

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

МЕТОДОЛОГИЯ НОРМИРОВАНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Ключевые слова: полимерные производства, приоритетные загрязняющие вещества, нормирование.

Обосновывается оригинальная методология нормирования приоритетных загрязняющих веществ в зоне действия полимерных производств, основанная на реализуемых в развитых странах методических подходах к установлению нормативов качества. Приводятся результаты специальных исследований, проведенных для расчета нормативного содержания металлов в объектах окружающей среды на территории г.Казани.

Key words: polymeric manufactures, priority polluting substances, normative maintenance.

The original methodology of normalization of priority polluting substances in an operative range of the polymeric manufactures, based on methodical approaches used in the advanced countries to an establishment of specifications of quality is proved. Results of the special researches which have been lead{which have been carried out} for calculation of the normative maintenance of metals in objects of an environment in territory of Kazan are resulted.

В сложившейся природоохранной практике основным применяемым методом оценки значимости воздействий является сравнение их с универсальными стандартами (нормативами).

В настоящее время в нашей стране используются санитарно-гигиенические нормативы, в первую очередь предельно допустимые концентрации (ПДК). Одним из самых важных недостатков использования ПДК является их неизменность для всех территорий, отсутствие учёта региональных особенностей. В результате устанавливаются ошибочные приоритеты регулирования антропогенной нагрузки.

В связи с этим еще в конце XX столетия в России был поставлен вопрос о необходимости определения экологических нормативов и адекватных ограничений (нормирования) существующих антропогенных воздействий [1].

В Федеральном Законе «Об охране окружающей среды» предписывается обоснование и использование в практике двух типов нормативов [2]:

1) нормативов качества окружающей среды;

2) нормативов допустимого воздействия на окружающую среду.

Экологическое нормирование отличается от санитарно-гигиенического не потенциальная оценка экологического неблагополучия, а непосредственные его симптомы. К настоящему времени известны лишь некоторые попытки научно-обоснованного решения разработки экологических нормативов [3-4].

В настоящее время все больше последователей находит биотическая концепция контроля и нормирования окружающей среды [3-5]. Анализ разработанных и реализуемых подходов к экологическому нормированию в экономически развитых странах [4-13], позволил выявить следующие ключевые позиции:

❖ Процедура нормирования осуществляется более тщательно для веществ, особо опасных для здоровья человека (приоритетных загрязняющих веществ).

❖ Разработка нормативов осуществляется на основании анализа заболеваемости или других

клинически значимые изменения в физиологических функциях человека антропогенной природы.

❖ Для оценки качественных и количественных соотношений между загрязняющими веществами и неблагоприятными последствиями для здоровья людей должны применяться многомерные статистические подходы.

❖ Нормативные содержания определяются в результате количественной оценки воздействия одного или нескольких загрязняющих веществ, ниже которой не происходит существенного вредного воздействия на специфические чувствительные элементы выделенных объектов.

❖ При разработке нормативов всегда нужно учитывать наличие в популяции чувствительных и сверхчувствительных к этому воздействию групп людей.

❖ Разрабатываются нормативы для текущего времени и на перспективу с учетом последующего внедрения природоохранных методов и средств.

❖ Нормативы устанавливаются для минимальной территории, в пределах которой их реализация наиболее эффективна, то есть реализуется территориально-дифференцированный подход к нормированию.

❖ Нормативы устанавливаются с привлечением геоинформационных технологий, многолетних мониторинговых исследований и методов математического моделирования.

Доказано, что от химического элементного состава среды обитания организмов зависит их морфологическая и физиологическая изменчивость, размножение, рост и развитие. Поэтому нарушение баланса химических элементов в среде, как это происходит в биогеохимических провинциях, вызывает патологические изменения в организме человека. Значительные изменения химического состава среды в зависимости от геохимической обстановки, позволяют выделить территории с разным содержанием того или иного элемента - биогеохимические провинции. Разнообразие и неравномерность пространственного размещения источников загрязнения являются одной из причин дискретности откликов

организма на антропогенное воздействие факторов среды [14,15]. Становится очевидным, что наряду с реакциями организма человека на факторы природного происхождения, следует изучать биологические реакции организма на аномальный состав природной среды, измененной техногенной деятельностью человека. Более того, необходимо обеспечить дифференцированный подход к нормированию в зависимости от уровня антропогенной нагрузки.

Как нами было показано ранее [16], 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.

