

Ю. А. Тунакова, Р. А. Шагидуллина, С. В. Новикова,
В. С. Валиев

НОРМИРОВАНИЕ ПРИОРИТЕТНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ НА ПРИМЕРЕ СТРОНЦИЯ

Ключевые слова: аппроксимации зависимости, нормирование, приоритетные загрязняющие вещества, зона действия полимерных производств.

Проведена оценка адекватности различных видов аппроксимаций зависимости «металл в объекте окружающей среды - металл в биосредах (волосы)» с целью выбора модели для расчета альтернативного ПДК нормативного содержания приоритетных загрязняющих веществ в объектах окружающей среды в зонах действия полимерных производств. Апробация предлагаемого подхода для нормирования осуществлена в отношении стронция, показаны пути поступления стронция в организм, накопления и выведения. Различными методами показана зависимость содержания стронция в биосредах (волосы) в зависимости от содержания в питьевой воде. Определено региональное нормативное содержание стронция в потребляемой питьевой воде, которое в 24, 3 раза меньше, чем значение ПДК.

Key words: approximations of dependence, normalization, priority polluting substances, an operative range of polymeric manufactures.

The estimation of adequacy of various approximations of dependence metal in object of an environment metal in bioenvironments (hair) is lead with the purpose of a choice of model for calculation of alternative maximum concentration limit of the normative contents of priority polluting substances in objects of an environment in operative ranges of polymeric manufactures. Approbation of the offered approach for normalization is carried out concerning strontium, ways of receipt of strontium to an organism, accumulation and deducing are shown. Various methods show dependence of the contents of strontium in bioenvironments (hair) depending on the contents in potable water. The regional normative contents of strontium in consumed potable water, which in 24, 3 times smaller, than value of maximum concentration limit is determined.

Введение

Согласно методологии нормирования, обоснованной нами в предыдущих публикациях, проведена оценка степени аппроксимации различными моделями выявленных зависимостей содержания металлов в различных средах от их содержания в биосредах (волосы) с поиском наиболее адекватных. Данные зависимости являлись основой расчета региональных нормативных содержаний металлов в объектах окружающей среды, лишенных недостатков существующих ПДК. Из исследуемого спектра металлов в первую очередь нами определялось нормативное содержания стронция в питьевой воде по содержанию в волосах. Как нами рассматривалось ранее [1], изменчивость содержания металлов в исследуемых пробах питьевой воды определяется в первую очередь принадлежностью к источнику водоснабжения (поверхностный или подземный). Статистический анализ полученных результатов по анализу питьевых вод в конечной точке потребления показал наличие достоверных различий между содержанием в волжской и артезианской водопроводной воде только двух металлов - железа и стронция. В волжской воде отмечаются достоверно более высокие концентрации железа, а в артезианских водах Дербышкинского и Азинского водозаборов - стронция.

Экспериментальная часть

Для оценки степени депонирования стронция в волосах рассмотрим особенности поступления, абсорбции и экскреции стронция в организме человека. Стронций, довольно распространенный в природе элемент, является типичным остеотропным микроэлементом (МЭ) благодаря сходности физико-

химических свойств с кальцием. Стронций содержится во всех органах и тканях. С водой и пищей поступает в среднем 1,9 мг стронция в сутки. Стронций, поступающий с пищей, относительно плохо усваивается организмом (около 5-10 %). В основном богаты стронцием растительные продукты, а также кости и хрящи. Стронций относится к МЭ, для которых наиболее характерен водный путь поступления в организм [2]. Абсорбция стронция происходит в основной, 12-перстной и подвздошной кишке. Абсорбированный в организме стронций затем выводится, в основном с мочой, в меньшей степени с желчью. В фекалиях находится не абсорбированный стронций. В организме взрослого человека массой 70 кг находится около 320 мг стронция, причем его основное количество (до 99%) депонировано в костях. Относительно высокие концентрации стронция в лимфатических узлах ($0,30 \pm 0,08$ мкг/г), легких ($0,20 \pm 0,02$), яичниках ($0,14 \pm 0,06$), печени и почках ($0,1 \pm 0,03$). В цельной крови обнаружено около 0,03 мг/л стронция. Соединения стронция ядовиты незначительно. Так, из пищи, получаемой в сутки человеком, усваивается в среднем 22-23%, остальное количество элиминируется через кишечник (60%) и с мочой (17,5%). Выделение стронция происходит по всей длине кишечника. Особенно большое количество стронция секретируется печенью в составе желчи в полость двенадцатиперстной кишки. Взрослые люди выделяют с мочой 0,24-0,44, дети 0,05-0,29 мкг/сутки. С калом выделяется 0,59-2,97 мкг, с потом - около 0,02 мкг, с волосами - менее 0,02 мкг/сутки [3,4]. При повышенном содержании стронция в организме возникает «Уровская бо-

лезнь», вследствие вытеснения ионов кальция ионами стронция из костной ткани [5]. Таким образом, разработка региональных нормативов содержания стронция в потребляемой питьевой воде с учетом доминирующего поступления в организм по водному пути и склонности к замещению кальция в организме имеет большое практическое значение.

Для определения нормативного содержания стронция в питьевой воде нами строились зависимости «Металл в воде (x)- металл в волосах (y)» различными способами с оценкой адекватности.

При линейной аппроксимации с уровнем доверия – 95% получена функция вида: $y = 2,67 + 35,55x$. Ввиду однозначности зависимости ее графическое представление не целесообразно.

При кубической аппроксимации получена функция вида: $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$

Параметры функции: A=5,32122; B=6,70284; C=177,19208; D=-176,53256. Графическая зависимость показана на рис. 1.

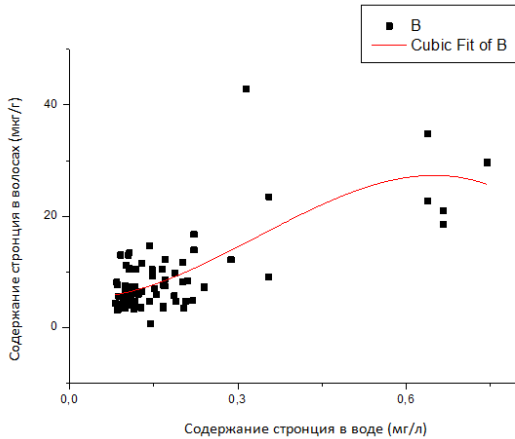


Рис. 1 - Кубическая аппроксимация зависимости содержание стронция в волосах от содержания в питьевой воде

При аппроксимации полиномом четвертой степени получена функция вида: $y = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4$

Параметры функции: A₀=21,6684; A₁=-288,84764; A₂=1668,81087; A₃=-3043,23276; A₄=1800,00527.

Графическая зависимость показана на рис. 2.

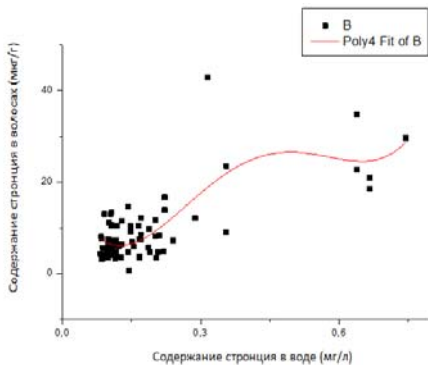


Рис. 2 - Аппроксимация полиномом четвертой степени зависимости содержание стронция в волосах от содержания в питьевой воде

При логистической аппроксимации получена функция вида:

$$y = \frac{a}{(1 + b \cdot e^{-kx})}$$

Параметры функции: a=27,65842; b=8,06464; k=7,72874

Графическая зависимость показана на рис. 3.

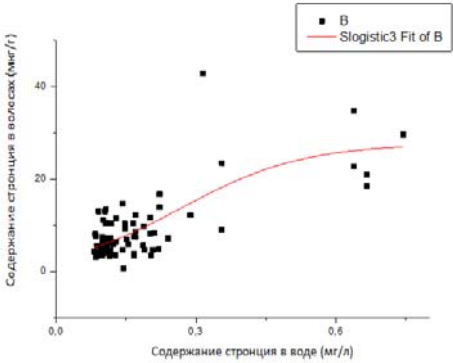


Рис. 3 - Логистическая аппроксимация зависимости содержание стронция в волосах от содержания в питьевой воде

При сигмоидальной аппроксимации получена

функция вида: $y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{dx}}}$

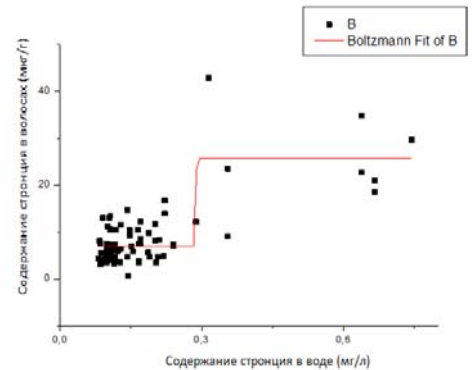


Рис. 4 - Сигмоидальная аппроксимация зависимости содержание стронция в волосах от содержания в питьевой воде

Параметры функции: A₁=7,04766; A₂=25,74778; x₀=0,28842; dx=4,30662E-4.

