

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

НОРМИРОВАНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЗОНЕ ДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДСТВ НА ПРИМЕРЕ КАДМИЯ

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. Аprobация предлагаемого подхода для нормирования осуществлена в отношении кадмия, показаны пути поступления кадмия в организм, накопления и выведения. Различными методами показана зависимость содержания кадмия в биосредах (волосы) в зависимости от содержания в почвенном покрове. Определено региональное нормативное содержание кадмия в почве, которое 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 cadmium, ways of receipt of cadmium to an organism, accumulation and deducing are shown. Various methods show dependence of the contents of cadmium in bioenvironments (hair) depending on the contents in soil cover. The regional normative contents of cadmium in ground, which smaller, than value of maximum concentration limit is determined.

Введение

Согласно методологии нормирования, обоснованной нами в предыдущих публикациях [1], 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 данной статье нами определяется научно-обоснованное нормативное содержания кадмия в почвенном покрове по превышению регионального нормативного содержания в волосах, представленного в [2].

Экспериментальная часть

Для оценки степени депонирования кадмия в волосах рассмотрим особенности поступления, абсорбции и экскреции кадмия в организме человека. Кадмий относится к токсичным микроэлементам. В организм человека в сутки поступает 10-20 мкг кадмия. Однако считается, что оптимальное поступления должно составлять не более 1-5 мкг. Дефицит может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (0,5 мкг/сутки и менее), а порог токсичности составляет 30 мкг/сутки. В тонком кишечнике адсорбируется менее 5% поступившего с пищей кадмия. На всасывание кадмия существенно влияет присутствие других микроэлементов и пищевых веществ, таких как Ca, Zn, Си, пищевые волокна и др. Кадмий, поступающий в организм с вдыхаемым воздухом, усваивается значительно лучше (10-50%). В организме человека кадмий аккумулируется в основном в почках, печени и двена-

дцатиперстной кишке. С возрастом содержание кадмия в организме увеличивается, особенно у мужчин. Средняя концентрация кадмия у мужчин и женщин составляет соответственно в почках 44 и 29 мкг/г, печени — 4,2 и 3,4 мкг/г. Содержание кадмия в ребрах составляет 0,4-0,5 мкг/г. Кадмий выводится из организма преимущественно через кишечник. Среднесуточная скорость выведения этого элемента очень незначительна и составляет, по некоторым данным, не более 0,01% от общего количества кадмия содержащегося в организме. Физиологическая роль кадмия изучена недостаточно. Кадмий обнаруживается в составе так называемого «металлотионеина» — белка, для которого характерно высокое содержание сульфгидрильных групп и тяжелых металлов. Функция тионеина заключается в связывании и транспортировке тяжелых металлов и их детоксикации. In vitro кадмий активизирует несколько цинкзависимых ферментов: триптофан оксигеназу, ДАЛК-дегидратазу, карбоксипептидазу. Однако ферментов, которые бы активировались только кадмием, не обнаружено [3-8].

Таким образом, разработка региональных нормативов содержания кадмия в почвенном покрове с учетом имеет большое практическое значение.

Для определения нормативного содержания кадмия в почвенном покрове нами строились зависимости «Металл в почве (x)- металл в волосах (y)» различными способами с оценкой адекватности.

При линейной аппроксимации с уровнем доверия – 95% получена функция вида $y = A + Bx$. Параметры функции: $A = -0,05669$; $B = 1,29109$. Графическая зависимость показана на рис. 1.

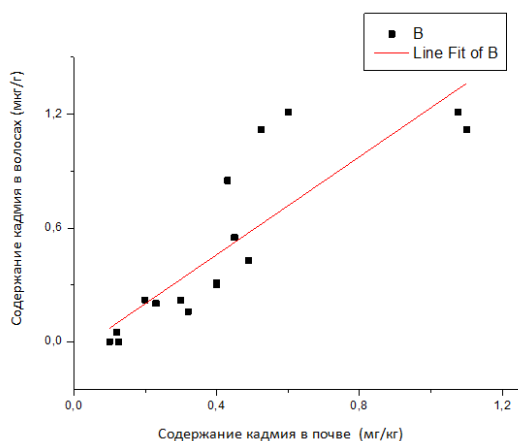


Рис. 1 - Линейная аппроксимация зависимости содержание кадмия в волосах от содержания в почве

Параболическая аппроксимация позволила получить функцию вида: $y = A + Bx + Cx^2$.

Параметры функции: $A = -0,35443$; $B = 2,72667$; $C = -1,19125$. Графическая зависимость показана на рис. 2.

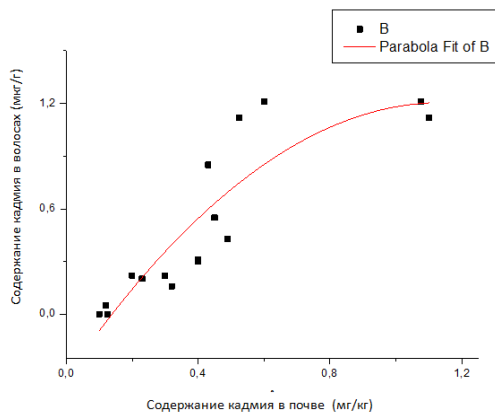


Рис. 2 - Параболическая аппроксимация зависимости содержание кадмия в волосах от содержания в почве

При кубической аппроксимации получена функция вида: $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$. Параметры функции: $A = 0,33885$; $B = -3,94977$; $C = 14,30124$; $D = -9,16323$. Графическая зависимость показана на рис. 3.

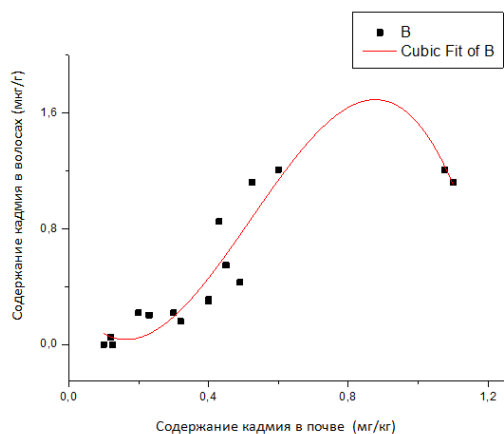


Рис. 3 - Кубическая аппроксимация зависимости содержание кадмия в волосах от содержания в почве

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

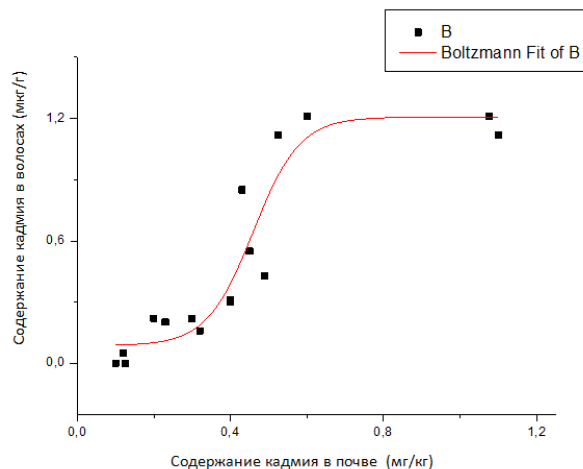


Рис. 4 - Сигмоидальная аппроксимация зависимости содержание кадмия в волосах от содержания в почве

Параметры функции: $A_1 = 0,08696$; $A_2 = 1,20697$; $x_0 = 0,45981$; $dx = 0,06046$. Сводные результаты аппроксимации приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Результаты аппроксимации

Аппроксимация	Корреляция	Ср.ошибка мг/кг	Максимальная ошибка мг/кг	Минимальная ошибка мг/кг
Линейная	0,85	0,17	0,5	0,02
Параболическая	0,89	0,16	0,7	0,01
Кубическая	0,94	0,12	0,33	0,005
Сигмоидальная	0,95	0,11	0,35	0,003

Таким образом, на основании проведенных экспериментов по моделированию зависимости «Содержание кадмия в почве – содержание кадмия в волосах детей» установлено, что уже линейная регрессионная модель демонстрирует высокую степень корреляции модели и сходных данных (порядка 0,8), однако не обеспечивает достаточной точности. Поэтому линейную модель нельзя считать адекватной регрессионной моделью исследуемой зависимости. Похожие результаты демонстрирует и параболическая регрессионная модель (корреляция 0,89, средняя ошибка порядка 800%).

Кубическая аппроксимация приводит к увеличению значения уровня корреляции модели и исходных данных (порядка 0,9), однако не ведет к увеличению точности. Также график регрессии демонстрирует ложное повышение уровня содержания кадмия в волосах при содержании его в почве в концентрации от 0,6 до 1 мг/кг. Данное обстоятельство может быть объяснено отсутствием данных экспе-

риментального исследования в этом интервале. Очень схожие результаты продемонстрировали и другие полиномиальные регрессионные модели (степень полинома от 4 до 9), в связи с чем их описание в работе опускается.

Наибольшую информацию об исследуемой зависимости предоставляет сигмоидальная модель (корреляция 0.95). Данную зависимость нельзя назвать скачкообразной, как в случае зависимости «стронций в водопроводной воде – стронций в волосах детей». Однако хорошо прослеживается порог насыщения, легко выделяются три интервала концентрации кадмия в почве, которые условно можно обозначить как «базовый интервал» (до 0,35 мг/кг), «интервал накопления» (от 0,35 до 0,7 мг/кг) и «интервал насыщения» (0,7 мг/кг и выше). Внутри базового интервала изменения концентрации кадмия в волосах детей практически не наблюдается, он остается на низком уровне, близком к нулю. На интервале накопления происходит быстрое накопление кадмия в волосах, рост которого прекращается с достижением левой границы интервала насыщения, внутри которого концентрация кадмия в волосах остается на практически постоянном высоком уровне.

Региональный норматив по содержанию кадмия в волосах детей составляет не более 1,2 мкг/г. Этого значения модель достигает при концентрации в почве равной 0,77 мг/кг. Более 20%

всех наблюдаемых концентраций превышают это значение и именно это содержание кадмия в почве мы предлагаем использовать как норматив качества, альтернативный ПДК.

Литература

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

© Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, juliaprof@mail.ru; Р. А. Шагидуллина – канд. хим. наук, нач. управления госуд. экологической экспертизы и нормирования воздействия на окружающую среду Мин-ва экологии и природных ресурсов РТ, Raisa.Shagidullina@tatar.ru; С. В. Новикова к.т.н., доц. каф. прикладной математики и информатики КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ; В. С. Валиев - науч. сотр. лаб. биогеохимии Института проблем экологии и недропользования АН РТ.