Нами предлагается оригинальная методология нормирования, учитывающая выделенные ключевые подходы, разработанная для приоритетных загрязняющих веществ в зоне действия полимерных производств. Методология основана на исследовании уровней накопления металлов в организме детей - основного защищаемого объекта на урбанизированной территории, по отношению к региональным нормативам содержания в депонирующих биосредах (волосах). Использование детского населения обосновано большей чувствительностью, отсутствием вредных привычек, профессиональных заболеваний, которые могут исказить результаты исследования и возможностью проводить исследования территориально дифференцированно ввиду локального местонахождения детей в течение дня.

Основной расчёта нормативных содержаний металлов в объектах окружающей среды явились регрессионные модели, отражающие накопление и перераспределение металлов в организме человека в зависимости от их содержания в различных объектах окружающей среды. На наш взгляд, полученные регрессионные модели являются оптимальным методом разработки нормативов содержания металлов в среде обитания, тех их пороговых концентраций, превышение которых выводит экологический риск за пределы приемлемости. Для разработки регрессионных моделей были проведены обширные мониторинговые исследования на территории г. Казани, включающие определение содержания металлов в объектах окружающей среды и биосредах человека с территориальным соответствием при отборе проб. Объектами окружающей среды для установления нормативов качества в отношении металлов были выбраны традиционно мониторируемые на территории промышленно развитого мегаполиса, включающего различные полимерные производства:

- атмосферный воздух, который, ввиду ограничений натуральных наблюдений, оценивался по составу снежного покрова. Известно, что состав снега - концентратора атмосферных примесей служит показателем загрязнения приземных слоев атмосферы;

- почвенный покров, находящийся на пересечении всех путей миграции химических элемен-

тов, отражающий суммарный эффект многолетнего воздействия, индикатор длительного загрязнения;

- питьевая вода, отобранная в конечной точке потребления, в домах и квартирах, что позволяет учесть вторичное загрязнение питьевой воды металлами по мере прохождения по водоводам и разводящим путям.

Волосы, как биосубстрат при исследовании накопления металлов в организме, имеют ряд преимуществ: сбор их прост, методика неинвазивна, что позволяет применять этот метод для массового обследования населения [17-20]. Важнейшим достоинством использования волос человека для исследования микроэлементного статуса организма является то, что информация как бы записана по длине волоса за сравнительно длительный период времени. Темп роста волос составляет в среднем 1 см в месяц. Вследствие этого волосы человека можно считать высокогенерализованной системой, использование которой позволяет проводить территориально дифференцированные исследования больших площадей. Волосы человека лучше всего характеризуют длительно формирующегося поступления металлов из внешней среды.

Проведенные мониторинговые исследования содержания металлов в выделенных объектах осуществлялись в соответствии с действующими нормативными документами и унифицированными методиками определения.

Снегосъемками была охвачена вся территория города площадью более 200 км², причем наиболее подробно была исследована селитебная часть и районы, прилегающие к крупным промышленным предприятиям и объектам энергетики, автотранспортным магистралям, вносящим наибольший вклад в загрязнение атмосферы г. Казани. Обследование осуществлялось согласно рекомендациям [21]. Отбор проб снега проводился в первой декаде марта, в период максимального его накопления. На территории г. Казани была заложена сеть из 300 снегопунктов (точек отбора проб), при этом густота сети отбора составляла не менее 1 точки на 1 км². Отбор проб проводился при помощи трубчатого отборника собственной конструкции, изготовленного из полимерного материала. Длина прибора 150 см, диаметр 9 см. Снегопункты располагались в местах без видимых следов нарушения естественного залегания снежного покрова, на достаточном удалении от автодорог, ж/д путей, а также и непосредственно в зоне действия исследуемых автомагистралей. На каждом пункте методом конверта отбиралось 5 проб на всю глубину снежного покрова, из которых затем составляли смешанный образец.

Пробы снега растапливали в полиэтиленовых емкостях при комнатной температуре. Объем талой воды варьировал от 3 до 7 литров в зависимости от мощности снежного покрова в точке отбора и плотности снега. Весь объем талой воды отфильтровывался под вакуумом через бумажный фильтр средней плотности для отделения взвесей. Частицы вещества, оставшиеся на фильтре, определялись как «твердая фаза» снега. Фильтрат объемом 1 л упаривался на водяной бане в

фарфоровых чашках. Сухой остаток в чашке последовательно растворялся в H_2O_2 и HCl . Фильтры высушивались до постоянного веса при температуре $105\text{ }^\circ C$ и определялась масса взвесей. Фильтры с навеской растворялись кипячением в $5n\ HNO_3$. Общее количество проанализированных образцов снега составило 620. В результате были получены концентрации металлов (мг/л), которые находятся в растворимой (водная фаза) и условно не растворимой при данных условиях (твердая фаза) формах. Одновременно рассчитывалось содержание металлов в твердом остатке (мг/кг пыли).

Геохимическое опробование почвенного покрова г. Казани составило 287 проб с территориальным соответствием точкам пробоотбора снега. Поскольку металлы, поступающие аэрогенным путем, локализуются преимущественно в поверхностных (гумусовых) горизонтах почв, отбор проб производился послойно из горизонтов 0-10 и 10-20 см почвенным буром методом конверта. Экстракция валовых форм металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn) в пробах почв проводилась $5n\ HNO_3$, как и при анализе твердой фазы снега.

Для оценки вторичного загрязнения питьевых вод после прохождения по водоводам и разводящим сетям г. Казани были отобраны пробы воды для определения содержания в ней Pb, Cu, Zn, Cr, Fe, Sr (1320 элемент определений).

С целью определения содержания металлов (Zn, Cu, Fe, Cr, Pb, Sr) в волосах, с затылочной части головы у детей срезалась прядь волос весом около 1 г. Подготовка образцов волос к определению элементов проводилась методом "сухого озоления". Образец взвешивали, предварительно смоченная концентрированной азотной кислотой навеска пробы сжигалась в муфельной печи в фарфоровом тигле при температуре $450\text{ }^\circ C$. Зола растворялась в 15 мл 1 н. азотной кислоты (х.ч.), раствор отфильтровывали через беззольный фильтр ("синяя лента"). Всего было проведено 1140 элемент определений.

Полученные растворы анализировались на содержание металлов - методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС). Следует отметить, что в настоящее время атомно-абсорбционный анализ является одним из наиболее точных аналитических методов, отличающимся высокой избирательностью и быстротой исполнения. Кроме того, во многих случаях этот метод является арбитражным, большинство нормативов ориентировано на применение именно метода ААС. Так, ААС позволил определить уровень Zn по резонансной линии 213,9 нм с пределом обнаружения 0,001 мкг/мл, Cu – 324,8 нм с пределом обнаружения 0,001 мкг/мл, Fe – 248,3 нм с пределом обнаружения 0,01 мкг/мл, Pb - 283,3 нм с пределом обнаружения 0,01 мкг/мл, Cr – 357,9 нм с пределом обнаружения 0,005 мкг/мл, Sr – 460,7 нм с пределом обнаружения 0,03 мкг/мл. Результаты исследований приведены в табл.1.

После топографической привязки точек отбора проб к карте г. Казани и совмещения точек пробоотбора с местом проживания детского населе-

ния, была составлена матрица данных. Каждой точке отбора проб снега, почвы, питьевой воды сопоставлялись данные по содержанию металлов в волосах детей, проживающих в выделенной зоне.

Таблица 1 - Диапазоны содержания металлов в исследуемых средах

Элемент	Диапазон	Среда			
		Снег мг/л	Почва мг/кг	Питьевая вода мг/л	Волосы мкг/г
Cd	min	0,001	0,12	-	0,04
	max	0,02	1,18		1,58
Cu	min	0,02	4,88	0,001	7,3
	max	0,2	32,2	0,005	13,9
Cr	min	0,004	1,29	$7 \cdot 10^{-4}$	0,2
	max	0,03	15	0,005	1,6
Ni	min	0,01	2,8	-	0,2
	max	0,2	21,3		4,4
Zn	min	0,04	24,8	0,015	112,3
	max	0,57	144,6	0,035	167,1
Mn	min	0,01	197,8	-	0,6
	max	0,18	758,2		5,6
Fe	min	0,16	-	0,06	16,4
	max	1,15		0,11	35,6
Pb	min	0,008	12,3	0,01	1,4
	max	0,07	36,4	0,02	9,5
Co	min	0,02	3,0	-	-
	max	0,07	9,4		-
Sr	min	-	-	0,1	4,9
	max	-	-	0,7	22,3

Колебания абсолютных концентраций цинка в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,001 – 1,0 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,14-0,21 мг/л, а медиана – 0,07 мг/л. Колебания абсолютных концентраций хрома в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,0017 – 0,053 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,015 - 0,019 мг/л, а медиана – 0,015 мг/л. Колебания абсолютных концентраций железа в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,052 – 3,0 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,5-0,62 мг/л, а медиана – 0,54 мг/л. Колебания абсолютных концентраций свинца в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,0008 – 0,204 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,013-0,023 мг/л, а медиана – 0,011 мг/л.

Колебания абсолютных концентраций кадмия в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,0001 – 0,203 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,0051-0,011 мг/л, а медиана – 0,006 мг/л.

Колебания абсолютных концентраций меди в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,00041 – 0,464 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,048-0,074 мг/л, а медиана – 0,032 мг/л.

Колебания абсолютных концентраций никеля в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,0001 – 0,780 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,022-0,047 мг/л, а медиана – 0,016 мг/л.

Колебания абсолютных концентраций марганца в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,003 – 1,1 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,03-0,22 мг/л, а медиана – 0,03 мг/л.

Колебания абсолютных концентраций кобальта в снежном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,009 – 0,2 мг/л. Доверительный интервал (95%) составил 0,02-0,04 мг/л, а медиана – 0,02 мг/л.

Колебания абсолютных концентраций цинка в почвенном покрове за весь период исследования по городу лежат в пределах 17,7 – 228,0 мг/кг. Доверительный интервал составил 51,5-81,1 мг/кг, а медиана – 51,8 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций хрома в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,12 – 22,8 мг/кг. Доверительный интервал составил 6,10-10,1 мг/кг, а медиана – 7,66 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций свинца в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 7,1 – 55,6 мг/кг. Доверительный интервал составил 19,5-27,7 мг/кг, а медиана – 18,4 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций кадмия в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,1 – 1,3 мг/кг. Доверительный интервал составил 0,31-0,61 мг/кг, а медиана – 0,4 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций меди в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 4,55 – 100,8 мг/кг. Доверительный интервал составил 11,5-20,5 мг/кг, а медиана – 13,1 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций никеля в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 0,075 – 29,0 мг/кг. Доверительный интервал составил 13,5-16,9 мг/кг, а медиана – 15,7 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций марганца в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 129,2 – 1112,0 мг/кг. Доверительный интервал составил 365,7-484,5 мг/кг, а медиана – 398,7 мг/кг. Колебания абсолютных концентраций кобальта в почвенном покрове за весь период исследования и в целом по городу лежат в пределах 2,25 – 10,8 мг/кг. Доверительный интервал составил 5,84-7,13 мг/кг, а медиана – 6,75 мг/кг.

В целом по городу содержание стронция в питьевой водопроводной воде колеблется в пределах от 0,082 до 0,744 мг/л, а медиана концентраций стронция составляет 0,120 мг/л. Абсолютные значения концентраций меди в питьевой воде в целом по городу колеблются в

пределах от 0,0009 до 0,009 мг/л. Медиана распределения составляет 0,0015 мг/л. Содержание свинца в исследованных образцах колеблется в пределах от 0,009 до 0,025 мг/л, при среднем значении, равном 0,014 мг/л и медиане равной 0,013 мг/л.

Содержание цинка в изученных образцах питьевой воды колеблется в пределах от 0,012 до 0,044 мг/л. Среднее содержание составляет 0,021 мг/л, а медиана 0,018 мг/л. Концентрации хрома в пробах питьевой воды колеблется в пределах от 0,0005 до 0,023 мг/л. Среднее содержание составляет 0,034 мг/л, а медиана 0,0020 мг/л.

Содержание абсолютных концентраций железа в питьевой воде в целом по району исследования колеблется в пределах от 0,039 до 0,125 мг/л. Среднее его содержание составляет 0,084 мг/л, а медиана 0,0081 мг/л.

Содержание цинка в волосах детей колеблется в пределах от 36,3 до 246,1 мкг/г. Доверительный интервал составил 126,6-135,8 мкг/г, медиана равна 127,1 мкг/г. Колебания концентраций хрома в волосах отмечены в очень широких пределах – 0,05-10,6 мкг/г, медиана 0,81 мкг/г. Колебания концентраций железа в волосах отмечены в пределах – 11,1-64,0 мкг/г, медиана 22,8 мкг/г. Колебания концентраций стронция в волосах отмечены в значительных пределах от 0,66 мкг/г до 42,8 мкг/г, медиана 7,40 мкг/г. Колебания концентраций свинца в волосах также отмечены в пределах 0,05 мкг/г – 66,5 мкг/г, медиана 4,94 мкг/г. Доверительный интервал составил 5,64-7,41 мкг/г. Содержание меди в волосах колеблется в пределах от 2,62 до 29,5 мкг/г. Доверительный интервал (95%) составил 10,4-11,5 мкг/г, медиана равна 10,8 мкг/г.

