицитом ряда эссенциальных элементов (Скальный с соавт., 2006). Отмечается, что промышленность г. Череповца может оказывать влияние на экологию всего региона, в том числе г. Вологды (Самылина, 2016). Несмотря на то, что г. Вологда не расположен непосредственно на берегах Волги, ряд населенных пунктов Вологодской области, в том числе и г. Череповец, расположены на берегу Рыбинского водохранилища, образованного водами р. Волги.

В связи с ролью избыточного воздействия токсичных металлов, равно как и дефицита эссенциальных микроэлементов в развитии экологически-обусловленной патологии, подробная оценка обмена химических элементов в организме жителей регионов протекания Верхней Волги имеет принципиальное значение не только для биомониторинга, но и прогнозирования рисков здоровью с их последующим превентивным управлением (Скальный, 2018).

Ц е л ь ю и с с л е д о в а н и я – изучение паттернов кумуляции эссенциальных и токсичных химических микроэлементов в волосах женщин трудоспособного возраста, проживающих в городах Твери, Ярославле и Вологде.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование проведено в соответствии с этическими принципами, установленными в Хельсинкской декларации (1964 г.) и ее последующих дополнениях (2013).

Протокол исследования одобрен Локальным этическим комитетом. Перед включением в исследование все обследуемые были ознакомлены с целями и задачами исследования и подписали форму информированного согласия на участие в исследовании.

Обследование проводили на базе клиники АНО «Центр биотической медицины» (ЛО-77-01-007851).

В ходе работы были обследованы 411 взрослых женщин в возрасте от 18 до 60 лет, проживающих в городах Твери ($n = 150$), Ярославле ($n = 108$) и Вологде ($n = 153$), не задействованных в производственной сфере. Критериями исключения являлись наличие острых и хронических заболеваний, а также травм и металлических имплантов, курение на настоящий момент или в прошлом, злоупотребление алкоголем, вегетарианство или другие особенности питания.

При обследовании регистрировали возраст обследуемых, а также антропометрические показатели, включающие рост и вес, с целью последующего расчета величины индекса массы тела (ИМТ) по стандартной формуле. Дальнейший анализ проводили с поправкой на различия в возрасте и величине ИМТ. Сбор образцов проксимальных прядей волос в количестве от 0,05 до 0,1 г выполняли с использованием ножниц из нержавеющей стали, предварительно обработанных этанолом с затылочной области головы.

В дальнейшем образцы волос подвергали предварительному промыванию ацетоном и дистиллированной деионизированной водой с последующим микроволновым разложением в системе Berghof SpeedWave-4 DAP-40 (Berghof Products + Instruments GmbH, 72800 Eningen, Germany) в присутствии азотной кислоты.

Содержание токсичных и эссенциальных микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и технологией Dynamic Reaction Cell (ICP-DRC-MS) на спектрометре NexION 300D (PerkinElmer Inc., Shelton, CT, США), оснащенном автоматическим дозатором ESI SC-2 DX4 (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE 68122, США). Калибровку выполняли с использованием стандартных наборов реагентов Universal Data Acquisition Standards (PerkinElmer Inc.) в итоговой концентрации химических элементов в растворах 0,5, 5 и 50 мкг/мл. Дополнительно проводили внутреннюю онлайн стандартизацию с использованием стандартных растворов иттрия (Y) и родия (Rh) (PerkinElmer Inc.).

С целью проведения контроля качества лабораторных исследований использовали стандартные референтные образцы волос (GBW09101, Shanghai Institute of Nuclear

Research, Shanghai, Китай). При этом результаты анализа находились в пределах сертифицированного интервала, тогда как соответствие между сертифицированным и фактическим содержанием металлов в волосах (Recovery Rate, %) находилось в пределах 90–110%.

Полученные данные о содержании химических элементов в волосах выражались в микрограммах на грамм. Для оценки частоты отклонений сравнивали полученные данные с референтными значениями содержания эссенциальных и токсичных микроэлементов в волосах (Скальный, 2003; Skalny et al., 2015a,b).

Статистический анализ полученных данных проводили с использованием программного пакета Statistica 10.0 для Windows (StatSoft, США). В связи с отсутствием гауссового распределения данных о содержании химических элементов в волосах, описательные статистики включали медиану и соответствующие значения 25–75 перцентильного интервала. С учетом широкого возрастного интервала и вариабельности показателей ИМТ у обследуемых, сравнительный анализ выполняли с использованием ковариационного анализа (ANCOVA) с поправкой на показатели возраста и ИМТ и применением поправки Бонферрони. Для проведения ковариационного анализа исходные данные были подвергнуты лог-трансформации. Корреляционный анализ осуществляли с применением коэффициента корреляции Спирмена. Результаты анализа считали достоверными при $p < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты проведенного исследования продемонстрировали, что кумуляция токсичных металлов в волосах женщин, проживающих в исследуемых регионах, существенно варьировала (табл. 1). В частности, максимальный уровень алюминия отмечался у обследуемых из Вологды, превышая соответствующие показатели у женщин из Твери и Ярославля более чем в 2 раза и на 23% соответственно. Уровень алюминия в волосах женщин из Ярославля был на 94% выше такового у женщин Твери. Напротив, уровень мышьяка в волосах обследуемых из Твери достоверно превышал соответствующие показатели у женщин из Ярославля и Вологды на 16 и 5% соответственно. Содержание кадмия в волосах являлось наименьшим у женщин из Ярославля, будучи ниже такового женщин Твери и Вологды на 40 и 50% соответственно. Аналогично наимень-

шие показатели кумуляции свинца в волосах были характерны для жительниц Ярославля. При этом содержание свинца в волосах обследуемых из Твери и Вологды были достоверно выше таковых в Ярославле на 64 и 100% соответственно. Сколько-нибудь значимых различий в содержании ртути, никеля или олова в волосах обследуемых из различных городов выявлено не было.

Наряду со сравнением групповых показателей содержания токсичных металлов и металлоидов в волосах, оценивалась частота отклонений результатов от референтных значений (табл. 2). Установлено, что частота превышения верхней границы референтных значений содержания алюминия у женщин из Ярославля и Вологды превышала соответствующие показатели в Твери в 2,8 и 3,9 раза соответственно. В свою очередь, наибольшая частота превышения референтных значений содержания мышьяка и свинца в воло-

сах была характерна для обследуемых из Твери и Вологды, тогда как у жительниц Ярославля избыток этих элементов практически отсутствовал. Превышение нормального содержания кадмия у женщин из Твери и Вологды встречалось более чем в два раза чаще, чем у обследуемых из Ярославля. Несмотря на отсутствие выраженных различий в частоте превышений референтных значений содержания ртути в волосах обследуемых, признаки избыточной кумуляции ртути регистрировались на достаточно высоком уровне (более 15%) во всех городах. Частота избыточной кумуляции никеля при этом находилась на достаточно низком уровне (менее 10%) во всех городах. В то же время превышение референтных значений содержания олова в волосах наиболее часто регистрировалось у жителей Ярославля, практически вдвое превышая данный показатель у жителей Твери и Вологды.

Таблица 1. Сравнительный анализ содержания токсичных металлов и металлоидов в волосах (мкг/г) женщин трудоспособного возраста, проживающих в Твери, Ярославле и Вологде

Элемент	Тверь	Ярославль	Вологда
Al	4,53 (2,52–7,69)	8,79 (5,67–13,49) ¹	10,82 (7,36–16,31) ^{1,2}
As	0,021 (0,021–0,062)	0,018 (0,014–0,025) ¹	0,020 (0,016–0,051) ^{1,2}
Cd	0,014 (0,008–0,027)	0,010 (0,005–0,02) ¹	0,015 (0,007–0,028) ²
Hg	0,511 (0,258–1,026)	0,474 (0,269–0,851)	0,443 (0,252–0,793)
Ni	0,251 (0,159–0,448)	0,249 (0,156–0,426)	0,249 (0,167–0,377)
Pb	0,283 (0,166–0,639)	0,173 (0,11–0,33) ¹	0,346 (0,198–0,755) ²
Sn	0,128 (0,074–0,338)	0,200 (0,074–0,928)	0,172 (0,079–0,414)

Примечание: данные представлены в виде медианы и соответствующих значений 25–75 перцентильного интервала; ^{1,2} – достоверность отличий по сравнению с соответствующими показателями жительниц Твери и Ярославля при $p < 0,05$ соответственно.

Таблица 2. Частота (%) случаев отклонения данных о содержании токсичных микроэлементов от референтных значений (Skalny et al., 2015b) у женщин, проживающих в Твери, Ярославле и Вологде

Элемент	Референтные значения	Тверь		Ярославль		Вологда	
		Ниже	Выше	Ниже	Выше	Ниже	Выше
Al	2,778–10,545	29,6	13,4	5,6	37,4	0,7	52,3
As	0,008–0,062	1,4	25,4	6,5	1,9	11,8	18,3
Cd	0,005–0,042	10,6	14,2	22,4	5,6	12,4	14,4
Hg	0,185–1,094	14,7	22,7	11,2	17,8	16,3	17,0
Ni	0,168–0,779	28,2	9,2	25,2	7,5	26,1	8,5
Pb	0,160–0,917	22,5	15,5	46,7	5,6	17,6	21,6
Sn	0,082–1,158	31,2	10,6	28,0	19,6	26,1	11,1

Примечание: данные представлены в виде относительного количества случаев отклонений от референтного интервала (%).

Различия в содержании эссенциальных и условно эссенциальных химических элементов были менее выраженными и разнонаправленными (табл. 3). В частности, содержание меди в волосах женщин из Твери и Вологды превышало соответствующие показатели у обследуемых из Ярославля на 24 и 12% соответственно. У жен-

щин из Ярославля также регистрировались наименьшие значения содержания в волосах лития и ванадия. Выраженные различия также отмечались в случае содержания цинка в волосах. Так, содержание данного металла в волосах женщин из Ярославля и Вологды было ниже такового в Твери на 13 и 17% соответственно.

Таблица 3. Сравнительный анализ содержания эссенциальных и условно эссенциальных микроэлементов в волосах женщин из Твери, Ярославля и Вологды

Элемент	Тверь	Ярославль	Вологда
Co	0,017 (0,008–0,035)	0,018 (0,009–0,032)	0,014 (0,01–0,021)
Cr	0,314 (0,195–0,508)	0,244 (0,138–0,398)	0,263 (0,1–0,507)
Cu	13,63 (10,45–21,03)	10,96 (9,2–12,9) ¹	12,29 (10,06–16,8) ^{1,2}
Fe	20,78 (12,92–33,7)	21,68 (11,5–39,98)	18,79 (13,08–24,96)
I	0,537 (0,15–1,557)	0,428 (0,15–1,024)	0,628 (0,239–1,871) ²
Li	0,021 (0,013–0,035)	0,014 (0,006–0,022) ¹	0,017 (0,008–0,037)
Mn	0,941 (0,527–1,978)	0,91 (0,518–2,131)	0,985 (0,609–1,958)
Se	0,364 (0,229–0,502)	0,337 (0,232–0,46)	0,301 (0,22–0,462)
Si	30,46 (15,65–56,02)	22,25 (15,38–54,77)	24,24 (16,31–38,33)
V	0,034 (0,017–0,059)	0,019 (0,01–0,042) ¹	0,041 (0,02–0,069) ²
Zn	201,9 (170,8–251,8)	175,8 (146,4–212,4) ¹	167,6 (132,1–197,4) ^{1,2}

Примечание: данные представлены в виде медианы и соответствующих значений 25–75 перцентильного интервала; ^{1,2} – достоверность отличий по сравнению с соответствующими показателями жительниц Твери и Ярославля при $p < 0,05$ соответственно.

Таблица 4. Анализ частоты отклонений содержания эссенциальных и условно-эссенциальных микроэлементов в волосах от референтных значений

Элемент	Референтные значения	Тверь		Ярославль		Вологда	
		Ниже	Выше	Ниже	Выше	Ниже	Выше
Co	0,011–0,085 ^a	36,6	7,7	30,0	9,3	34,0	3,3
Cr	0,06–0,40 ^a	5,6	39,4	11,2	24,3	12,4	33,3
Cu	12,1–44,5 ^a	41,5	7,7	67,3	0,0	46,4	5,9
Fe	8,9–25,6 ^a	8,5	37,6	12,1	40,2	9,8	24,2
Li	0,009–0,040 ^b	22,5	21,1	39,3	10,3	28,8	22,2
Mn	0,32–2,05 ^a	12,0	23,2	11,2	27,1	9,2	21,6
Se	0,094–0,504 ^a	7,7	24,6	5,6	19,6	3,3	20,3
Si	11–37 ^c	9,2	40,4	12,1	33,6	11,8	26,8
V	0,010–0,056 ^a	18,3	26,1	26,2	15,9	5,9	35,3
Zn	140,0–315,1 ^a	12,0	12,0	19,6	7,5	30,1	1,3

Примечание: данные представлены в виде относительного количества случаев отклонений от референтного интервала (%); источник данных о референтных значениях содержания микроэлементов в волосах: ^a – Skalny et al., 2015b; ^b – Skalny et al., 2015a; ^c – Скальный, 2003.

При сравнении полученных значений содержания эссенциальных и условно эссенциальных микроэлементов с референтными значениями (табл. 4) установлено, что для женщин из всех городов характерна высокая частота дефицита кобальта (более 30%) и меди (более 40%). Однако более чем у половины обследуемых из Ярославля содержание меди в волосах было ниже референтных значений. Данное наблюдение свидетельствует о том, что выявленные различия в содержании меди в волосах, скорее всего, являются следствием различной выраженности дефицита этого элемента, чем различиями в ее избыточном воздействии. При этом частота превышения референтных значений по содержанию железа в волосах практически вдвое чаще регистрировалась у женщин из Твери и Ярославля по сравнению с обследуемыми из Вологды.

Повсеместно обращает на себя внимание низкая частота дефицита селена на фоне достаточно частой (более 20%) регистрации превышения референтных значений. Важно отметить выраженные различия в распространенности низких концентраций цинка в волосах. Так, частота дефицита цинка у женщин из Ярославля и Вологды была выше таковой у жительниц Твери в 1,6 и 2,5 раза соответственно.

Для выявления возможного вклада антагонистических взаимоотношений между эссенциальными и токсичными металлами в различия в содержании микроэлементов в волосах проведен корреляционный анализ. У женщин из Твери отмечалась обратная взаимосвязь между содержанием в волосах селена и олова ($r = -0,214$; $p = 0,015$), тогда как у обследуемых из Вологды ($r = -0,167$; $p = 0,039$) и Ярославля ($r = -0,137$; $p = 0,163$) данная корреляция оказалась значительно слабее. Среди обследуемых из Ярославля обращает на себя внимание отрицательная корреляция между уровнем цинка в волосах и содержанием олова ($r = -0,254$; $p = 0,009$), тогда как в других группах данных взаимосвязей не выявлено. В свою очередь, у женщин из Вологды выявлена обратная взаимосвязь между уровнем цинка и свинца в волосах ($r = -0,270$; $p = 0,001$), тогда как у обследуемых из Твери ($r = -0,001$; $p = 0,991$) и Ярославля ($r = 0,089$; $p = 0,366$) практически отсутствовала. Учитывая данные взаимосвязи, а также высокую частоту дефицита цинка в волосах у жителей Вологды, характеризующихся высоким уровнем свинца в волосах, справедливо предположить, что воздействие свинца

может являться одной из причин нарушения обмена цинка.

ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенного исследования продемонстрировали, что жители центров регионов протекания Верхней Волги характеризуются существенными различиями в кумуляции токсичных и эссенциальных микроэлементов. В частности, для жителей Твери характерны выраженная кумуляция мышьяка, кадмия, а также тенденция к избыточному содержанию ртути в волосах. У женщин, проживающих в Ярославле, отмечались увеличение содержания алюминия и тенденция к избыточной кумуляции олова в волосах. В свою очередь, у женщин из Вологды наблюдалась интенсивная кумуляция таких токсичных металлов, как алюминий, мышьяк, кадмий, и свинец. Различия в содержании в волосах эссенциальных химических элементов были менее выражены. Для обследуемых из Твери характерно увеличение частоты избыточной кумуляции железа, хрома и ванадия. Превышение референтных значений содержания железа в волосах также часто регистрировалось у женщин из Ярославля. Вместе с тем у обследуемых из Ярославля и Вологды выявлена высокая частота дефицита меди и цинка. При этом последний может быть обусловлен избыточным воздействием токсичных металлов.

Полученные данные в целом согласуются с результатами ранее проведенных исследований, направленных на изучение содержания металлов в образцах окружающей среды соответствующих регионов. Так, выявленное высокое содержание мышьяка в волосах жителей Твери согласуется с результатами комплексного мониторинга уровня металлов в водах Верхней Волги, продемонстрировавшими превышение концентрации мышьяка в воде в пределах Твери (Мейсурова, Лопина, 2018). При этом авторами отмечается, что возможными источниками загрязнения вод мышьяком могут являться предприятия по производству стекла, деревообрабатывающая промышленность, а также сельскохозяйственные угодья (Мейсурова, Лопина, 2018). Высокое содержание мышьяка также отмечается в почвах Твери (Мейсурова, 2017). Тенденция к увеличению содержания ртути в волосах обследуемых из Твери по сравнению с другими городами может быть обусловлена захоронением ртутьсодержащих отходов (Виноградова, Артемьева, 2008). А.Ф. Мейсурова также отмечает, что потенциальными

источниками загрязнения воды могут являться объекты химической и машиностроительной промышленности, производства строительных материалов, а также автотранспорт (Мейсурова, 2017). В частности, мышьяк используется в процессе производства кожаных изделий (Dixit et al., 2015), в связи с чем мышьяк, а также ряд других металлов, таких как хром, может накапливаться в организме не только работников кожевенной промышленности, но и жителей расположенных вблизи территорий (Hasan et al., 2019). Также отмечается, что индустриальный центр, характеризующийся высоким развитием преимущественно машиностроительной и нефтехимической промышленности, отличается интенсивным отложением меди, никеля, мышьяка, кадмия и олова в дорожной пыли (Jeong et al., 2020).

Ведущими источниками загрязнения в Ярославле являются объекты нефтегазовой промышленности (Веб-ресурс: Природа России. Национальный портал. Ярославская область). Технологические процессы, протекающие на данных производствах, могут в значительной степени обуславливать особенности кумуляции химических элементов в организме жителей города. Несмотря на то, что нефтехимическая промышленность не является значимым источником выбросов металлов, есть риск избыточного воздействия таких металлов, как ванадий, хром и мышьяк (Nadal et al., 2004). Более того, установлено, что сжигание ископаемого топлива обуславливает вплоть до 100% антропогенного поступления ванадия в окружающую среду (Caruso et al., 2015). В частности, продемонстрировано, что первичная переработка нефти сопровождается увеличением уровня ванадия, железа, йода и селена в волосах работников (Skalny et al., 2017). Увеличение уровня железа в волосах выше референтных значений также характерно для работников газохимического комплекса (Красиков с соавт., 2011).

Согласно открытым источникам Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации, ведущую роль в загрязнении окружающей среды в Вологодской области играет черная металлургия (Веб-ресурс: Природа России. Национальный портал. Вологодская область). Результаты ранее проведенных исследований свидетельствуют о том, что функционирование предприятий черной металлургии связано с выбросами мышьяка (Peng et al., 2022). Черная металлургия и производство стали также явля-

ются основными источниками выбросов кадмия (до 82%) (Sha et al., 2019). При анализе антропогенных источников выбросов металлов в Европе, вклад сталелитейной промышленности варьировал от 11% для никеля до 37% для мышьяка (Pascua et al., 2007). Данное наблюдение согласуется с ранее полученными свидетельствами о том, что Вологодская область относится к числу регионов, характеризующихся наиболее выраженным вкладом мышьяка в уровень канцерогенного риска питьевой воды (Унгурияну, Новиков, 2014).

Вследствие избыточного поступления металлов в атмосферу из-за выбросов предприятий черной металлургии в ряде объектов окружающей среды также установлен высокий уровень токсичных металлов. В частности, уровень свинца в почве характеризуется значительным повышением вблизи завода по производству стали (Al-Khashman, Shawabkeh, 2009). Также продемонстрировано увеличение содержания цинка, хрома, свинца, кадмия, меди и ртути в почвах вокруг предприятий сталеплавающей промышленности (Gao, Wang, 2018). Функционирование сталелитейного предприятия также связано с увеличением содержания алюминия в почвах и, как следствие, в произрастающих на них овощах и фруктах, что способствует повышению риска избыточного поступления алюминия в организм (Mandal, Kaur, 2020).

Имеются отдельные указания на влияние промышленных предприятий Вологодской области на содержание химических элементов в организме. Увеличение уровня свинца в волосах также характерно для работников ОАО «Северсталь», расположенного в г. Череповце Вологодской области (Скальный с соавт., 2006), что может, по крайней мере частично, обуславливать особенности содержания металлов в волосах жителей Вологды. Полученные данные также согласуются с результатами экобиомониторингового исследования, продемонстрировавшего более высокий уровень алюминия, а также железа и марганца в мышечной ткани судака, выловленного в Шекснинском плесе Рыбинского водохранилища у г. Череповца, по сравнению с рыбой из Волжского плеса у г. Рыбинска (Паюта с соавт., 2022).

В то же время предприятия черной металлургии Вологодской области преимущественно расположены в Череповце, тогда как непосредственно в Вологде значимым источником загряз-

нений является асфальтобетонная промышленность (Веб-ресурс: Природа России. Национальный портал. Вологодская область), которая также может являться источником выбросов металлов. В частности, отмечается, что функционирование асфальтобетонных заводов связано с загрязнением почв металлами, в том числе кадмием (Pechukwu et al., 2021).

Выявленная в ходе исследования отрицательная корреляция между уровнем свинца и цинка в волосах свидетельствует о функциональном антагонизме между данными металлами. Так, ранее продемонстрировано, что профессиональное воздействие свинца сопровождается снижением концентрации цинка в крови (Ceulan et al., 2015). В ходе экспериментальных исследований также было выявлено увеличение экскреции цинка при воздействии свинца (Victory et al., 1982). Антагонизм между данными металлами может быть обусловлен их конкуренцией за связывание с макромолекулами (Basha et al., 2003), равно как и антиоксидантным и противовоспалительным действием цинка (Rahman et al., 2019).

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что женщины, проживающие в городах Твери, Ярославле и Вологде, являющихся областными центрами регионов протекания Верхней Волги, характеризуются существенными различиями в содержании эссенциальных и особенно токсичных микроэлементов. Так, у жителей данных городов отмечается избыточная кумуляция токсичных металлов и ряда эссенциальных элементов, которые при их из-

бытке могут проявлять токсические свойства. Высокий уровень, в том числе превышающий референтные значения, мышьяка и кадмия отмечался у женщин из Твери и Вологды, тогда как избыточный уровень алюминия был характерен для жителей Ярославля и Вологды. Среди эссенциальных металлов, у женщин из Твери и Ярославля избыточным накоплением характеризовалось железо. Высокая частота превышения референтных значений по содержанию ванадия в волосах зарегистрирована у обследуемых из Твери и Вологды. В то же время у жителей Ярославля и Вологды отмечалась высокая частота дефицита меди и цинка, о чем свидетельствует существенное снижение уровня данных металлов в волосах относительно референтных значений. Предполагается, что данные различия могут быть обусловлены функционированием различных предприятий, являющихся антропогенными источниками выбросов металлов в окружающую среду. При этом избыточная кумуляция токсичных металлов, в первую очередь свинца, может являться причиной нарушений обмена цинка. Данные, полученные в ходе исследования, могут быть использованы в прогнозировании рисков для здоровья, связанных с нарушением обмена металлов в организме, а также планировании и проведении профилактических мероприятий.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Минобрнауки России, государственное задание ЯргУ, работа № FENZ-2023-0004.

