

УДК 623.459

Эколого-токсикологическая оценка опасности загрязнения мышьяком отходов строительных конструкций объектов по уничтожению химического оружия кожно-нарывного действия

© 2009. А. А. Масленников, д.б.н., зав. лабораторией, Н. Г. Британов, к.м.н., зав. лабораторией, Б. Н. Филатов, д.м.н., зав. лабораторией, С. А. Демидова, к.б.н., н. с., Научно-исследовательский институт гигиены, токсикологии и профпатологии Федерального медико-биологического агентства, e-mail: maslennikov@rihtop.ru

Установлены пороговые и подпороговые концентрации мышьяка в отходах строительных конструкций объектов по уничтожению химического оружия кожно-нарывного действия по общесанитарному, транслокационному, миграционному водному показателям вредности. Лимитирующий критерий вредного действия вещества – транслокационный. Предельно допустимая концентрация мышьяка в отходах строительных конструкций установлена на уровне 10,0 мг/кг.

Limit and sub-limit concentrations of arsenic in wastes of buildings of blister agents chemical weapon decommission plants with arsenic are stated as for the general sanitary, translocation, migration and water harm indications. The limiting criterion of poisonous effect of a matter is a translocation one. Maximum permissible concentration of arsenic in building construction wastes is 10,0 mg/kg.

Ключевые слова: мышьяк, отходы строительных конструкций, недействующие концентрации
Key words: Arsenic, building construction wastes, inactive concentrations

Введение

В последний период времени обращение с отходами во всем мире определено как одна из значимых проблем. Это обусловлено тем, что неизбежным следствием любого производственного процесса, наряду с выбросами загрязняющих веществ, является образование токсичных отходов, представляющих угрозу для окружающей среды и человека [1].

Одним из важнейших источников образования отходов, содержащих высокотоксичные вещества, служат объекты по уничтожению химического оружия, в том числе кожно-нарывного действия [2].

Ликвидация указанных промышленных сооружений может сопровождаться негативным воздействием на здоровье как персонала, выполняющего работы по демонтажу оборудования и зданий, так и на население, проживающее в районах размещения рассматриваемых предприятий или складирования строительных и технологических отходов.

Кроме того, указанные отходы, в частности производств по уничтожению люизита, способны оказывать негативное воздействие на основные экосистемы, вследствие содержания большого количества соединений мышьяка.

Цель данного исследования – определение допустимого содержания мышьяка в отходах строительных конструкций, образующихся при демонтаже сооружений объектов по уничтожению люизита.

Материалы и методы

В процессе выполнения работ использован натрий мышьяковистокислый орто 3-замещенный 1-водный ($\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с массовой долей основного вещества 59,0%.

Данное соединение представляет собой светло-серый гигроскопичный порошок. Молекулярная масса – 210,00. Вещество растворяется в воде [3].

Исходя из результатов предварительных опытов с основными материалами, используемыми в строительстве – бетоном (марка 400), силикатным кирпичом и цементным раствором, в процессе экспериментального обоснования гигиенического норматива мышьяка в отходах строительных конструкций, в качестве модельного строительного эталона (МСЭ) использовали измельченный силикатный кирпич, обеспечивающий максимальную миграцию из него различных токсикантов в основные экосистемы и представляющего, в этой связи, наибольшую опасность при контакте с ним [4].

На момент выполнения работ отсутствовали утверждённые в законодательном порядке инструктивно-методические документы по экспериментальному обоснованию предельно допустимой концентрации токсиканта при его содержании в строительных конструкциях. В этой связи в процессе проведения исследований использовали действующие «Санитарные правила...», «Методические рекомендации...» и руководство [5 – 7].

При выборе методов исследований исходили из того, что все неорганические соединения мышьяка, в том числе и арсенит натрия – кристаллические вещества с температурой плавления выше 300 °С, имеющие чрезвычайно низкую летучесть [3]. С учётом данного обстоятельства, а также, принимая во внимание тот факт, что воздушно-миграционный показатель не являлся лимитирующим признаком вредного действия при обосновании ПДК мышьяка в почве (норматив обоснован по транслокационному показателю вредности) [8], в настоящих исследованиях оценку способности токсиканта мигрировать в воздух не проводили.

В то же время учитывали, что рассматриваемый токсикант, содержащийся в строительных материалах (при возможном их складировании и хранении на открытой местности), способен мигрировать в подземные воды и далее в источники водопотребления, а также оказывать негативное влияние на общесанитарное состояние грунта и растения, употребляемые в пищу человеком и животными. Исходя из этого, проводили водно-миграционные исследования, а также анализировали состояние микробиоценоза почвы и влияние вещества на рост и развитие корневой системы высших растений.

С целью создания экстремальных условий все эксперименты, за исключением изучения общесанитарного режима почвы, выполнены на модельном почвенном эталоне (МПЭ). В качестве МПЭ использовали подготовленный средне-мелкозернистый карьерный песок, отобранный с глубины не менее 3-х метров от поверхности грунта, который обеспечивал максимальную фильтрацию и минимальную сорбционную способность [6, 7].

Для оценки состояния микробиоценоза почвы при воздействии нормируемого соединения применяли модельную дерново-карбонатную лесную почву (верхний слой 0 – 25 см), отобранную с заведомо не загрязнённых токсикантом участков [6] района размещения одного из объектов по уничтожению отравляющих веществ кожно-нарывного действия, расположенного в г. Камбарка Удмуртской Республи-

ки, воспроизводящую характерный для данного грунта качественный и количественный состав микробиоценоза.

Предварительно оценивали необходимые физико-химические свойства МПЭ, модельной почвы и их смеси: механический состав, полную влагоемкость, содержание углерода по Тюрину, рН водной вытяжки [6, 7].

Для аггравации условий эксперимента, моделирующих попадание токсиканта в грунт с минимальным содержанием углерода (например, в песчаный), в исследованиях по воздействию нормируемого соединения на самоочищающую способность и микробиоценоз использовали смесь модельной почвы и МПЭ (в соотношении 1:2), обеспечивающую уровень указанного химического элемента 0,5%, что в минимальной степени способствует ускоренному распаду токсиканта с учётом биологического фактора [7].

Оценку миграционной водной опасности МСЭ, загрязнённого токсичным веществом, выполняли, используя в качестве водопроницаемого слоя модельный почвенный эталон, который помещали в миграционные колонки [6, 7].

В опытах по воздействию строительных материалов на микробиоценоз почвы определяли численность бактерий, микромицетов и мицелиальных бактерий – актиномицетов, выращиваемых на соответствующих питательных средах [6, 7].

За критериально-значимую величину принимали выход показателей в опыте за пределы 50% отклонений от таковых в контроле [6, 7].

В ходе выполнения исследований фитотоксичности МСЭ, содержащего оцениваемое соединение, использовали семена ячменя и овса [6, 7], имевших сертификат качества.

Критериально значимыми считались отклонения показателей в опыте, выходявшие за пределы 20% отличий соответствующих контрольных значений [6, 7].

Полученные в процессе исследований результаты подвергали статистической обработке с использованием критерия t – Стьюдента-Фишера [9].

Результаты и обсуждение

При постановке опытов по оценке водно-миграционной опасности токсиканта использовали водные вытяжки из МСЭ, загрязнённого мышьяком в концентрациях 50,0, 10,0 и 2,0 мг/кг (величина ПДК вещества в почве). Продолжительность эксперимента составила 12 суток.

Анализ полученных результатов позволил установить, что при содержании в материалах

строительных конструкций в достаточно высокой концентрации – 50,0 мг/кг на 10 сутки опыта зафиксировано однократное присутствие вещества в фильтрационных водах на уровне 0,01 мг/л (величина ПДК воды водоёмов). При загрязнении строительных отходов более низкими уровнями токсикант в фильтрационных водах не обнаружен.

С учётом выше изложенного сделан вывод о том, что в условиях проведённого опыта минимально действующая (пороговая) концентрация мышьяка не установлена. В то же время в качестве максимально недействующего уровня вещества в строительных отходах по водному миграционному показателю следует признать величину 50,0 мг/кг, обеспечивающую его миграцию в фильтрационные воды на уровне ПДК воды водоёмов.

Помимо указанного, дополнительно, с целью определения количества токсиканта, попадающего в почву вследствие его вымывания естественными осадками из отходов строительных конструкций в случае их складирования на открытой местности, в лабораторных условиях

выполнены соответствующие модельные опыты. В результате проведенных экспериментов установлено, что из МСЭ, содержащего различные концентрации вещества, в гравитационные воды попадает около 15,0 % мышьяка.

Исследование фитотоксического действия химиката при его миграции из МСЭ позволило установить, что в течение 3 суток вещество на уровне 50,0, 10,0 и 2,0 мг/кг не оказывало негативного влияния на всхожесть семян тест-растений (табл. 1).

Однако в более продолжительных опытах (7–10 суток), вероятно вследствие известной способности токсиканта к накоплению в растительных и животных тканях, вещество при его содержании в строительных отходах в максимальной концентрации оказывало негативное влияние на рост и развитие корневой системы ячменя и овса (табл. 2). При снижении уровней воздействия вещества до 10,0 мг/кг и ниже фитотоксического действия не выявлено. С учетом изложенного, при оценке транслочационного показателя вредности мышьяка, содержащегося в строительных отходах,

Таблица 1

Энергия прорастания семян ячменя и овса под воздействием мышьяка, содержащегося в водном экстракте МСЭ

Период наблюдения, сутки	Концентрация мышьяка в водном экстракте МСЭ, мг/кг	Ячмень		Овёс	
		Проросшие семена, %	Отличие от контроля, %	Проросшие семена, %	Отличие от контроля, %
3	Контроль (МСЭ)	86,67	–	95,67	–
	50,0	83,33	3,85	91,33	4,54
	10,0	93,33	7,69	93,33	2,45
	2,0	80,0	7,69	94,67	1,04

Таблица 2

Влияние мышьяка, содержащегося в водном экстракте МСЭ, на развитие корней тест-растения, см

Период наблюдения, сутки	Тест-растение	Концентрация мышьяка в водном экстракте МСЭ, мг/кг						
		Контроль (МСЭ)	50,0		10,0		2,0	
		M±m	M±m	отличие от контроля, %	M±m	отличие от контроля, %	M±m	отличие от контроля, %
7	Ячмень	16,57 ± 0,47	12,00 ± 0,47	27,58*	14,91 ± 0,41	10,02	14,44 ± 0,59	12,85
	Овёс	14,57 ± 0,47	11,34 ± 0,77	22,17*	12,97 ± 0,71	10,98	13,77 ± 0,87	5,49
10	Ячмень	19,23 ± 1,41	15,33 ± 1,05	20,28*	17,91 ± 0,91	6,86	18,74 ± 0,99	2,55
	Овёс	17,75 ± 1,04	14,17 ± 0,87	20,17*	16,09 ± 0,83	9,35	17,09 ± 1,03	3,72

Примечание: символом (*) отмечены достоверные отличия, выходящие за пределы соответствующих критериев значимости

Таблица 3

Численность микрофлоры под воздействием **мышьяка**, содержащегося в водном экстракте МСЭ, (тыс. Кое/ г почвы с учетом влажности)

Объект исследования	Сутки от начала опыта	Контроль (МСЭ)	Содержание мышьяка в водном экстракте МСЭ, мг/кг					
			100,0		50,0		10,0	
			M±m	отличие от контроля, %	M±m	отличие от контроля, %	M±m	отличие от контроля, %
Сапрофитные бактерии	0 (фон)	4995,01 ± 345,31	–	–	–	–	–	–
	1	3721,38 ± 219,43	4211,04 ± 249,95	13,16	4325,42 ± 244,29	16,23	3949,91 ± 217,68	6,14
	3	6374,23 ± 564,02	2024,83 ± 109,56	68,23*	4951,36 ± 184,37	22,32	6072,24 ± 432,08	4,74
	7	5092,81 ± 342,38	1994,85 ± 78,25	60,83*	3823,35 ± 212,48	24,93	4782,29 ± 292,13	6,10
	10	3950,47 ± 149,21	1875,24 ± 92,44	52,53*	3015,43 ± 215,36	23,67	4010,25 ± 249,73	1,51
	14	2908,75 ± 134,43	1502,38 ± 74,89	48,35	2405,94 ± 144,35	17,29	2693,34 ± 153,39	7,41
Микромицеты	0 (фон)	7,23 ± 0,55	–	–	–	–	–	–
	1	6,37 ± 0,31	4,21 ± 0,12	33,91	4,17 ± 0,25	34,54	5,72 ± 0,31	10,20
	3	7,51 ± 0,42	3,47 ± 0,22	53,80*	4,39 ± 0,27	41,55	6,94 ± 0,42	7,59
	7	6,01 ± 0,52	2,97 ± 0,17	50,58*	4,47 ± 0,32	25,62	5,32 ± 0,38	11,48
	10	5,44 ± 0,32	3,72 ± 0,24	31,62	4,28 ± 0,29	21,32	5,40 ± 0,42	0,74
	14	3,32 ± 0,10	2,94 ± 0,15	11,45	2,84 ± 0,19	14,46	3,38 ± 0,28	1,81
Актиномицеты	0 (фон)	352,03 ± 29,42	–	–	–	–	–	–
	1	544,78 ± 51,21	632,44 ± 40,16	16,73	621,32 ± 52,38	14,68	504,03 ± 44,25	6,97
	3	494,62 ± 32,22	224,31 ± 19,92	54,65*	292,62 ± 21,73	40,84	345,05 ± 30,21	30,24
	7	356,61 ± 28,83	189,38 ± 11,29	46,89	284,63 ± 20,52	20,18	300,21 ± 21,64	15,82
	10	292,34 ± 19,42	210,42 ± 18,41	28,02	234,02 ± 18,32	19,95	254,63 ± 21,74	12,90
	14	221,07 ± 15,53	198,74 ± 15,62	10,10	229,32 ± 20,41	3,73	210,79 ± 17,44	4,65

Примечание: символом (*) отмечены достоверные отличия, выходящие за пределы соответствующих критерияльных значений

в качестве максимально недействующей принята концентрация 10,0 мг/кг.

Исходя из результатов ранее выполненных исследований, свидетельствующих о том, что используемые в опытах основные представители почвенной микрофлоры по разному реагируют на негативное воздействие токсичных химикатов [4], с целью более точного определения порогового и подпорогового уровня по общесанитарному признаку вредности вещества испытывали в более высоких концентрациях: 100,0, 50,0 и 10,0 мг/кг.

В ходе выполнения 14 суточных экспериментов установлено негативное воздействие испытываемого соединения на различные виды микрофлоры почвы, носившее прямолинейную зависимость концентрация – эффект. В частности, при миграции в почву мышьяк с 3 по 10 сутки опыта только в наибольшей концентрации оказывал токсическое влияние на все исследуемые тест-микроорганизмы, достоверно снижая численность их колоний (табл. 3).

При понижении содержания вещества в строительных материалах до значений 50,0 и 10,0 мг/кг статистически значимых отличий от контрольных показателей не выявлено.

С учётом изложенного уровень мышьяка 100,0 мг/кг, содержащегося в МСЭ, определён как пороговый, а концентрация 50,0 мг/кг – в качестве подпороговой по воздействию на микробиоценоз почвы.

Обобщая результаты проведённых исследований, можно констатировать тот факт, что мышьяк, присутствующий в материалах строительных конструкций, способен мигрировать в воду водоёмов и оказывать негативное влияние на высшие растения и микробиоценоз почвы.

Экспериментально установленные недействующие (допустимые) концентрации мышьяка в отходах строительных конструкций составили по транслокационному показателю вредности 10,0 мг/кг, общесанитарному – 50,0 мг/кг, миграционному водному – 50,0 мг/кг.

Из приведённых данных следует, что наиболее опасным является транслокационный показатель вредности, который и принят в качестве лимитирующего фактора при обосновании гигиенического норматива. Исходя из этого, в качестве предельно допустимой концентрации мышьяка в отходах строительных конструкций предложена величина 10,0 мг/кг.

Принимая во внимание выше представленные данные о 15,0 % миграции мышьяка из строительных конструкций в гравитационные воды, можно констатировать, что установленный уровень ПДК вещества в указанных отхо-

дах в полной мере гарантирует безопасное его содержание в почве, не превышающее установленную величину гигиенического норматива токсиканта в рассматриваемой экосистеме – 2,0 мг/кг [8].

Выводы:

1. Мышьяк при поступлении из строительных отходов в почву приводит к существенному негативному изменению её биогеоэкологических функций.

2. Лимитирующим показателем вредного действия исследуемого вещества является транслокационный.

3. Экспериментально обоснованная предельно допустимая концентрация мышьяка в отходах строительных конструкций составляет 10,0 мг/кг.

Литература

1. Протасов В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России. Учебное и справочное пособие. М.: Финансы и статистика, 2005. 670 с.
2. Российская Федерация. Законы. Об уничтожении химического оружия от 2 мая 1997 г., № 76 – ФЗ: федер. закон: принят Гос. Думой 7 апреля 1997 г.: одобр. Советом Федерации 15 апреля 1997 г. М.: Приор, 1997. 37 с.
3. Вредные вещества в окружающей среде. Элементы VI – VIII групп периодической системы и их неорганические соединения. / Под ред. В.А. Филова. СПб.: НПО «Профессионал», 2007. С. 95–121.
4. Разработка регламентов безопасности и обеспечения контроля качества обеззараживания загрязнений зданий, сооружений (включая оборудование) и почвы территорий объектов по уничтожению отравляющих веществ кожно-нарывного действия: отчет о НИР (итоговый) / НИИ ГТП рук. Б. Н. Филатов; исполн.: Н.Г. Британов и др. Волгоград, 2008. 110 с. Инв. № 763.
5. СП 2.1.7.1386-03. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления: утв. гл. гос. сан. врачом РФ Г.Г. Онищенко 20 апреля 2003 г., введены в действие 30 апреля 2003 г., Регистр. № 4755, М. 25 с.
6. Методические рекомендации по обоснованию ПДК химических веществ в почве. М., 1982. Изд. 2-е, Гос. № 2609-82. 57 с.
7. Гончарук Е.И., Сидоренко Г.И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве: Руководство. М.: Медицина, 1986. 132 с.
8. ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. Дата введения 01.04.2006 — утв. гл. госуд. сан. врачом РФ 19 января 2006 года.
9. Елисеева И.И., Юзбашев Н.Н. Общая теория статистики. М.: Статистика, 1991. С. 118–121.