Полученная матрица данных была использована для построения регрессионных моделей. Нами ставилась задача выбора функции, наиболее адекватно аппроксимирующей рассматриваемые зависимости. Дело в том, что любую корреляционную взаимосвязь можно представить множеством функций, каждая из которых будет аппроксимировать наблюдаемую зависимость со своей полнотой и точностью, что, в зависимости от вида выбранной модели, может привести к значительным качественным и прогностическим отличиям итоговых оценок. Результаты математического моделирования и расчета нормативов качества в отношении приоритетных загрязняющих веществ – металлов будут представлены в следующих публикациях.

Литература

1. Израэль Ю.А. Проблемы охраны природной среды и пути их решения. Гидрометеиздат, Ленинград, 1984. 45 с.
2. Федеральный закон об охране окружающей среды, 2002, ст. 21, 22, 27
3. Левич А. П., Булгаков Н. Г., Максимов В. Н. Теоретические и методические основы технологии регионального контроля природной среды по данным

- экологического мониторинга. РЭФИА, Москва, 2004. 271 с.
4. Левич А.П. Докл. Академии наук, **337**, 2, 257–259 (1994).
 5. Maximov V.N., Bulgakov N.G., and Levich A.P. *Environmental indices: Systems Analysis Approach*. London: EOL SS Publishers, 363-381(1999).
 6. Chambers A., Kline D.M., and Vimmerstedt L. *Innovation for Our Energy Future*, July, 2005.35 p.
 7. WHO regional publications. *European series*.N 85,Copenhagen, 1999.216 p.
 8. Barnett AG, Williams GM, Schwartz J, Neller AH, Best TL, Petroschevsky AL, et al. Am J Respir Crit Care Med, 171(11): 1272-1278 (2005);
 9. Dominici F, McDermott A, Zeger SL, Samet JM. Am J Epidemiol, 156(3):193-203 (2002).
 10. Elefsiniotis P., Wareham D.G. ISO 14000 Journal of Professional issues in engineering education and practice. ASCE, July, 208-212. (2005);
 11. Barkett B. Understanding the differences between prevention of pollution and P2//Int. Environ. Syst. Update,5(11) p. 14–15 (1998).
 12. *Environ Sci Technol*. May 15, 46(10), 5590-5598(2012).
 13. *National Health and Medical Research Council and Environmental Health Committee (enHealth)*, 80 p (2006).
 14. *J Toxicol Environ Health*,68(13-14):1301-1307(2005).
 15. Shandala MG, Kondrusev AI, Beliaev EN, Iskandarov TI, Krivolutskii DA, Trakhtenberg IM. *Hygienic and ecological standardization: methodologic approaches and ways of integration*. GigSanit, 1992. Apr(4).p.19-24.
 16. Глазовская М.А. *Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР*. Высшая школа, Москва, 1988. 328 с.
 17. Л.П. Волкотруб, О.В. Сафронова, Ю.П. Колмогоров, Г.А. Леонова. Digest Report of the XV International Synchrotron Radiation Conference. SR – 2004. July 19-23, 2004, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk, 2004. – P. 124-125.
 18. Ю.А.Тунакова, Р.А. Шагидулина, И.Г. Григорьева, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 21,314-317 (2013).
 19. Ревич Б.А. *Гиг. и сан.* 3, 55-59(1990).
 20. Жук Л. И., Кист А.А. *Активационный анализ. Методология и применение*. ФАН Узбекской ССР, Ташкент, 1990.190–201.
 21. Ю.П. Колмогоров, Г.А. Леонова, О.В. Сафронова, Л.П. Волкотруб, VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004»(Новосибирск, 11-16 октября, 2004). 2004. С. 187.
 22. Барановская Н. В., Швецова Д. В., Судыко А. Ф. *Известия ТПУ*. 1 (2011).
 23. *Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории города химическими элементами* (1982).

© Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, juliaprof@mail.ru; Р. А. Шагидулина – канд. хим. наук, нач. отдела нормирования воздействия на окружающую среду Мин-ва экологии и природных ресурсов РТ, juliaprof@mail.ru; В. С. Валнев - науч. сотр. лаб. биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ.