

Эколого-токсикологическая оценка опасности загрязнения заринот отходов после печей объектов по уничтожению химического оружия

© 2013. Б. Н. Филатов, д.м.н., зав. лабораторией, А. А. Масленников, д.б.н., зав. лабораторией, Н. Г. Британов, к.м.н., зав. лабораторией, С. А. Демидова, к.б.н., с.н. с., Е. В. Дерягина, инженер, Научно-исследовательский институт гигиены, токсикологии и профпатологии Федерального медико-биологического агентства, e-mail: maslennikov@rihtop.ru

Экспериментально определены пороговые и подпороговые концентрации зарино в отходах после печей объектов по уничтожению химического оружия по общесанитарному, транслокационному, миграционному воздушному и водному показателям вредности. Лимитирующие критерии вредного действия вещества – миграционный воздушный и общесанитарный. Предельно допустимая концентрация зарино в отходах после печей установлена на уровне 0,5 мг/кг.

Threshold and subthreshold concentrations of sarin in the waste after furnaces at chemical weapons decommission plants are experimentally determined as for their general sanitary, translocation and migration indicators of air and water hazards. The criteria limiting the harmful effects of substance are air migration and general sanitary ones. Maximum allowable concentration of sarin in the waste after furnace is set at 0,5 mg/kg.

Ключевые слова: зарин, отходы после печей, недействующие концентрации

Keywords: sarin, furnaces waste product, inactive concentration

Введение

Осуществляемое в соответствии с конвенциональными программами поэтапное уничтожение значительных запасов химического оружия представляет потенциальную угрозу как для персонала специальных объектов по его уничтожению, так и для окружающей среды [1–5]. Данное обстоятельство предполагает выполнение необходимых мероприятий по обеспечению безопасного функционирования указанных объектов и последующей ликвидации их деятельности, предотвращение возможного загрязнения основных экосистем хранящимися и уничтожаемыми токсичными химикатами. Важнейшим элементом проводимого комплекса мероприятий является разработка соответствующих гигиенических нормативов ликвидируемых отравляющих веществ.

В процессе уничтожения химического оружия наряду с жидкими образуются твёрдые отходы, которые после термообработки в печах могут содержать указанные токсиканты. При транспортировке, складировании и хранении на открытой местности рассматриваемых отходов загрязняющие их боевые отравляющие вещества (включая зарин) способны мигрировать в окружающую среду и представлять дополнительный источник опасности для контактирующих.

Цель данного исследования – определение допустимого содержания зарино в отходах после печей объектов по уничтожению химического оружия.

Материалы и методы

В процессе выполнения работ использован о-изопропилметилфторфосфонат (зарин) с массовой долей основного вещества 95,0%.

Токсикант представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость, без запаха или со слабым фруктовым запахом [6], с плотностью $d_4^{20} = 1,094$ г/см³. Молекулярная масса – 140,11; летучесть при 20°C – 12,0 мг/л [6–11]. Хорошо растворяется в органических растворителях (спирте, ацетоне, дихлорэтане и др.). Жидкий зарин и его пары легко сорбируются пористыми материалами [6].

В почве гидролизует медленно. Стойкость на местности: летом в жидком виде до 5 часов и в парообразном состоянии до 20 часов, зимой – до 2-х суток [6].

В качестве модельных твёрдых отходов после печей (ОПП) использовали золу, образующуюся в результате сжигания в НИИГТП ветоши, фильтровальной бумаги, пластиковой спецодежды, загрязнённых заринот в процессе выполнения различных экспериментов.

На момент выполнения работ отсутствовали утверждённые в законодательном порядке инструктивно-методические документы по экспериментальному обоснованию предельно допустимой концентрации токсиканта при его содержании в ОПП. В этой связи в процессе проведения исследований использовали действующие санитарные правила, методические рекомендации и соответствующее руководство [12–14].

В процессе выбора методов исследований исходили из общеизвестного факта о том, что данный токсикант наиболее опасен при ингаляционном воздействии, в связи с чем в настоящей работе особо важным показателем являлся воздушно-миграционный [9–11]. Учитывая при этом, что разрабатываемый гигиенический норматив направлен на обеспечение безопасности контактирующих, занятых в работах по ликвидации объектов уничтожения химического оружия. Критериально значимым определён уровень хемотоксиканта, не превышающий его ПДК в воздухе рабочей зоны ($2,0 \cdot 10^{-5}$ мг/м³) [15].

Помимо указанного принимали во внимание тот факт, что зарин, содержащийся в отходах после печей, при их складировании и хранении на открытой местности способен мигрировать в подземные воды и оказывать негативное влияние на общесанитарное состояние грунта и растения. Основываясь на этом, выполняли водно-миграционные исследования, а также оценивали состояние микробоценоза почвы и влияние отравляющего вещества на рост и развитие корневой системы высших растений.

Характеристику миграционной водной опасности ОПП, контактировавших с токсическим веществом, проводили, используя в качестве модельного почвенного эталона (МПЭ) предварительно подготовленный средне-мелкозернистый карьерный песок, отобранный с глубины не менее 3-х метров от поверхности почвы, который помещали в миграционные колонки [13, 14]. В качестве критериально значимого принимали уровень содержания тестируемого вещества в отходах, при котором оно мигрирует из МПЭ в грунтовые воды в количествах, не превышающих ПДК_{в.в.} зарины – $5,0 \cdot 10^{-5}$ мг/л [16].

В опытах по воздействию загрязнённых веществом ОПП на микробоценоз почвы определяли степень угнетения численности микроорганизмов основных групп (бактерии и грибы). Статистически значимым считали подавление развития всех исследуемых групп

микроорганизмов, а также стимуляцию роста образования клеток *E. coli* и микромицетов на 50% и более [13, 14].

В ходе выполнения исследований фитотоксичности ОПП, содержащих оцениваемое соединение, использовали семена ячменя и овса [13, 14, 17]. Достоверными принимали отклонения всхожести семян и развития корневой системы растений в опытных группах относительно аналогичных показателей в контроле более чем на 20% [13, 14].

Позитивным контролем во всех опытах служил водный экстракт оцениваемого отхода, не содержащий токсикант. Негативным контролем являлась отстоянная дехлорированная вода.

Перед началом экспериментов определяли основные физико-химические характеристики почвы, МПЭ и их смеси общепринятыми методами [13, 14].

Соотношение количества песка и модельной почвы в смеси подбирали таким образом, чтобы общий углерод по Тюрину (показатель, характеризующий наличие почвенного углерода, пригодного для питания микроорганизмов) не превышал 0,5% [13, 14]. Вследствие этого выбрано соотношение МПЭ и модельной почвы 2:1. При указанном соотношении создавали экстремальные условия (обеднённая почвенная органика) для проведения экспериментов по изучению воздействия веществ на микробоценоз [13, 14].

В исследованиях использовали почву (верхний слой 0 – 25 см), отобранную в районе размещения одного из объектов по уничтожению ФОВ, расположенного в пос. Кизнер Удмуртской Республики, не загрязнённую рассматриваемым токсикантом.

Результаты и обсуждение

При постановке экспериментов по оценке воздушно-миграционной опасности с целью равномерного распределения в модельных отходах токсикант в концентрациях: 1,0, 0,5 и 0,25 мг/кг вносили в экспериментально установленный объём дистиллированной воды, необходимый для минимального увлажнения 1,0 кг измельчённой золы (190,0 мл).

Химагент в пробах воздуха определяли колориметрическим методом [16].

Анализ полученных данных позволил установить, что длительность миграции вещества прямо зависела от уровня его содержания в отходах. Так, при загрязнении ОПП зарином в концентрациях 1,0 и 0,5 мг/кг в течение 2 часов обнаружено его присутствие в воздухе

(табл. 1). При понижении уровня содержания вещества до 0,25 мг/кг химагент в пробах воздуха отсутствовал.

Минимальная концентрация вещества в отходах, обеспечивающая его миграцию в воздух, превышая уровень ПДК_{р.з.}, составила 1,0 мг/кг, которая определена как пороговая. Соответственно в качестве подпороговой (недействующей) концентрации зарина в ОПП по миграционному воздушному показателю вредности, установлена величина 0,5 мг/кг.

В процессе выполнения опытов по оценке водно-миграционной опасности токсиканта в верхний слой сборных секционных колонок, содержащий сухие отходы, вносили водные растворы вещества в концентрациях 2,0, 1,0 и 0,5 мг/кг.

В ходе выполнения опыта выход соединения в фильтрационные воды во всех уровнях не зарегистрирован. Объяснением данному факту может служить то обстоятельство, что вещество в настоящих исследованиях продолжительный период времени находилось в сильно щелочной среде (рН = 11,2).

На основании представленных данных можно сделать следующий вывод. В рамках проведённого эксперимента по водно-миграционному показателю вредности минимально действующая концентрация вещества не определена, с учётом чего подпороговым уровнем по рассматриваемому критерию следует признать максимальную в данном опыте величину зарина – 2,0 мг/кг, обеспечивающую его миграцию в фильтрационные воды ниже уровня ПДК воды водоёмов.