Сводные результаты аппроксимации сведены в табл. 1.

Таблица 1 -Результаты аппроксимации

Аппроксимация	Корреляция	Средняя ошибка мкг/г	Максимальная ошибка мкг/г	Минимальная ошибка мкг/г
Линейная	0,747	3,01	28,99	0,09
Кубическая	0,754	3,09	27,53	0,02
Полиномом четвертой степени	0,778	2,99	23,99	0,02
Логистическая	0,758	3,08	26,59	0,02
Сигмоидальная	0,81	2,76	17,05	0,03

В результате анализа полученных результатов аппроксимации зависимости содержания стронция в волосах детей от его содержания в водопроводной питьевой воде можно заключить, что линейная и нелинейные аппроксимации кубическим полиномом и логистической функцией демонстрируют практически одинаковые результаты по точности и уровню корреляции регрессионной модели с экспериментальными данными (средняя ошибка порядка 51% и корреляция порядка 0,75).

Полином четвертой степени, как регрессионная модель, продемонстрировал лучшие результаты: средняя ошибка снизилась примерно на два процента, а корреляция увеличилась до 0,77. Однако наиболее адекватной регрессионной моделью следует признать аппроксимацию сигмоидальной функцией, так как данная модель обеспечивает максимальную корреляцию – 0,81.

Данный результат может быть объяснен тем, что реальная экспериментальная зависимость, вероятно, представляет из себя зависимость типа «скачок с насыщением», которую сигмоида отражает наиболее точно. Также параметры модели могут быть использованы для прогнозов: при превышении порогового значения содержания стронция в водопроводной воде в 0,28842 мг/л (параметр x_0) следует ожидать резкого скачкообразного повышения уровня стронция в волосах детей (в три и более раз). Сигмоидальная функция имеет вид:

$$Sr_{\text{волос}} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{(Sr_{\text{вода}} - x_0)}{dx}}}$$

где $A_1=7,04766$; $A_2=25,74778$; $x_0=0,28842$; $dx=4,30662E-4$.

Следует отметить, что если подставить в формулу значение 0,28842, то мы получим содержание стронция в волосах, равное 16,3 мкг/г. Данное значение очень близко к региональному нормативу содержания стронция в волосах детей, разработанному сотрудниками кафедры педиатрии КГМА [3],

имеющему значение 14 мкг/г. На участке скачка сигмоида очень чувствительна и округление концентрации стронция в воде всего до 0,288 дает снижение расчетной величины стронция в волосах сразу до уровня 12,2 мкг/г, что подтверждает адекватность рассматриваемой модели региональному нормативу.

Величине 14 мкг/г стронция в волосах соответствует концентрация 0,2882 мг/л стронция в питьевой воде, что является не принципиальным, при массовых оценках качества воды, поэтому в качестве порогового значения концентрации стронция в воде мы предлагаем использовать округленную величину 0,288 мг/л. Около 12% наблюдений превышают это значение. ПДК стронция в питьевой воде составляет 7 мг/л. Следует отметить, что определенное нами альтернативное ПДК нормативное содержания стронция в питьевой воде меньше регламентированного в 24,3 раза.

Литература

1. Тунакова Ю.А. Иванов Д.В., Файзуллина, Р.А. Валиев В.С. Безопасность жизнедеятельности. Москва, 5, С. 14-16. (2003).
2. Matloob M.H. East Mediterr Health J. Jan-Mar; 9 (1-2):28-36 (2003).
3. Ноздрихина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука. – 1977. – 184 с.
4. А.П.Авцын, А.А.Жаворонков, М.А.Риш, Л.С.Строчкова Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология АМН СССР. Медицина, Москва, 1991. 496 с.
5. Сусликов В.Л. Геохимическая экология болезней в 4 т. /Т.2.: Атомовиты. Гелиос АРВ, Москва 2000. 672 с.
6. Шандала Н.К. Гигиена и санитария, Москва, 10, С.51-54 (1993).
7. Москалев Ю.П. Минеральный обмен. Медицина, Москва, 1985. 288 с.
8. С.В. Мальцев, В.С. Валиев, Г.Г. Зигангареева, Материалы и тезисы докладов 1-го Международного симпозиума «Современные проблемы геохимической экологии болезней». Чебоксары, с. 71 (2001).

© Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, juliaprof@mail.ru; Р. А. Шагидуллина – канд. хим. наук, нач. отдела нормирования воздействия на окружающую среду Мин-ва экологии и природных ресурсов РТ, juliaprof@mail.ru; С. В. Новикова – канд. техн. наук, доц. каф. прикладной математики и информатики КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ, sweta 72 @ bk.ru; В. С. Валиев - науч. сотр. лаб. биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ.