

**Ю. А. Тунакова, Р. А. Шагидуллина, С. В. Новикова,
В. С. Валиев**
**НОРМИРОВАНИЕ ПРИОРИТЕТНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ
ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ НА ПРИМЕРЕ МЕДИ**

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

Проведена оценка адекватности различных 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 меди, показаны пути поступления меди в организм, накопления и выведения. Различными методами показана зависимость содержания меди в биосредах (волосы) в зависимости от содержания в снежном покрове. Определено региональное нормативное содержание меди в снежном покрове, который отражает аэрогенное поступление металлов.

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 copper, ways of receipt of copper to an organism, accumulation and removing are shown. Various methods show dependence of the contents of copper in bioenvironments (hair) depending on the contents in a snow cover. The regional normative contents of copper in a snow cover which reflects aerogenic receipt of metals is determined.

Введение

В предыдущих публикациях [1], нами проведена оценка степени аппроксимации различными моделями выявленных зависимостей содержания металлов во внутренней среде организма (волосы) от их содержания в объектах окружающей среды 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 нами рассчитывалось нормативное содержание меди в снежном покрове, определяемое по содержанию меди в волосах. Снежный покров использовался в качестве объекта исследования ввиду ограниченности данных систематических наблюдений за содержанием металлов в приземном слое атмосферного воздуха. При недостаточности исходной информации для расчетов по математическим моделям, определение содержания загрязняющих веществ целесообразно проводить по анализам проб снежного покрова [2,3].

Снег, обладая высокой сорбционной способностью, захватывает во время снегопада существенную часть продуктов антропогенной деятельности из атмосферы и откладывает их на поверхности. В снежном покрове аккумулируется также пыль, оседающая в периоды между снегопадами. Состав снега (концентрация атмосферных примесей) служит косвенным показателем загрязнения приземных слоев атмосферы, дает информацию о пространственном распределении химических элементов и интенсивности воздействия источников выбросов за определенный период - период одного снегопада

или за весь период лежания снега [4,6].

По геохимическому составу снега можно определить весь набор основных и сопутствующих техногенных элементов, поступающих на территорию города. Показано [2-5], что снег может служить эффективным индикатором атмосферного загрязнения металлами, сульфатами, нитратами, аммонием, и рядом других веществ, включая газообразные.

Мониторинговые исследования содержания металлов в снежном покрове достаточно подробно и точно дифференцируют исследуемую территорию по уровням опасности, а также позволяют интерпретировать полученные данные и в максимально точных пределах выявить изменения, выходящие за границы, принятые как допустимые [6,7].

Для оценки степени накопления меди в волосах рассмотрим особенности поступления, абсорбции и экскреции меди в организме человека. Медь блокирует всасывание цинка из содержимого кишечника [8]. Помимо этого медь участвует в процессах тканевого дыхания и кроветворения. При дефиците меди в организме уменьшается абсорбция железа, увеличивается скорость обмена железа плазмы и внедрения его в эритроциты, развивается микроцитарная анемия, гипохромия, гипоферремия, уменьшается продолжительность жизни эритроцитов [9]. Медь участвует не только в кроветворении, но и необходима также для нормального течения многих физиологических процессов – пигментации, остеогенеза, формирования миелина, репродуктивной функции [10]. С пищей человек ежедневно получает 2-5 мг меди, из которого усваивается не менее 30%. Лучше всего организмом усваивается двухвалентная медь. Считается, что оптимальная

интенсивность поступления меди в организм составляет 2-3 мг/сутки. Дефицит меди в организме может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/сутки и менее), а порог токсичности для человека равен 200 мг/сутки.

Медь способна проникать во все клетки, ткани и органы. Максимальная концентрация меди отмечена в печени, почках, мозге, крови, однако медь можно обнаружить и в других органах и тканях. Остальное количество меди проходит желудочно-кишечный тракт, превращаясь в толстом кишечнике в недоступную для организма сернистую медь [11].

Основные процессы всасывания меди происходят в желудке и тонкой кишке, слизистая оболочка которой содержит металлотионеин, образующий комплексные соединения с медью [12]. Доступность меди из пищеварительного тракта определяется, в первую очередь, характером лигандов, связывающих этот элемент [13]. В качестве последних могут фигурировать шавелевая и фумаровая кислоты, комплексы которых с медью всасываются на 20% быстрее, чем сульфат меди, а также комплексы этого элемента с аминокислотами, особенно с лейцином. Из 2-5 мг меди, получаемой с пищей взрослым человеком за сутки [14], 0,6-1,6 мг (32%) всасывается, 0,5-1,3 мг выделяется с желчью (около 80%), 0,1-0,3 мг секретируется в кишечник из крови (около 16%) и только 0,01- 0,06 мг (4%) выводится с мочой [10].

При совместном поступлении металлов изменение токсикокинетики одного металла может сопровождаться повышенным всасыванием или усиленной элиминацией из организма второго. Изменение содержания того или иного элемента в биосредах отражается на токсическом эффекте их комбинированного действия. Дефицит меди и некоторых других эссенциальных микроэлементов нередко способствует интенсивному депонированию токсичных металлов в организме [12,14]. Поэтому определение регионального нормативного содержания меди в объектах окружающей среды является необходимым этапом для достижения микроэлементного баланса в организме жителей исследуемой территории, в нашем исследовании - территории г.Казани.

Экспериментальная часть

Для определения нормативного содержания меди с снежным покрове нами строились зависимости «Медь в снеге (x)- медь в волосах (y)» различными способами с оценкой адекватности.

При линейной аппроксимации с уровнем доверия – 95% получена функция вида: $y = A + Bx$

Параметры функции: $A=7,00524$; $B=99,18377$. Ввиду однозначности зависимости ее графическое представление не целесообразно.

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

Параметры функции: $A=2,05509$; $B=468,40313$; $C=-5707,63213$; $D=23611,384$. Графическая зависимость показана на рис. 1.

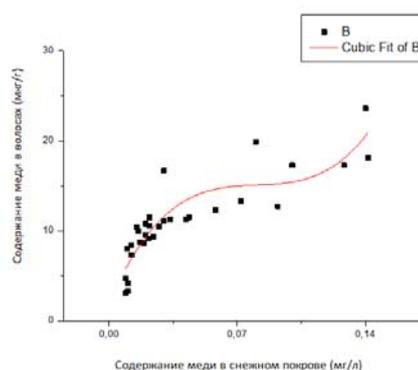


Рис. 1 - Кубическая аппроксимация зависимости содержание меди в волосах от содержания в снежном покрове

При аппроксимации полиномом пятой степени получена функция вида:

$$y = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5$$

Параметры функции: $A_0=-5,40914$; $A_11506,24007$; $A_2=-49693,40773$; $A_3=-769152,5119$; $A_4=-5,42058E6$; $A_5=1,41452E7$.

Графическая зависимость показана на рис. 2.

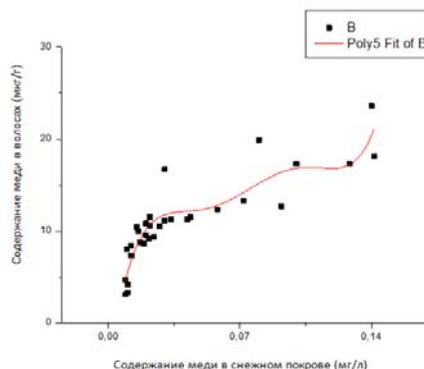


Рис. 2 - Аппроксимация полиномом пятой степени зависимости содержание меди в волосах от содержания в снежном покрове

При аппроксимации сигмоидальной функцией Больцмана получена функция вида:

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

Параметры функции: $A_1=-14617,6281$; $A_2=20,80114$; $x_0=-0,42659$; $dx=0,06287$.

Графическая зависимость показана на рис. 3.

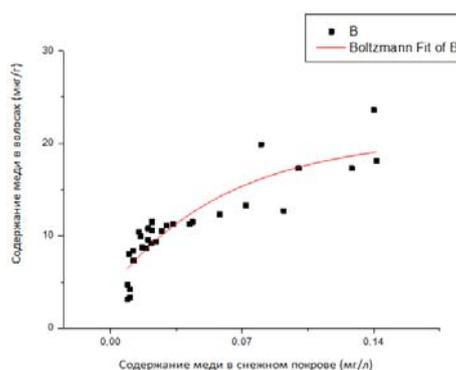


Рис. 3 - Аппроксимация сигмоидальной функцией Больцмана зависимости содержание меди в волосах от содержания в снежном покрове

При аппроксимации функцией Нелдера получена

$$\text{функция вида: } y = \frac{x + a}{b_0 + b_1(x + a) + b_2(x + a)^2}$$

Графическая зависимость показана на рис. 4.

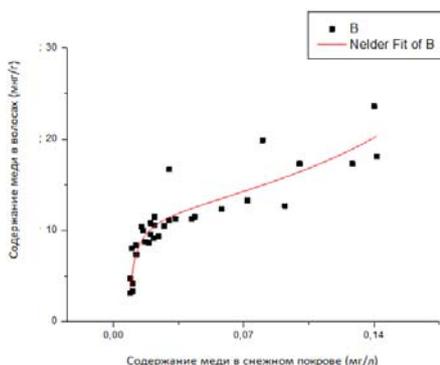


Рис. 4 - Аппроксимация функцией Нелдера зависимости содержание меди в волосах от содержания в снежном покрове

Параметры функции: $a = -0,00773$; $b_0 = 2,34943E-4$; $b_1 = 0,08271$; $b_2 = -0,26391$.

Сводные результаты аппроксимации сведены в табл. 1.

Таблица 1 - Результаты аппроксимации

Аппроксимация	Корреляция	Ср. ошибка мкг/г	Максимальная ошибка мкг/г	Минимальная ошибка мкг/г
Линейная	0,84	1,79	6,72	0,007
Кубическая	0,89	1,76	5,09	0,24
Полиномом пятой степени	0,91	1,48	4,93	0,07
Больцмана	0,89	1,76	6,16	0,03
Нелдера	0,91	1,51	5,26	0,12

На основании проведенных экспериментов по поиску наиболее адекватной регрессионной модели зависимости «содержание меди в снежном покрове - содержание меди в волосах детей» можно утверждать, что уже простейшая линейная модель регрессии показывает достаточно высокую эффективность (уровень корреляции между экспериментальными и модельными данными составляет 0,84). Однако линейная модель не позволяет выявлять закономерности исследуемой зависимости.

Построенные полиномиальные модели демонстрируют увеличение их точности пропорционально росту степени полинома (корреляция от 0,88 для кубической аппроксимации до 0,91 для полинома пятой степени). Однако, несмотря на то, что полином пятой степени продемонстрировал и наименьшую погрешность эксперимента (в среднем 15%), «сверхточная» аппроксимирующая регрессия указывает на «переученность» модели, аналогично переобучению нейросетевых моделей. Теряются общие закономерности поведения зависимости. В этом смысле кубическая аппроксимация более эф-

фективна, так как дает наглядное представление об исследуемой зависимости как о монотонно возрастающем процессе (без насыщения).

Сигмоидальная регрессионная модель в данном случае использовалась для выявления некоего порогового уровня содержания меди в снежном покрове, после которого накопление данного металла в волосах детей становится особенно интенсивным. Однако, как следует из эксперимента, получить такую пороговую точку не удалось. Параметр модели x_0 , играющий роль координаты пороговой точки, оказался за пределами допустимых реальных значений ($x_0 = -0,42659$). Также по графику регрессии видно, что все экспериментальные точки зависимости охватываются лишь «верхней половиной» сигмоиды.

Последняя регрессионная модель, – модель Нелдера, – применялась в первую очередь для исследования основных характеристик зависимости. Только данная модель позволила выявить «двухступенчатый» характер зависимости: повышение концентрации меди в снеге до содержания около 0,035 мг/л сопровождается резким увеличением содержания меди в волосах до 10 мкг/г. При дальнейшем росте содержания меди в снеге скорость увеличения содержания меди в волосах снижается, зависимость становится практически линейной, однако уровня насыщения зависимость не достигает.

Таким образом, для исследования зависимости наибольшей эффективностью обладает модель Нелдера. Для дальнейших расчетов и прогнозов наиболее эффективна модель кубической аппроксимации.

Региональный норматив [15], предложенный для содержания меди в волосах детей-подростков составляет не более 25 мкг/г. Это значение достигается в модели при содержании Си в снежном покрове на уровне 0,154 мг/л. Около 10% всей выборки наблюдений превышают это значение. Содержание меди в снежном покрове на уровне более 0,154 мг/л мы предлагаем использовать в качестве верхнего предела экологически безопасного содержания этого металла.

Литература

1. Тунакова Ю.А. Шагидуллина Р.А., Новикова С.В., Валиев В.С. Вестник технологического университета, 16, 22, 216-218 (2013).
2. Обухов А.И. Почвоведение. 5, 65-73 (1989).
3. Раткин Н.Е. Геохимия, 2, 208-219. (2002).
4. Сает Ю.Е. Геохимия окружающей среды. Недр, Москва, 1990. 335 с.
5. Шутов В.А. Известия АН. Серия Географическая, 5, 34 – 42 (2003).
6. Planchon F.. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19, 823-830 (2004).
7. Cichala-Kamrowska K. Polish J. of Environ.Stud. 20, 4, 815-833 (2011).
8. Elipo R.M., Gosset D., Hachulla E. et al. Sem. Hop.Paris.63, 33, 2721-2728 (1987).
9. Feldman M. J Clin Gastroenterol. 20, 1-6 (1995).
10. Ноздриухина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. Наука, Москва, 1977, 184 с.

11. Нормы физиологических потребностей в пищевых веществах и энергии для различных групп населения СССР. *Вопр. Питания*, 2, 6-15 (1992).
12. Авцын А.П. и др. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология/ АМН СССР. Медицина, Москва, 1991. 496 с.
13. Luo J.Y., Gong J., Dong L. *Zhonghua Nei Ke Za Zhi* 6, 340-2, 381-2 (1991).
14. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов, Агропромиздат, Москва, 1985, 184 с.
15. Мальцев С.В., Валиев В.С., Зигангарева Г.Г., Международный симпозиум «Современные проблемы геохимической экологии болезней» (Чебоксары, сентябрь 10-13, 2001). Материалы и тезисы докладов. 2001. с. 71.

© **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.