Общезвестно, что загрязнение почвы различными химическими соединениями вызывает изменения в составе её микронаселения и основных биохимических процессах. Исходя из этого, а также требований действующих инструктивно-методических документов [8–10] проведены экспериментальные исследования по влиянию зарина, содержащегося в водных экстрактах из отходов после печей, на микрофлору почвы.

При постановке опытов в качестве основных групп тест-организмов использовали: *E. coli*, микромицеты, актиномицеты и сапрофитные бактерии.

Токсическое влияние химагента изучали в следующих концентрациях: 1,0, 0,5 и 0,25 мг/кг.

Анализ полученных данных указывает на то, что наличие в грунте водных вытяжек из ОПП с заринем негативно влияет на его микробоценоз, вызывая разнонаправленный характер изменений численности почвенной микрофлоры в зависимости от продолжительности опыта. В частности, при содержании в золе данного токсиканта на уровне 1,0 мг/кг в первые сутки опыта установлен достоверный активный рост *E. coli* (57,68%), свидетельствующий об определённой стрессовой реакции у данного вида на влияние химагента и о повышенном содержании в почве фосфорной «подкормки» (табл. 2). Кроме того, отмеченный факт указывает на вероятностный сдвиг биологического равновесия в соотношении микробных сообществ. В то же время на третьи сутки исследований вследствие естественного снижения содержания фосфора в почве при воздействии вещества в этой же концентрации выявлено достоверное угнетение численности данных бактерий (66,36%). При снижении содержания токсиканта в ОПП до 0,5 мг/кг и ниже отличий от контроля не обнаружено.

Помимо указанного выявлено токсическое влияние вещества на наиболее распространённую в почве группу сапрофитных бактерий. В частности, установлено угнетение развития данной микрофлоры до 66,06% в первые сутки опыта при воздействии химагента только в концентрации 1,0 мг/кг (табл. 3).

Следует отметить, что на протяжении всего эксперимента численность колоний микромицетов и актиномицетов не имела межгрупповых отличий (табл. 4, 5).

С учётом изложенного сделан вывод о том, что зарин при его содержании в ОПП на уровне 1,0 мг/кг является пороговым, а концентрация 0,5 мг/кг – подпороговой (максимально допустимой).

Таблица 1

Динамика поступления паров зарина в воздух из отходов после печей

Содержание зарина в ОПП, мг/кг	Сроки отбора проб воздуха из камеры		
	1 час	2 час.	3 час.
	Концентрация зарина в воздухе, мг/м ³		
1,0	2,8·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁶	–
0,5	1,3·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁶	–
0,25	–	–	–

Примечание: – не обнаружено.

Таблица 2

Влияние зарина, содержащегося в водном экстракте отходов после печей, на численность *E. coli* (колониобразующие единицы / 1 г почвы с учётом влажности)

Период посева, сутки	Негативный контроль		Позитивный контроль					
	M±m	эффект воздействия, %	1,0		0,5		0,25	
			M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %
0 (фон)	45,17 ± 3,34	-	-	-	-	-	-	-
1	107,50 ± 6,98	26,37	214,17 ± 17,43	57,68*	180,83 ± 11,56	33,13	193,33 ± 16,79	42,33
3	74,25 ± 4,67	20,09	89,17 ± 5,98	66,36*	65,00 ± 4,97	27,11	72,50 ± 4,45	18,69
7	1,92 ± 0,08	13,02	2,17 ± 0,09	13,02	1,83 ± 0,12	15,67	2,75 ± 0,07	26,73

Примечание: * – отлится, выходящие за пределы соответствующих критерияльных значений.

Таблица 3

Численность сапрофитной микрофлоры под воздействием зарина, содержащегося в водном экстракте отходов после печей (колониобразующие единицы / 1 г почвы с учётом влажности)

Период посева, сутки	Негативный контроль		Позитивный контроль					
	M±m	эффект воздействия, %	1,0		0,5		0,25	
			M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %
0 (фон)	1382,32 ± 97,03	-	-	-	-	-	-	-
1	1238,34 ± 84,54	6,86	449,17 ± 34,35	66,06*	1908,33 ± 97,34	44,21	1723,33 ± 93,67	30,23
3	1833,33 ± 105,34	16,73	1526,66 ± 97,21	26,75	1908,33 ± 97,91	25	1543,33 ± 99,23	1,09
7	1641,66 ± 108,34	13,81	1415,00 ± 97,52	8,36	1105,00 ± 82,56	21,91	1366,66 ± 77,91	3,42
10	826,67 ± 75,51	6,45	880,00 ± 43,62	23,48	1081,66 ± 96,67	22,92	1154,99 ± 75,97	31,25

Примечание: * – отлится, выходящие за пределы соответствующих критерияльных значений.

Таблица 4

Численность микромицетов под воздействием зарина, содержащегося в водном экстракте отходов после печей (колониобразующие единицы / 1 г почвы с учётом влажности)

Период посева, сутки	Негативный контроль	Содержание зарина в почвенной смеси, мг/кг								
		Позитивный контроль		1,0		0,5		0,25		
		M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	
0 (фон)										
1	4,83±0,08	-	2,58±0,17	24,56	3,00±0,15	16,28	2,75±0,14	6,59	2,33±0,14	9,69
3	3,42±0,14	3,17±0,19	7,31	29,02	2,25±0,21	29,02	2,97±0,08	6,31	2,87±0,16	9,46
7	2,25±0,07	2,50±0,14	11,11	19,59	2,08±0,17	16,8	2,75±0,11	10	2,50±0,17	0
10	3,42±0,18	2,75±0,12	19,59	19,59	2,75±0,11	0	2,67±0,13	2,91	3,08±0,15	12

Таблица 5

Численность актиномицетов под воздействием зарина, содержащегося в водном экстракте отходов после печей (колониобразующие единицы / 1 г почвы с учётом влажности)

Период посева, сутки	Негативный контроль	Содержание зарина в почвенной смеси, мг/кг								
		Позитивный контроль		1,0		0,5		0,25		
		M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	M±m	эффект воздействия, %	
0 (фон)										
1	1774,99±123,67	-	2583,33±175,76	5,66	2583,33±190,07	0	1746,66±105,89	32,39	2155,00±120,79	16,58
3	1800,00±179,67	1670,00±141,05	7,22	11,35	1738,00±137,93	4,07	1643,16±134,71	1,61	1686,67±149,94	1,06
7	931,66±79,67	910,00±66,05	2,32	11,35	945,00±84,82	3,85	931,00±81,04	2,31	997,50±87,54	9,61
10	708,83±67,64	789,31±65,69	11,35	11,35	801,45±77,73	1,54	704,33±63,02	10,77	802,38±67,96	1,66

симально недействующей) по воздействию на микробоценоз почвы.

При выполнении опытов по оценке фитотоксичности использовали водные вытяжки из отходов после печей, загрязнённые заринном в концентрациях: 4,0, 2,0 и 1,0 мг/кг.

В процессе выполнения эксперимента выявлено, что содержащийся в ОПП химагент в концентрациях 4,0 и 2,0 мг/кг оказывал негативное влияние на способность семян овса к прорастанию, о чём свидетельствуют статистически значимые межгрупповые различия культуры от контроля (табл. 6).

Помимо указанного токсикант при содержании в отходах в концентрации 4,0 мг/кг проявлял токсические свойства только в отношении корневой системы ячменя, угнетая (до 23,2%) её рост и развитие (табл. 7).

Однако при загрязнении химагентом в концентрациях 2,0 мг/кг и ниже достоверных отличий в формировании корней тест-

растений в течение всего эксперимента не выявлено.

С учётом полученных данных сделан вывод о том, что концентрация зарина – 2,0 мг/кг является пороговой, а уровень 1,0 мг/кг – недействующим по транслокационному показателю вредного действия токсиканта, содержащегося в золе.

Обобщая результаты проведённых исследований, можно констатировать тот факт, что отходы после печей, загрязнённые заринном, приводят к весьма существенным изменениям биогеоценологических функций почвы: миграции высокотоксичного вещества в воздух, токсическому воздействию на микробоценоз, негативному влиянию на высшие растения (табл. 8).

Наиболее опасными являются миграционный воздушный и общесанитарный показатели вредности, которые и приняты в качестве лимитирующих факторов при обосновании гигиенического норматива.

Таблица 6

Влияние зарина, содержащегося в водном экстракте отходов после печей, на всхожесть семян

Период наблюдения, сутки	Концентрация зарина в водном экстракте ОПП, мг/кг	Ячмень		Овёс	
		всхожесть, %	отличие от контроля, %	всхожесть, %	отличие от контроля, %
3	Негативный контроль	90,00	-	54,48	-
	Позитивный контроль	89,29	0,79	63,33	16,24
	4,0	80,00	10,4	48,28	23,77*
	2,0	82,76	7,31	46,67	26,31*
	1,0	83,33	6,67	56,67	10,52

Примечание: * – отличия, выходящие за пределы соответствующих критериальных значений.

Таблица 7

Влияние зарина, содержащегося в водном экстракте отходов после печей, на развитие корней тест-растений, см

Период наблюдения, сутки	Концентрация зарина в водном экстракте ОПП, мг/кг	Ячмень		Овёс	
		M±m	отличие от контроля, %	M±m	отличие от контроля, %
7	Негативный контроль	13,16±0,94	-	11,80±0,78	-
	Позитивный контроль	15,39±1,12	16,94	13,69±0,96	16,02
	4,0	11,82±0,85	23,20*	14,33±0,84	4,67
	2,0	14,01±0,76	8,97	13,99±1,07	2,19
	1,0	15,43±0,94	0,26	14,21±0,78	3,8

Примечание: * – отличия, выходящие за пределы соответствующих критериальных значений.

Таблица 8

Комплексная оценка воздействия зарина, содержащегося в ОПП, на почву

Показатели вредности	Недействующие концентрации вещества в ОПП, мг/кг
Миграционный водный	2,0
Транслокационный	1,0
Общесанитарный (микробоценоз)	0,5
Миграционный воздушный	0,5

Экспериментально обоснованная предельно допустимая концентрация зарина в отходах после печей составляет 0,5 мг/кг.

Литература

- Петров С.В. Основные проблемы уничтожения химического оружия в Российской Федерации // Рос. хим. ж. им. Д.И. Менделеева. 1993. Т. 37. № 3. С. 5–7.
- Агаджанов Г.Л., Коновалов Е.Н., Кушнер П.Ф., Никулин А.В. Международные соглашения в области химического разоружения и проблема обеспечения безопасного уничтожения химического оружия // Рос. хим. ж. им. Д.И. Менделеева. 1993. Т. 37. № 3. С. 8–10.
- Горский В.Г., Курочкин В.К., Дюмаев К.М., Новосельцев В.Н., Браун Д.Л. Анализ риска – методологическая основа обеспечения безопасности химико-технологических объектов // Рос. хим. журнал. 1994. № 2. С. 54–61.
- Буслаев Н.Ю., Иванов Ю.А., Козяков В.П., Маркин Б.А. Концептуальные проблемы разработки системы медицинского обеспечения Государственной программы уничтожения химического оружия // Рос. хим. ж. им. Д.И. Менделеева. 1994. Т. 38. № 2. С. 85–87.
- Холстов В.И., Тарасевич Ю.В., Григорьев С.Г. Пути решения проблемы безопасности объектов по уничтожению химического оружия // Рос. хим. ж. им. Д.И. Менделеева. 1995. Т. 39. № 4. С. 65–73.
- Справочник №3 (86) – 4 по свойствам веществ Списка 1 Конвенции по запрещению химического оружия / Федеральное управление медико-биологических и экстремальных проблем при Министерстве здравоохранения Российской Федерации НИИ «Медстатистика». М. 1999. С. 21–24.
- Чиж И. М. Указания по военной токсикологии. Министерство обороны РФ, Главное военно-медицинское управление. М. 2000. 300 с.
- Франке З., Франц П., Варнке В. Химия отравляющих веществ. М.: Химия, 1973. Т. 1. 236 с.
- Лошадкин Н. А., Полумисков Ю. М. Военная токсикология и вопросы медицинской защиты от химического оружия. М.: Издание академии, 1985. 188 с.
- Голиков С. Н., Саноцкий И. В., Тиунов Л. А. Общие механизмы токсического действия. Л.: Медицина, 1986. 280 с.
- Александров В. Н., Емельянов В. Н. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1991. Ч. 1. С. 117–161.
- 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.
- Методические рекомендации по обоснованию ПДК химических веществ в почве. М.: 1982. Изд. 2-е. Гос. № 2609 – 82. 57с.
- Гончарук Е. И., Сидоренко Г. И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве. Руководство. М.: Медицина, 1986. 132 с.
- Экспериментальное обоснование предельно допустимых концентраций зарина и зомана в воздухе рабочей зоны: отчёт о НИР. НИИГТП; рук. Калинин Н. И. Волгоград. 1984. Т. 1. 173 с. Инв. № 54.
- Экспериментальное обоснование предельно допустимой концентрации зарина в воде водоемов: отчёт о НИР. НИИГТП; рук. П. Е. Шкодич. Волгоград. 1980. 127 с. Инв. № 59.
- Методические рекомендации. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности. М. 2007. МР 2.1.7.142.7. 16 с.