Суперэкотоксикантами называют вещества с высокой токсичностью, необычайной устойчивостью к действию внешних, внутренних и временных факторов, выраженной способностью сохранять токсичность в окружающей среде. Кроме того, они способны накапливаться в живых организмах с эффектом практически необратимого увеличения уровней содержания и связанных с их действием токсических эффектов, а также переходить из окружающей среды в живые организмы и биоаккумулироваться в трофических цепях [1]. Металлы относятся к приоритетным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах за счет их высокой токсичности для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способности к биоаккумуляции и биомагнификации. С учетом указанных свойств ряд исследователей относят металлы к суперэкотоксикантам [2-5]. Металлы поступают в организм с водой, пищевыми продуктами, вдыхаемым воздухом. Опасность постоянного поступления металлов вызвана невозможностью их самостоятельной деструкции и элиминации из организма [6]. Нормирование приоритетных загрязняющих веществ должно осуществляться на основании параметров состояния биологических объектов, а не по уровням абиотических факторов, которые рассматриваются только как агенты воздействия на биоту. Нами разработана методология нормирования, основой которой явились уровни накопления металлов в организме человека-основного защищаемого объекта на урбанизированной территории, по отношению к региональным нормативам содержания в биосредах населения. Ранее нами строились регрессионные модели содержание металла в объекте окружающей среды - содержание металла в волосах и определялось нормативное содержание металла в объекте окружающей среды. Но таким образом не учитывались все основные пути поступления металлов в организм и, следовательно, не возможно установить нормативное поступление воздушным путем (водным путем), если с питьевой водой (вдыхаемым воздухом) также поступает определенное количество металлов в организм. Поэтому, путем построения многомерной регрессионной модели зависимости содержания конкретного металла в волосах от его содержания в объектах окружающей среды и решив обратную задачу регрессии, можно определить нормативное содержания металла для конкретной территории, учитывающее суммарное поступление металла в организм различными путями. Нами был проведен анализ количеств поступления металлов воздушным и водно-пищевым путем по материалам, изложенным в [7]. Было установлено, что для таких металлов как железо, медь и свинец характерен и воздушный и водно-пищевой пути поступления в организм с доминированием последнего. Для остальных металлов - значительно преобладает водно-пищевой путь поступления или воздушный путь поступления не оценивается. Основой построения моделей явились результаты многолетних экспериментальных исследований содержания металлов в волосах детей, питьевой воде (характеристика водного пути поступления), снежном и почвенном покровов (характеристика воздушного пути поступления, ввиду пространственно-временных ограничений систематических наблюдений за содержанием металлов в атмосферном воздухе) на территории г. Казани. Для моделирования применялись нелинейные методы множественной регрессии на основе критерия наименьших квадратов. Представлены результаты исследований для трех приоритетных металлов: свинца, железа и меди. На первом этапе исследовалось содержание свинца в организме человека (волосы) при воздушном (почва) и водном (питьевая вода) путях поступления в организм. На рис. 1 показан характер зависимости, полученный по результатам экспериментальных наблюдений. Получена линейная регрессионная модель зависимости содержания свинца в волосах от содержания свинца в почве и питьевой воде(по методу наименьших квадратов): Pb_v=2,54880+36,69371*Pb_vod+0,03691*Pb_p (1) Коэффициент множественной корреляции R=0,1406; коэффициент детерминации R2=0,01976 (около 2% объясняемой дисперсии). Приведенные коэффициенты регрессии: Pb_vod = 0,022928; Pb_p= 0,153831. Модель указывает на прямую зависимость содержания свинца в волосах от его содержания в питьевой воде, и в почве. Степень влияния изменчивости содержания свинца в почве в семь раза сильнее, чем в воде. Малые значения коэффициентов множественной корреляции и детерминации говорят о малой эффективности модели. В связи с этим возникает задача построения нелинейной множественной регрессионной модели. Рис. 1 - Поверхность рассеяния зависимости содержания свинца в волосах от его содержания в питьевой воде и почве Затем была проведена серия экспериментов по моделированию нелинейной регрессионной модели зависимости Свинец в волосах - (Свинец в питьевой воде - Свинец в почве). Рассматривались полиномиальные модели: квадратичная , кубическая модель , полиномы четвертой и пятой степени ; а также параболическая , логарифмическая и гиперболическая модели (здесь Z - содержание свинца в волосах Pb_v; X-содержание свинца в питьевой воде Pb_vod; Y - содержание свинца в почве Pb_p). Полиномиальные модели продемонстрировали близкие между собой результаты (коэффициенты множественной корреляции порядка 0,47 и коэффициенты детерминации порядка 0,22), и позволили повысить коэффициент детерминации более чем в десять раз по сравнению с линейной моделью. Причем эффективными оказались только модели, включающие в себя максимальные степени независимых переменных (кроме линейных членов). Среди рассмотренных моделей наиболее адекватной следует считать квадратичную полиномиальную модель множественной регрессии с коэффициентом детерминации 0,235. Эффективность построенных неполиномиальных моделей сравнима с эффективностью полиномиальных:максимальный коэффициент детерминации (0,236597) параболической модели не на много превосходит лучший результат для квадратичной полиномиальной модели (0,234906). Далее была проведена серия экспериментов по построению множественных регрессионных моделей с различным составом нелинейных функций: кубическо- гиперболическая модель (к-т детерминации 0,231261) квадратично-логарифмическая модель модель (к-т детерминации 0,235711) квадратично-параболическая модель модель (к-т детерминации 0,236) логарифмическо-параболическая модель (к-т детерминации 0,231) Модели, содержащие три и более различных элементарных функции в своем составе, имели значение F-статистики меньше уровня значимости, что говорит об их заведомой неэффективности. Таким образом, по результатам проведенных экспериментов нами установлено, что все нелинейные (полиномиальные, неполиномиальные и смешанные) модели показали примерно равную эффективность, однако наиболее адекватной следует считать параболическую нелинейную модель, позволившую достигнуть максимального значения коэффициента детерминации 0,236597: (2) На основании полученной наиболее адекватной модели установлены экологические нормативы содержания свинца в объектах окружающей среды. Региональный норматив содержания свинца в волосах составляет 10 мкг/г [8]. Установленное нами нормативное содержание свинца в почве составляет 27,5 мг/кг [9]. Таким образом, уравнение для определения максимального предельного уровня содержания свинца в питьевой воде принимает вид: (3) Решение данного уравнения получено численно. Для решения применялся двухэтапный алгоритм определения интервалов графическим методом и уточнения корней методом Больцано. В результате получены два действительных положительных корня: Pb_vod1= 0,0110 мг/л, Pb_vod2= 0,0200 мг/л. Таким образом, согласно модели (2), содержание свинца в питьевой водопроводной воде не должно превышать значения 0,02 мг/л при условии, что свинец также поступает в организм и воздушным путем. Далее исследовалось содержание железа в организме человека (волосы) при воздушном (снежный покров) и водном (питьевая вода) путях поступления в организм. На рис. 2 показан характер зависимости, полученный по результатам экспериментальных наблюдений. Рис. 2 - Поверхность рассеяния зависимости содержания железа в волосах от содержания в воде и снежном покрове Поверхность рассеяния визуально указывают на прямо пропорциональную зависимость содержания железа в волосах от его содержания в питьевой воде и снежном покрове. Также предварительно можно оценить характер зависимости как нелинейный. Для проверки гипотезы об отсутствии линейной связи между содержанием железа в волосах и его содержанием в питьевой воде и снеге (о нулевых значениях коэффициентов регрессии) использовалась F-статистика Фишера. Значение F-статистики = 0,65641 при уровне значимости p 0,52535, т.е. гипотеза об отсутствии линейной связи отклоняется. Нами получена линейная регрессионная модель зависимости содержания железа в волосах от содержания железа в снежном покрове и питьевой воде (по методу наименьших квадратов): Fe_v=18,9401+12,75608*Fe_vod+4,37879*Fe_s/l (3) Коэффициент множественной корреляции R=0,195; коэффициент детерминации R2=0,04 (4% объясняемой дисперсии). Приведенные коэффициенты регрессии: Fe_vod= 0,04; Fe_s/l= 0,2. Таким образом, выявлено прямое влияние содержания железа в снежном покрове на накопление железа в волосах детей. Степень влияния изменчивости содержания железа в снежном покрове сильнее, чем в питьевой воде в пять раз. Малые значения коэффициентов множественной корреляции и детерминации говорят о малой эффективности модели. В связи с этим возникает задача построения нелинейной множественной регрессионной модели. Была проведена серия экспериментов по моделированию нелинейной регрессионной модели зависимости Железо в волосах - (Железо в питьевой воде - Железо в снежном покрове). Сводные результаты приведены в табл. 1. (Z - Содержание железа в волосах (Fe_v); X - Содержание железа в питьевой воде (Fe_vod); Y - Содержание железа в снежном покрове (Fe_s/l)). Таблица 1 - Результаты моделирования для железа Модель Коэф-т детерминации Квадратичная модель Z=12,48+110,2*X+15,3*Y-688,58*X2-6,64*Y2 0,071 Кубическая модель Z=15,37+37,31*X+11,65*Y-2001,18*X3 -2,84*Y3 0,073 Полином четвертой степени Z=-60,8+3152,7*X-5,3*Y-31948,7*X2+838375,7*X4 +18,4*Y2-5,6*Y4 0,157 Полином пятой степени Z=-26+1295*X+0*Y-152968*X3+6812171*X5 +14*Y3-5*Y5 0,162 Параболическая Z=-12,531-310*X-8,685*Y+175,990* +21,004* 0,064 Логарифмическая Z=72,832-167,392*X-0,997*Y+13,4*ln(X)+ +3,1*ln(Y) 0,061 Показательная Z=1298+1384*X+18,73*Y-1279*eX-5,76*eY 0,073 Гиперболическая Z=36,96-92,36*X+2,41*Y-0,57 -0,41 0,059 Полиномиально-параболическая модель третьей степени Z=-359,94-8176*X+35,93*Y+91118*X3 -6,18*Y3+3512* -28,95* 0,148 Полиномиально-параболическая модель пятой степени Z=-242-4772*X+25*Y +2624639*X5-2*Y5 +2262* -20* 0,156 Полиномиально-логарифмическая модель Z=528-2352*X +16*Y+2294509*X5 -1*Y5+132*ln(X)-3*ln(Y) 0,154 Полиномиально-гиперболическая модель Z=166,2-1395,6*X +12,7*Y+276475,7*X4 -2,3*Y4-4,0* +0,3* 0,147 Полиномиальные модели позволили увеличить коэффициент детерминации до четырех раз по сравнению с линейной регрессионной моделью. Наиболее эффективной следует признать модель «полином пятой степени» с коэффициентом множественной корреляции 0,402374 и коэффициентом детерминации 0,161905. Также можно отметить, что все, за исключением квадратичной, полиномиальные модели оказались эффективными (имели значение F-статистики выше уровня значимости) при наличии нулевых коэффициентов в составе полинома (для кубической модели - квадратичные коэффициенты; для полинома четвертой степени - кубические; для полинома пятой степени - кубические и четвертой степени). Смешанные модели, содержащие три и более различных элементарных функции в своем составе, имели значение F-статистики меньше уровня значимости, что говорит об их заведомой неэффективности. Все нелинейные смешанные модели имеют схожие характеристики (коэффициент множественной корреляции на уровне 0,38-0,4 и коэффициент детерминации на уровне 0,14-0,16). Наиболее эффективной моделью регрессии является полиномиально-параболическая модель пятой степени с коэффициентом детерминации 0,156. Однако максимальную множественную корреляцию и, как следствие, детерминацию, обеспечивает полиномиальная модель пятой степени, которую и следует использовать для нормирования содержания железа в объектах окружающей среды. По результатам проведенных экспериментов наиболее эффективной оказалась нелинейная смешанная полиномиальная модель регрессии вида: (4) с коэффициентом детерминации 0,16. Модель можно рекомендовать к использованию в целях нормирования содержания железа в окружающей среде. Региональный норматив содержания железа в волосах составляет 55 мкг/г [8]. Полученное нами ранее нормативное содержание железа в питьевой воде составляет 0,56 мг/л [9]. Таким образом, уравнение для определения максимального предельного уровня содержания железа в снежном покрове принимает вид: (5) Уравнение решалось численно в два этапа на основе преобразования уравнения (5) к задаче минимизации квадратичной функции: определение интервалов нахождения корней графическим методом, и уточнение корней методом Больцано. В результате получен единственный корень уравнения (5): Fe_s/l= 9,357 мг/л, Следовательно, согласно модели (4), содержание железа в снежном покрове не должно превышать значения 9,357 мг/л при условии, что железо также поступает в организм с питьевой водой. Высокое значение полученного показателя можно интерпретировать как слабое влияние содержания железа в снежном покрове на его накопление в волосах. Эту же позицию иллюстрируют абсолютные значения приведенных коэффициентов регрессии для полиномиально-параболической модели: Fe_vod=3,94778; Fe_s/l=0,01735. Очевидно, что влияние поступления железа водным путем на его накопление в волосах более чем в 200 раз выше, чем влияние содержания железа в снежном покрове. Далее исследовалось содержание меди в организме человека (волосы) при воздушном (снежный покров) и водном (питьевая вода) путях поступления в организм. На рис. 1 показан характер зависимости, полученный по результатам экспериментальных наблюдений. Диаграмма и поверхность рассеяния визуально указывают на прямо пропорциональную зависимость содержания меди в волосах от ее содержания в питьевой воде и снежном покрове. Также предварительно можно оценить характер зависимости как нелинейный. Для проверки гипотезы об отсутствии линейной связи между содержанием меди в волосах и его содержанием в питьевой воде и снеге (о нулевых значениях коэффициентов регрессии) использовалась F-статистика Фишера. Значение F-статистики =

1,9197 при уровне значимости p 0,15821, т.е. гипотеза об отсутствии линейной связи отклоняется. Рис. 3 - Поверхность рассеяния зависимости содержания меди в волосах от содержания в воде и снежном покрове Была получена линейная регрессионная модель зависимости содержания меди в волосах от содержания меди в снежном покрове и питьевой воде (по методу наименьших квадратов). Cu_v=19,85-4408,27*Cu_vod+1,32*Cu_s/l (6) Коэффициент множественной корреляции R=0,277555; коэффициент детерминации R2=0,077037 (около 8% объясняемой дисперсии); Приведенные коэффициенты регрессии: Cu_vod= -0,274142; Cu_s/l= 0,0178092. Таким образом, нами установлено прямое влияние поступления меди воздушным путем на накопление меди в волосах детей. Степень влияния изменчивости содержания меди в питьевой воде на содержание меди в волосах отрицательная. Также малые значения коэффициентов множественной корреляции и детерминации говорят о малой эффективности модели. В связи с этим возникает задача построения нелинейной множественной регрессионной модели. Была проведена серия экспериментов по моделированию нелинейной регрессионной модели зависимости Медь в волосах - (Медь в питьевой воде - Медь в снежном покрове). Сводные результаты приведены в табл. 2. (Z- Содержание меди в волосах (Cu_v); X- содержание меди в питьевой воде (Cu_vod); Y- Содержание меди в снежном покрове (Cu_s/l)). Таблица 2 - Результаты моделирования для меди Модель Коэф-т детерминации Квадратичная модель Z=8+12060*X-26*Y-4946586*X2-77*Y2 0,116 Кубическая модель Z=12+3488*X-18*Y-910344854*X3 +144*Y3 0,123 Полином четвертой степени Z=-45,673+96010,14*X+75,66*Y-4,22E+07*X2+1,97E+12*X4-69,02*Y2+2186,72*Y4 0,177 Полином пятой степени Z=-38,4+80317,82*X+ +65,05*Y-3,21E+07*X2+4,68E+14*X5-465,13*Y2+3985,8*Y5 0,177 Параболическая Z= -32,3-29878,5*X-70*Y++2236,2* +29,8* 0,121 Логарифмическая Z=203,3-17162,8*X-43,1*Y +55,6*log(X)+4,2*log(Y) 0,128 Показательная Z=870,8-851*10X- -4,639*10Y 0,077 Гиперболическая Z=43,63-10281*X-26,54*Y-0,02 -0,03047 0,130 Полиномиально-логарифмическая модель четвертой степени Z=382-32395*X -141*Y +1,015+11*X4 +8724*Y4 +105*log(X) +11,72*log(Y) 0,205 Полиномиально-логарифмическая модель пятой степени Z=389,380286 -32889*X-126*Y +4,01E+13*X5 +39131*Y5+108*log(X)+10,9*log(Y) 0,212 Полиномиально-гиперболическая модель Z=49,29-11170*X -57,59*Y-4,7E+12*X5 -0,024*Y5 -0,024* -0,024* 0,174 Полиномиально-параболическая модель Z=-99,80 -72106*X -261,60*Y+6,49E+13*X5 +49416,88*Y5+5434,97* +106,46* 0,226 Полиномиальные модели позволили увеличить коэффициент детерминации на порядок по сравнению с линейной регрессионной моделью. Наиболее эффективной следует признать модель «полином четвертой степени» с коэффициентом множественной корреляции 0,421484 и коэффициентом детерминации 0,177648. Также можно отметить, что все, за исключением квадратичной, полиномиальные модели оказались эффективными (имели значение F-статистики выше уровня значимости) при наличии нулевых коэффициентов в составе полинома (для кубической модели - квадратичные коэффициенты; для полинома четвертой степени - кубические; для полинома пятой степени - кубические и четвертой степени). Однако полученные значения все же недостаточны для рекомендации полиномиальных моделей к практическому применению. К сожалению, неполиномиальные регрессионные модели не позволили повысить коэффициент детерминации. Поэтому было принято решение строить смешанные нелинейные регрессионные модели. В табл.4 приведены лишь модели, коэффициент детерминации которых превысил коэффициент детерминации полиномиальной модели четвертой степени (0,177). Смешанные модели, содержащие три и более различных элементарных функции в своем составе, имели значение F-статистики меньше уровня значимости, что говорит об их заведомой неэффективности. Все 4 нелинейные смешанные модели имеют схожие характеристики (коэффициент множественной корреляции на уровне 0,41-0,47 и коэффициент детерминации на уровне 0,17-0,23). Наиболее эффективной моделью регрессии является полиномиально-параболическая модель. Именно эту модель можно рекомендовать для практического применения. По результатам проведенных экспериментов наиболее эффективной оказалась нелинейная смешанная полиномиально-параболическая модель регрессии вида: (7) с коэффициентами детерминации 0,226555. Модель можно рекомендовать к использованию в целях нормирования содержания меди в окружающей среде. Региональный норматив содержания меди в волосах составил 25 мкг/г [8]. Нормативное содержание меди в снежном покрове, определенное нами, составило 0,154 мг/л [9]. Таким образом, уравнение для определения нормативного содержания меди в снежном покрове принимает вид: (8) Уравнение решалось численно в два этапа на основе преобразования уравнения (8) к задаче минимизации квадратичной функции: определение интервалов нахождения корней графическим методом, и уточнение корней методом Больцано. В результате получен единственный корень уравнения (7): Cu_vod= 0,314 мг/л. Следовательно, согласно модели (8), содержание меди в питьевой воде не должно превышать значения 0,314 мг/л при условии, что медь также поступает в организм и воздушным путем. Таким образом, нами установлены количественные характеристики межсредового распределения металлов в сопряженных факторах среды внешней и внутренней (снег - почва - питьевая вода - волосы человека) и получены научно обоснованные нормативы качества (содержания металлов в объектах окружающей среды), учитывающие совместное поступление металлов в организм воздушным и водным путем.