ЛИТЕРАТУРА

- Агаджанян Н.А., Скальный А.В., Детков В.Ю. Элементный портрет человека: заболеваемость, демография и проблема управления здоровьем нации. Экология человека. 2013; 11: 3–12.
- Афтанас Л.И. и др. Элементный статус населения Центрального федерального округа. Под ред. А.В. Скального. М. Ф. Киселева. СПб: Медкнига "ЭЛБИ-СПб", 2011; 430 с.
- Веб-ресурс: Официальный портал города Ярославля. Промышленность. <https://city-yaroslavl.ru/business/investments/ekonomicheskij-potentsial/promyshlennost/> (доступ 15 ноября 2022 г.).
- Веб-ресурс: Природа России. Национальный портал. Вологодская область. http://www.priroda.ru/regions/air/detail.php?SECTION_ID=&FO_ID=429&ID=5857 (доступ 15 ноября 2022 г.).
- Веб-ресурс: Природа России. Национальный портал. Ярославская область. http://www.priroda.ru/regions/air/detail.php?SECTION_ID=&FO_ID=429&ID=5857 (доступ 15 ноября 2022 г.).
- Виноградова М.Г., Артемьева Е.А. Некоторые экологические проблемы Тверской области и здоровье населения. Успехи современного естествознания. 2008; 10: 66–67.
- Красиков С.И., Тиньков А.Н., Тиньков А.А., Захарова О.В., Шаранова Н.В., Боев В.М. Зависимость между содержанием металлов и интенсивностью окислительного стресса в организме. Гигиена и санитария. 2010; 6: 46–49.
- Мазалецкая А.Л., Скальный А.А., Серебрянский Е.П., Грабеклис А.Р., Зайцева Ю.В., Флерова Е.А., Тиньков А.А. Особенности элементного статуса взрослого населения города Ярославля. Микроэлементы в медицине. 2022; 23(4): 27–36.
- Мейсурова А.Ф. Анализ содержания металлов в пробах воды на гидрологических объектах г. Твери. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Биология и экология. 2015; 3: 182–192.
- Мейсурова А.Ф. Техногенное загрязнение почв тяжелыми металлами в г. Твери. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Биология и экология. 2017; 2: 324–342.

Мейсурова А.Ф., Лопина А.В. АЭС-ИСП-анализ содержания элементов в водах бассейна Верхней Волги в пределах трех субъектов РФ (Тверская, Московская и Ярославская области). Вестник Тверского государственного университета. Серия: Биология и экология. 2018; 4: 226–241.

Паюта А.А., Флерова Е.А., Зайцева Ю.В. Содержание тяжелых металлов в мышечной ткани судака *Sander lucioperca* в разных плесах Рыбинского водохранилища. Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. 2022; 4: 135–142.

Самылина В.Г. Анализ состояния и охраны атмосферного воздуха на территории Вологодской области. Инновационная экономика: перспективы развития и совершенствования, 2016; 3(13): 32–52.

Скальный А.В. Оценка и коррекция элементного статуса населения-перспективное направление отечественного здравоохранения и экологического мониторинга. Микроэлементы в медицине. 2018; 19(1): 5–13.

Скальный А.В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО «Центр биотической медицины»). Микроэлементы в медицине. 2003; 4(1): 55–56.

Скальный А.В., Киселев М.Ф. Элементный статус населения России. Часть 4. Элементный статус населения Приволжского и Уральского федеральных округов. СПб: Медкнига «ЭЛБИ-СПб»; 2013.

Скальный В.В., Некрасов В.И., Мясников И.О. Элементный статус работников ОАО "Северсталь". Микроэлементы в медицине. 2006; 7(2): 47–52.

Тихомиров О.А., Сердитова Н.Е. Аккумуляция тяжелых металлов в донных отложениях реки Волги. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2020; 42(4): 169–178.

Унгурияну Т.Н., Новиков С.М. Результаты оценки риска здоровью населения России при воздействии химических веществ питьевой воды (обзор литературы). Гигиена и санитария. 2014; 93(1): 19–24.

Шилькрот Г.С., Кудерина Т.М., Кудинов А.В. Экология Верхней и Средней Волги: пространственный и временной аспект. Проблемы региональной экологии. 2022; 2: 43–48.

Al-Khashman O.A., Shawabkeh R.A. Metal distribution in urban soil around steel industry beside Queen Alia Airport, Jordan. Environmental geochemistry and health. 2009; 31(6): 717–726. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9250-9>.

Basha M.R., Wei W., Brydie M., Razmiafshari M., Zawia N.H. Lead-induced developmental perturbations in hippocampal Sp1 DNA-binding are prevented by zinc supplementation: in vivo evidence for Pb and Zn competition. International journal of developmental neuroscience: the official journal of the International Society for Developmental Neuroscience. 2003; 21(1): 1–12. [https://doi.org/10.1016/s0736-5748\(02\)00137-5](https://doi.org/10.1016/s0736-5748(02)00137-5).

Caruso J.A., Zhang K., Schroeck N.J., McCoy B., McElmurry S.P. Petroleum coke in the urban environment: a review of potential health effects. International journal of environmental research and public health, 2015; 12(6): 6218–6231. <https://doi.org/10.3390/ijerph120606218>.

Ceylan B., Büyüksəkerci M., Alagüney M. E., Gündüzöz M., Hocaoglu A., Güngör O.T., Yılmaz Ö.H. The Trace Element Pattern in Occupationally Lead Exposed Workers. The Turkish Journal of Occupational/Environmental Medicine and Safety. 2015; 1(2). <https://dergipark.org.tr/en/pub/turjoem/issue/27018/284026>.

Dixit S., Yadav A., Dwivedi P. D., Das M. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. Journal of Cleaner Production. 2015; 87: 39–49.

Gao J., Wang L. Ecological and human health risk assessments in the context of soil heavy metal pollution in a typical industrial area of Shanghai, China. Environmental science and pollution research international. 2018; 25(27): 27090–27105. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2705-8>.

Hasan M.M., Hosain S., Poddar P., Chowdhury A. A., Katengeza E.W., Roy U.K. Heavy metal toxicity from the leather industry in Bangladesh: a case study of human exposure in Dhaka industrial area. Environmental monitoring and assessment. 2019; 191: 1–9.

Ilechukwu I., Osuji L.C., Okoli C.P., Onyema M.O., Ndukwe G.I. Assessment of heavy metal pollution in soils and health risk consequences of human exposure within the vicinity of hot mix asphalt plants in Rivers State, Nigeria. Environmental monitoring and assessment. 2021; 193(8): 461. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09208-6>.

Jeong H., Choi J.Y., Lee J., Lim J., Ra K. Heavy metal pollution by road-deposited sediments and its contribution to total suspended solids in rainfall runoff from intensive industrial areas. Environmental Pollution. 2020; 265: 115028.

Mandal R., Kaur S. Health concerns on provisional tolerable weekly intake of aluminium in children and adults from vegetables in Mandi-Gobindgarh (India). Environmental geochemistry and health. 2020; 42(9): 2943–2962. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00534-1>.

Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. The Science of the total environment. 2004; 321(1–3): 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.08.029>.

Nriagu J.O. A history of global metal pollution. Science. 1996; 272(5259): 223–223.

Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., Nitter S., Pregger T., Pfeiffer H., Friedrich R. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. Atmospheric environment. 2007; 41(38): 8557–8566.

Paithankar J.G., Saini S., Dwivedi S., Sharma A., Chowdhuri D.K. Heavy metal associated health hazards: An interplay of oxidative stress and signal transduction. Chemosphere. 2021; 262: 128350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128350>.

Peng J. Y., Zhang S., Han Y., Bate B., Ke H., Chen Y. Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment. The Science of the total environment. 2022; 816: 151632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151632>.

Prashanth L., Kattapagari K.K., Chitturi R.T., Baddam V.R.R., Prasad L.K. A review on role of essential trace elements in health and disease. Journal of Dr. Ntr university of health sciences. 2015; 4(2): 75.

Rahman M.M., Hossain K.F.B., Banik S., Sikder M.T., Akter M., Bondad S.E.C., Rahaman M.S., Hosokawa T., Saito T., Kurasaki M. Selenium and zinc protections against metal-(loids)-induced toxicity and disease manifestations: A review. Ecotoxicology and environmental safety. 2019; 168: 146–163. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.054>.

Sha Q., Lu M., Huang Z., Yuan Z., Jia G., Xiao X., Wu Y., Zhang Z., Li C., Zhong Z., Zheng J. Anthropogenic atmospheric toxic metals emission inventory and its spatial characteristics in Guangdong province, China. *The Science of the total environment*. 2019; 670: 1146–1158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.206>.

Skalny A.V., Kaminskaya G.A., Krekeshcheva T.I., Abikenova S.K., Skalnaya M.G., Berezkina E.S., Grabeklis A.R., Tinkov A.A. The level of toxic and essential trace elements in hair of petrochemical workers involved in different technological processes. *Environmental science and pollution research international*, 2017; 24(6): 5576–5584. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8315-4>.

Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A., Serebryansky E.P., Demidov V.A., Lobanova Y.N., Grabeklis A.R., Berezkina E.S., Gryazeva I.V., Skalny A.A., Nikonorov A.A. Reference values of hair toxic trace elements content in occupationally non-exposed Russian population. *Environmental toxicology and pharmacology*. 2015a; 40(1): 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.05.004>.

Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A., Serebryansky E.P., Demidov V.A., Lobanova Y.N., Grabeklis A.R., Berezkina E.S., Gryazeva I.V., Skalny A.A., Skalnaya O.A., Zhivaev N.G., Nikonorov A.A. Hair concentration of essential trace elements in adult non-exposed Russian population. *Environmental monitoring and assessment*. 2015b; 187(11): 677. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4903-x>.

Victory W., Thomas D., Schoeps P., Vander, A.J. Lead increases urinary zinc excretion in rats. *Biological trace element research*. 1982; 4(2-3): 211 - 219. <https://doi.org/10.1007/BF02783260>

Wang J.M., Jeong C.H., Hilker N., Healy R.M., Sofowote U., Deboz J., Su Y., Munoz A., Evans G.J. Quantifying metal emissions from vehicular traffic using real world emission factors. *Environmental pollution*. 2021; 268(A): 115805. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115805>.

COMPARATIVE ANALYSIS OF TOXIC AND ESSENTIAL TRACE ELEMENT ACCUMULATION PATTERNS IN HAIR OF WOMEN FROM TVER, YAROSLAVL, AND VOLOGDA CITIES

A.A. Tinkov^{1,2*}, A.L. Mazaletskaia¹, T.V. Korobeinikova^{2,3}, A.R. Grabeklis^{2,3}, Yu.V. Zaitseva¹, E.A. Flerova¹, N.F. Kostina⁴, A.A. Stepanov⁴

¹ P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya str. 14, Yaroslavl, 150003, Russia

² Peoples Friendship University of Russia, Mikluho-Maklaya str. 6, Moscow, 117198, Russia

³ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University), Trubetskaya str. 8/2, Moscow, 119991, Russia

⁴ ANO "Center for Biotic Medicine", Zemlyanoy Val str., d. 46, Moscow, 105064, Russia

ABSTRACT. The objective of the present study was to assess the patterns of essential and toxic trace element accumulation in hair of employable-aged women from, Tver, Yaroslavl, and Vologda cities.

Materials and methods. A total of 411 occupationally unexposed women aged 18–60 years old were living in Tver ($n = 150$), Yaroslavl ($n = 108$), and Vologda ($n = 153$) were examined. Assessment of trace element content in hair was performed using inductively-coupled plasma mass-spectrometry.

Results. The obtained data demonstrate that women living in Tver are characterized by overaccumulation of arsenic, cadmium, and a trend to higher levels of mercury in hair. The examinees from Yaroslavl had high hair aluminum content and a trend to overaccumulation of tin in hair. At the same time, overaccumulation of toxic metals including aluminum, arsenic, cadmium, and lead, was observed in hair of women from Vologda. Among essential trace elements, the highest levels of iron, vanadium, and chromium were observed in subjects from Tver. Hair iron content in examinees from Yaroslavl also frequently exceeded the upper reference level. In contrast, women living in Yaroslavl and Vologda were characterized by low hair iron and copper content, being lower than the reference values for these elements. In subjects from Vologda characterized by high intensity of lead accumulation, hair zinc content inversely correlated with lead levels.

Conclusions. Women living in Tver, Yaroslavl, and Vologda are characterized by distinct patterns of toxic metal overaccumulation in parallel with increased risk of deficiency of copper and zinc. The latter may be mediated by excessive lead exposure. The observed differences in heavy metal accumulation may be associated with the functioning of various industries being anthropogenic sources of metal emissions, and therefore may contribute to development of environmental diseases.

KEYWORDS: metals; pollution; lead; biomonitoring; environmental diseases.

REFERENCES

- Agadzhanjan N.A., Skal'nyj A.V., Detkov V.Ju. Jelementnyj portret cheloveka: zaboлеваemost', demografija i problema upravlenija zdorov'em nacii. *Jekologija cheloveka*. 2013; 11: 3–12.
- Aftanas L.I. i dr. Jelementnyj status naselenija Central'nogo federal'nogo okruga. Pod red. A.V. Skal'nogo. M. F. Kiseleva. SPb: Medkniga "JeLBI-SPb", 2011; 430 s.
- Veb-resurs: Oficial'nyj portal goroda Jaroslavlja. *Promyshlennost'*. <https://city-yaroslavl.ru/business/investments/ekonomicheskij-potencial/promyshlennost/> (dostup 15 nojabrja 2022 g.).
- Veb-resurs: Priroda Rossii. Nacional'nyj portal. Vologodskaja oblast'. http://www.priroda.ru/regi-ons/air/detail.php?SECTION_ID=&FO_ID=429&ID=5857 (dostup 15 nojabrja 2022 g.).
- Veb-resurs: Priroda Rossii. Nacional'nyj portal. Jaroslavskaja oblast'. http://www.priroda.ru/re-gions/air/detail.php?SECTION_ID=&FO_ID=429&ID=5857 (dostup 15 nojabrja 2022 g.).
- Vinogradova M.G., Artem'eva E.A. Nekotorye jekologicheskie problemy Tverskoj oblasti i zdorov'e naselenija. *Uspehi sovremennogo estestvoznaniya*. 2008; 10: 66–67.
- Krasikov S.I., Tin'kov A.N., Tin'kov A.A., Zaharova O.V., Sharapova N.V., Boev V.M. Zavisimost' mezhdru sodержaniem metallov i intensivnost'ju okislitel'nogo stressa v organizme. *Gigiena i sanitarija*. 2010; 6: 46–49.
- Mazoleckaja A.L., Skal'nyj A.A., Serebrjanskij E.P., Grabeklis A.R., Zajceva Ju.V., Flerova E.A., Tin'kov A.A. Osobennosti jelementnogo statusa vzroslogo naselenija goroda Jaroslavlja. *Mikrojelementy v medicine*. 2022; 23(4): 27–36.
- Mejsurova A.F. Analiz sodержanija metallov v probah vody na gidrologicheskikh ob#ektah g. Tveri. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*. Serija: *Biologija i jekologija*. 2015; 3: 182–192.
- Mejsurova A.F. Tehnogennoe zagrjaznenie pochv tjazhelymi metallami v g. Tveri. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*. Serija: *Biologija i jekologija*. 2017; 2: 324–342.
- Mejsurova A.F., Lopina A.V. AJeS-ISP-analiz sodержanija jelementov v vodah bassejna Verhnej Volgi v predelah treh sub#ektov RF (Tverskaja, Moskovskaja i Jaroslavskaja oblasti). *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*. Serija: *Biologija i jekologija*. 2018; 4: 226–241.
- Pajuta A.A., Flerova E.A., Zajceva Ju.V. Soderzhanie tjazhelyh metallov v myshechnoj tkani sudaka Sander lucioperca v raznyh plesah Rybinskogo vodohranilishha. *Vestnik Astrahanskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta*. Serija: *Rybnoe hozjajstvo*. 2022; 4: 135–142.
- Samylna V.G. Analiz sostojanija i ohrany atmosfernogo vozduha na territorii Vologodskoj oblasti. *Innovacionnaja jekonomika: perspektivy razvitija i sovershenstvovanija*, 2016; 3(13): 32–52.
- Skal'nyj A.V. Ocenka i korekcija jelementnogo statusa naselenija-perspektivnoe napravlenie otechestvennogo zdavoohranenija i jekologicheskogo monitoringa. *Mikrojelementy v medicine*. 2018; 19(1): 5–13.
- Skal'nyj A.V. Referentnye znachenija koncentracii himicheskikh jelementov v volosah, poluchennye metodom ISP-AJeS (ANO «Centr bioticheskoy mediciny»). *Mikrojelementy v medicine*. 2003; 4(1): 55–56.
- Skal'nyj A.V., Kiselev M.F. Jelementnyj status naselenija Rossii. Chast' 4. Jelementnyj status naselenija Privolzhskogo i Ural'skogo federal'nyh okrugov. SPb: Medkniga «JeLBI-SPb»; 2013.
- Skal'nyj V.V., Nekrasov V.I., Mjasnikov I.O. Jelementnyj status rabotnikov OAO " Severstal". *Mikrojelementy v medicine*. 2006; 7(2): 47–52.
- Tihomirov O.A., Serditova N.E. Akkumuljacija tjazhelyh metallov v donnyh otlozhenijah reki Volgi. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta*. Serija: *Himija*. 2020; 42(4): 169–178.
- Ungurjanu T.N., Novikov S.M. Rezul'taty ocenki riska zdorov'ju naselenija Rossii pri vozdejstvii himicheskikh veshhestv pit'evoj vody (obzor literatury). *Gigiena i sanitarija*. 2014; 93(1): 19–24.
- Shil'krot G.S., Kuderina T.M., Kudikov A.V. Jekologija Verhnej i Srednej Volgi: prostranstvennyj i vremennoj aspekt. *Problemy regional'noj jekologii*. 2022; 2: 43–48.
- Al-Khashman O.A., Shawabkeh R.A. Metal distribution in urban soil around steel industry beside Queen Alia Airport, Jordan. *Environmental geochemistry and health*. 2009; 31(6): 717–726. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9250-9>.
- Basha M.R., Wei W., Brydie M., Razmiafshari M., Zawia N.H. Lead-induced developmental perturbations in hippocampal Sp1 DNA-binding are prevented by zinc supplementation: in vivo evidence for Pb and Zn competition. *International journal of developmental neuroscience: the official journal of the International Society for Developmental Neuroscience*. 2003; 21(1): 1–12. [https://doi.org/10.1016/s0736-5748\(02\)00137-5](https://doi.org/10.1016/s0736-5748(02)00137-5).
- Caruso J.A., Zhang K., Schroeck N.J., McCoy B., McElmurry S.P. Petroleum coke in the urban environment: a review of potential health effects. *International journal of environmental research and public health*, 2015; 12(6): 6218–6231. <https://doi.org/10.3390/ijerph120606218>.
- Ceylan B., Büyüksəkercı M., Alagüney M. E., Gündüzöz M., Hocoğlu A., Güngör O.T., Yılmaz Ö.H. The Trace Element Pattern in Occupationally Lead Exposed Workers. *The Turkish Journal of Occupational/Environmental Medicine and Safety*. 2015; 1(2). <https://dergipark.org.tr/en/pub/turjoem/issue/27018/284026>.
- Dixit S., Yadav A., Dwivedi P. D., Das M. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2015; 87: 39–49.
- Gao J., Wang L. Ecological and human health risk assessments in the context of soil heavy metal pollution in a typical industrial area of Shanghai, China. *Environmental science and pollution research international*. 2018; 25(27): 27090–27105. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2705-8>.
- Hasan M.M., Hosain S., Poddar P., Chowdhury A. A., Katengeza E.W., Roy U.K. Heavy metal toxicity from the leather industry in Bangladesh: a case study of human exposure in Dhaka industrial area. *Environmental monitoring and assessment*. 2019; 191: 1–9.

Pechukwu I., Osuji L.C., Okoli C.P., Onyema M.O., Ndukwu G.I. Assessment of heavy metal pollution in soils and health risk consequences of human exposure within the vicinity of hot mix asphalt plants in Rivers State, Nigeria. *Environmental monitoring and assessment*. 2021; 193(8): 461. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09208-6>.

Jeong H., Choi J.Y., Lee J., Lim J., Ra K. Heavy metal pollution by road-deposited sediments and its contribution to total suspended solids in rainfall runoff from intensive industrial areas. *Environmental Pollution*. 2020; 265: 115028.

Mandal R., Kaur S. Health concerns on provisional tolerable weekly intake of aluminium in children and adults from vegetables in Mandi-Gobindgarh (India). *Environmental geochemistry and health*. 2020; 42(9): 2943–2962. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00534-1>.

Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J.L. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *The Science of the total environment*. 2004; 321(1–3): 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.08.029>.

Nriagu J.O. A history of global metal pollution. *Science*. 1996; 272(5259): 223–223.

Pacyna E.G., Pacyna J.M., Fudala J., Strzelecka-Jastrzab E., Hlawiczka S., Panasiuk D., Nitter S., Pregger T., Pfeiffer H., Friedrich R. Current and future emissions of selected heavy metals to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric environment*. 2007; 41(38): 8557–8566.

Paithankar J.G., Saini S., Dwivedi S., Sharma A., Chowdhuri D.K. Heavy metal associated health hazards: An interplay of oxidative stress and signal transduction. *Chemosphere*. 2021; 262: 128350. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128350>.

Peng J. Y., Zhang S., Han Y., Bate B., Ke H., Chen Y. Soil heavy metal pollution of industrial legacies in China and health risk assessment. *The Science of the total environment*. 2022; 816: 151632. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151632>.

Prashanth L., Kattapagari K.K., Chitturi R.T., Baddam V.R.R., Prasad L.K. A review on role of essential trace elements in health and disease. *Journal of Dr. Ntr university of health sciences*. 2015; 4(2): 75.

Rahman M.M., Hossain K.F.B., Banik S., Sikder M.T., Akter M., Bondad S.E.C., Rahaman M.S., Hosokawa T., Saito T., Kurasaki M. Selenium and zinc protections against metal-(loids)-induced toxicity and disease manifestations: A review. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2019; 168: 146–163. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.054>.

Sha Q., Lu M., Huang Z., Yuan Z., Jia G., Xiao X., Wu Y., Zhang Z., Li C., Zhong Z., Zheng J. Anthropogenic atmospheric toxic metals emission inventory and its spatial characteristics in Guangdong province, China. *The Science of the total environment*. 2019; 670: 1146–1158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.206>.

Skalny A.V., Kaminskaya G.A., Krekesheva T.I., Abikenova S.K., Skalnaya M.G., Berezkina E.S., Grabeklis A.R., Tinkov A.A. The level of toxic and essential trace elements in hair of petrochemical workers involved in different technological processes. *Environmental science and pollution research international*, 2017; 24(6): 5576–5584. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8315-4>.

Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A., Serebryansky E.P., Demidov V.A., Lobanova Y.N., Grabeklis A.R., Berezkina E.S., Gryazeva I.V., Skalny A.A., Nikonorov A.A. Reference values of hair toxic trace elements content in occupationally non-exposed Russian population. *Environmental toxicology and pharmacology*. 2015a; 40(1): 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.05.004>.

Skalny A.V., Skalnaya M.G., Tinkov A.A., Serebryansky E.P., Demidov V.A., Lobanova Y.N., Grabeklis A.R., Berezkina E.S., Gryazeva I.V., Skalny A.A., Skalnaya O.A., Zhivaev N.G., Nikonorov A.A. Hair concentration of essential trace elements in adult non-exposed Russian population. *Environmental monitoring and assessment*. 2015b; 187(11): 677. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4903-x>.

Victory W., Thomas D., Schoeps P., Vander, A.J. Lead increases urinary zinc excretion in rats. *Biological trace element research*. 1982; 4(2-3): 211 - 219. <https://doi.org/10.1007/BF02783260>

Wang J.M., Jeong C.H., Hilker N., Healy R.M., Sofowote U., Debosz J., Su Y., Munoz A., Evans G.J. Quantifying metal emissions from vehicular traffic using real world emission factors. *Environmental pollution*. 2021; 268(A): 115805. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115805>.