

УДК 504.75.06:621.039.7

Оценка дермального риска для населения, проживающего в районе дампинга химического оружия в Балтийском море

© 2009. М.Н. Каткова, н.с.,

Государственное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун»,
e-mail: katkova@typhoon.obninsk.ru

Химическое оружие, затопленное во времена Второй мировой войны в Балтийском море, является предметом озабоченности стран, прилегающих к району дампинга. Существуют доказательства, что рыбаки и население указанного района периодически контактируют с выловленными частями боеприпасов и затвердевшими сгустками отравляющих веществ. Подобный контакт является источником потенциальной опасности для человека. На основе имеющихся натуральных и литературных данных проведена оценка дермального риска для населения о. Борнхольм, расположенного в районе захоронения химического оружия в Балтийском море. Показано место этого пути воздействия в оценке риска для населения рассматриваемого района.

Chemical weapon dumped in the Baltic Sea during WWII is the subject of concern of the countries adjoining the dumping site. It was proved that fishermen and population contact with some fished out parts of ammunition and solid clots of poison substances. Such a contact is a source of potential danger. Dermal risk of the population of Bornholm Island that is situated near chemical weapon dumping site has been estimated on the ground of natural and literature data available. The role of this impact within other risks is estimated.

Ключевые слова: химическое оружие, остров Борнхольм, дермальный риск, иприт, кожная абсорбция

Key words: chemical weapon, Bornholm Island, dermal risk, iprit, skin absorption

Химическое оружие (ХО), затопленное во времена Великой Отечественной войны в морях и океанах, до настоящего времени вызывает беспокойство общественности и населения, прилегающих к региону дампинга стран. Доподлинно известно большое количество мест затопления ХО – Балтийское море и Датские проливы, пролив Ла-Манш к западу от Шотландии, Белое море и другие. В данной статье особое внимание уделено району о. Борнхольм, расположенному в Балтийском море. К настоящему времени сведения Хельсинской Комиссии (HELCOM) о затоплениях в Балтийском море и в Датских проливах химического оружия, произведённого Германией накануне и в годы Второй мировой войны, являются наиболее полными, хотя и с некоторыми пробелами. В период с 1935-го по 1945 год объём производства отравляющих веществ (ОВ) превысил 65 тыс. т [1]. После демилитаризации Германии около 300 тыс. т ХО оказалось в распоряжении США и Великобритании и было затоплено в проливе Скагеррак на глубинах от 200 м до 700 м. Трофейное оружие, взятое советскими войсками, в 1947 – 1948 гг. было затоплено в Балтийском море в Борнхольмской впадине на глубинах около 100 м (35 тыс. т) и в южной части Готланской

впадины на глубинах 70–105 м (2 тыс. т). В таблице 1 приведены количества и виды ХО, затопленного в Балтийском море [2–4].

Основной целью работы является оценка потенциального риска для населения района захоронения химического оружия по перкутанному пути воздействия химических агентов. В рамках поставленной цели решалась задача показать, что гипотетическая ситуация с воздействием иприта, растворённого в транспортирующей среде не является катастрофической, но в то же время необходимы дальнейшие исследования этого пути воздействия на население в районах дампинга химического оружия.

Поведение иприта в морской воде и пути воздействия на человека

Большая часть химических агентов и продуктов их деградации имеют ограниченную растворимость и с разной скоростью разлагаются в морской воде. При низких температурах в морской воде иприты находятся в желеобразной или затвердевшей форме, остальные виды химических агентов либо гидролизуются, либо сильно адсорбируются донными отложениями.

Таблица 1

Количество и виды химического оружия, затопленного в районе о. Борнхольм

Расположение мест затопления химического оружия	Количество химических боеприпасов, т	Масса отравляющих веществ, т	Тип отравляющего вещества
Восточная часть акватории о. Борнхольм	~32	~11	Иприт, кларк I, кларк II, адамсит, хлороацетофенон, фосген, азотистый иприт, табун
Юго-западная часть акватории о. Борнхольм	~15*	–	нет данных

Примечание: * – расчётные данные.

Многочисленные источники и анализ ранее полученной информации о содержании и поведении химических агентов в компонентах морской среды Борнхольмской впадины указывают на то, что накожная абсорбция не является основным и единственным путём воздействия агентов химического оружия на человека, однако полностью исключить этот путь нельзя. Есть неопровержимые доказательства того, что население рассматриваемого района дампинга, особенно рыбаки, периодически контактируют с выловленными со дна моря «кусками» химического оружия, которое, попадая на поверхность кожи или одежды, если сразу не принять защитные меры, может вызвать серьёзные ожоги и эритемы. В период с 1985-го по 1992 год было зафиксировано 342 случая, когда куски иприта были механически выловлены сетями рыбаков из моря [2]. И это только официальные данные.

Из-за высокой липофильности токсикологически значимые количества иприта быстро абсорбируются эпителиальными тканями. Абсорбция через кожу зависит от толщины эпидермиса, наличия одежды и присутствия влаги, которая увеличивает проникновение [5]. Из общего количества иприта, контактирующего с кожей, 80% испаряется и только 20% абсорбируется. Из абсорбированной фракции около 12% остаётся на поверхности, а оставшиеся 88% попадают в кровотоки [6]. Renshow отметил, что скорость проникновения составляет 1–4 мкм(см²) мин. при температуре 24 °С.

В работе A.P. Watson and G.D. Griffin «Toxicity of Vesicant agents scheduled for destruction by the Chemical Stockpile Disposal Program» описан механизм действия иприта. Иприт является классическим алкилирующим агентом и быстро реагирует с компонентами ДНК, РНК и протеинами [7–11].

Достаточно давно известно, что иприт вызывает множественные цитологические

нарушения [12]. Из-за схожести клеточных повреждений, вызванных ипритом и X-лучами, иприт и другие химические вещества похожего действия иногда называют термином «радиомиметические», т. е. которые имитируют воздействие радиации [13, 14]. Таким образом, при хроническом воздействии иприта и ему подобных веществ, так же как и при хроническом облучении, происходит накопление агента в организме человека.

Оценка риска для критической группы населения при накожной экспозиции

Кожная абсорбция является примером прямого поглощения через наружные барьеры организма. Оценка накожных экспозиций проводится на основе расчётной величины абсорбированной дозы. В нашем случае оценивается доза от химического вещества, которое находится в транспортирующей среде, а сама среда не поглощается в том же количестве, как «представляющий интерес загрязнитель» [15].

Для расчёта абсорбированной дозы использовали методы, описанные в работах [16–8].

Как было отмечено выше, риск при накожном воздействии химических веществ, как правило, рассчитывается через поглощённую дозу [16]. Поскольку для большинства химических веществ отсутствуют данные о референтных дозах при накожном воздействии, в качестве ориентировочной меры допустимого накожного воздействия используется величина поглощённой дозы, вычисленная из референтной дозы для перорального пути поступления.

$$RfD_{ABS} = RfD_o \cdot ABS_{GI}, \quad (1)$$

где RfD_{ABS} – референтная доза при накожной экспозиции химического вещества, мг/кг-сут;

Таблица 2

Характеристика и стандартные значения параметров

Параметр	Характеристика	Стандартное значение
DAD	Поглощённая доза, мг/кг-день	–
DAe	Абсорбированная доза за одно событие на экспонируемую площадь кожи, мг/см ² - событие	Для органических веществ: Если $t_e \leq t^*$, то $DAe = 2 \cdot K_p \cdot C_w \cdot (6 \cdot \theta_{aue} \cdot t_e / 3.14)^{0.5}$, Если $t_e > t^*$, то $DAe = K_p \cdot C_w \cdot \{ (t_e / (1+B)) + 2 \cdot \theta_{aue} \cdot (1+3 \cdot B+3B^2) / (1+B)^2 \}$
Cw	Концентрация вещества в воде	Предел обнаружения иприта в воде – 0,015 мг/л [19]. Максимально возможная концентрация иприта в воде – $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л [20].
EV	Частота контакта, число контактов/день	1 контакт/год=0,0027 контактов/день
ED	Продолжительность воздействия, лет	30
EF	Частота воздействия, дней/год	350 день/год
SA	Площадь участка кожи, см ²	18000 см ² . Экспонируемые части тела – голова и кисти рук. Фракция общей поверхности тела 0,13–2340 см ² [18]
BW	Масса тела, кг	70
AT	Период усреднения экспозиции, лет	30 лет; канцерогены 70 лет
ABS	Коэффициент кожной резорбции, отн. ед.	Определяется свойствами вещества
Kp	Коэффициент кожной проницаемости, см/час	$Lg Kp = -2,8 + 0,67 Kow - 0,0056 MW$
MW	Молекулярная масса, г/моль	Иприт: 159,08
lgKow	Коэффициент распределения октанол-вода	1,37
S	Растворимость вещества в воде	0,8
te	Продолжительность одного события, час/событие	3
B	Коэффициент соотношения между проницаемостью через роговой слой кожи и эпидермис	$B = (K_p \cdot MW^{0.5}) / 2,6$
thae	Лag-период на событие, час/событие	Для органических веществ: $thae = 0,16 \cdot 10^{(0,0056 MW)}$
Dsc	Эффективная диффузия для переноса вещества через кожу, см ² /час	Для органических веществ: $Dsc / Lsc = 10^{(-2,8 - 0,0056 MW)}$
Lsc	Толщина кожных покровов, см	10^{-3}
t*	Время достижения равновесного состояния, час	Для органических веществ, если $B \leq 0,6$, то $t^* = 2,4 \cdot thae$; если $B > 0,6$, то $t^* = (b - (b^2 + c^2)^{1/2} \cdot (Lsc^2 / Dsc))$, где $b = (2(1+B)^2 / 3.14) - c$ $c = (1+3B+3B^2) / (3(1+B))$

RfD_o – референтная доза при пероральном поступлении вещества, мг/кг-сут. Для иприта это значение равно $1 \cdot 10^{-5}$ (мг/кг-сут).

Для вычисления неканцерогенного риска при дермальном воздействии химического вещества на человека используют индекс опасности равный отношению среднесуточной дозы при накожном воздействии химического вещества к референтной дозе:

$$HQ_{ABS} = \frac{DAD}{RfD_{ABS}} \quad (2)$$

Для канцерогенных веществ фактор канцерогенного потенциала при накожном воздействии также рассчитывается через фактор канцерогенного потенциала при пероральном пути поступления:

$$SF_{ABS} = \frac{SF_o}{ABS_{GI}} \quad (3)$$

где SF_{ABS} – фактор наклона (канцерогенного потенциала) при абсорбции кожными покровами;

SF_o – фактор канцерогенного потенциала при оральном потреблении вещества, равный для иприта $9,5$ (мг/кг-сут)⁻¹;

ABS_{GI} – фракция загрязнителя, абсорбированная в ЖКТ.

Значение дермального канцерогенного риска определяют по формуле:

$$Dermal_cancer_risk = DAD \cdot SF_{ABS} \quad (4)$$

Формула расчета средней суточной дозы и стандартные значения факторов экспозиции при накожной экспозиции воды, содержащей химический агент:

$$DAD = \frac{(DAe \cdot EV \cdot ED \cdot EF \cdot SA)}{(BW \cdot AT \cdot 365 \cdot 1000)} \quad (5)$$

Характеристика и стандартные значения параметров к уравнению (5) представлены в таблице 2.

Для расчёта среднесуточной дозы и, в частности, параметра абсорбированной дозы за одно событие на экспонируемую площадь кожи (DAe) использовали различные значения концентрации иприта в воде – предел обнаружения иприта в воде, равный $0,015$ мкг/л

[11] и ПДК в.в. для иприта в воде водоёмов, приведённое в отечественном документе [21] – $2 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Эти концентрации были использованы для расчётов ввиду того, что реальные концентрации иприта в воде Балтийского моря гораздо ниже порога обнаружения [19].

Среднесуточную поглощённую дозу рассчитывали для различных периодов усреднения экспозиции – 30 лет для оценки неканцерогенных эффектов и 70 лет для канцерогенов.

Как было отмечено выше, только 20% попавшего на кожу иприта абсорбируется кожными покровами. Исходя из этого было сделано предположение, что значение фракции загрязнителя, абсорбированного в ЖКТ (ABS_{GI}), составляет 0,2.

В соответствии с формулами (1) и (3) были рассчитаны RfD_{ABS} и SF_{ABS} . Значение референтной дозы при накожном воздействии составило $2 \cdot 10^{-6}$ мг/кг-сут, фактор канцерогенного потенциала – $47,5$ (мг/кг-сут)⁻¹.

Рассчитанные значения коэффициентов для оценок риска были следующие: коэффициент накожной проницаемости составил $0,00164$ см/час, коэффициент соотношения между проницаемостью через роговой слой кожи и эпидермис – $0,008$, лаг-период на событие ($thae$) – $1,24$ час/событие.

Для двух различных концентраций иприта в воде $0,015 \cdot 10^{-3}$ мг/л и $2,0 \cdot 10^{-4}$ мг/л значения абсорбированной дозы за одно событие на экспонируемую площадь кожи (DAe) составили $1,3 \cdot 10^{-7}$ мг/см²-событие и $1,7 \cdot 10^{-6}$ мг/см²-событие соответственно. В таблице 3 представлены расчётные значения рисков при накожном воздействии для периодов усреднения экспозиции, равных 30 лет для неканцерогенного воздействия и 70 лет для канцерогенных эффектов.

Качественный анализ неопределённостей в оценках риска

Информация о риске не была бы полной, если не отметить основные неопределённости, связанные с его оценкой. Здесь следует

Таблица 3
Значения канцерогенного и неканцерогенного риска для населения при накожном воздействии иприта

Риск	Концентрация иприта в воде, мг/л	
	$0,015 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
Неканцерогенный	0,001	0,014
Канцерогенный	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$

указать, что источником неопределённости являются следующие аспекты:

- нет чёткой статистической информации о частоте случаев контакта населения с агентами химического оружия;
- отсутствуют натурные данные о реальных концентрациях иприта в воде;
- отсутствуют данные о референтных дозах и факторах канцерогенного потенциала при кожном воздействии;
- исходя из литературных данных консервативно принято, что значение фракции загрязнителя, абсорбированного в ЖКТ (ABSGI), составляет 0,2.

Выводы

В связи с тем, что концентрации в воде, используемые для расчётов, были достаточно низки, то и среднесуточные дозы при кожном воздействии иприта имели довольно низкие порядки величины.

Согласно классификации, приведённой в [17, 18], индивидуальный канцерогенный риск в течение всей жизни, равный или меньший 10^{-6} , характеризуется как пренебрежимо малый, не отличающийся от обычных, повседневных рисков. Подобные риски не требуют никаких дополнительных мероприятий по их снижению, и их уровни подлежат только периодическому контролю.

Полученные оценки индивидуального канцерогенного риска ($4,2 \cdot 10^{-8}$ и $8,4 \cdot 10^{-7}$) значительно ниже нормируемого уровня, следовательно, риск кожного воздействия иприта в транспортирующей среде на население пренебрежимо мал, а путь поступления указанного вещества не является доминирующим.

Аналогичная ситуация и с неканцерогенными рисками. Рассчитанные коэффициенты опасности (0,001 и 0,014) значительно ниже принятого нормативного значения, равного 1, превышение которого означает, что вероятность развития у человека вредных эффектов при ежедневном поступлении вещества в течение жизни несущественна и такое воздействие характеризуется как допустимое.

Литература

1. Пака В.Т. Затопленное химическое оружие: состояние проблемы // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 2. С. 99–109.
2. HELCOM – Helsinki Commission. Update of a report dated 7 May 1985 concerning environmental, health and safety aspects connected with the dumping of war gas

ammunition in the waters around Denmark // HELCOM 14.10.1. 1993 a.

3. HELCOM – Helsinki Commission. Chemical munitions in the southern and western Baltic Sea – compilation, assessment and recommendations. Federal Maritime and Hydrographic Agency. Hamburg, Germany. May, 1993 b.

4. HELCOM – Helsinki Commission. Complex analysis of the hazard related to the captured German chemical weapon dumped in the Baltic Sea // HELCOM CHEMU 2.2.1. Rev.1. 1993 c.

5. Papirmeister B., Feister A.J., Robinson S.I., Ford R.D. Medical Defense Against Mustard Gas: Toxic Mechanisms and Pharmacological Implications // Boca Raton. FL: CRC Press, 1991.

6. Renshow B. Mechanism in production of cutaneous injuries by sulphur and nitrogen. Washington, DC: National Defence Research Committee, 1946. P. 479–518.

7. Dixon M., Needham D. Biochemical research on chemical warfare agents // Nature. 1946. V. 158. P. 432–438.

8. Grant W.M. Toxicology of the Eye / Ed. by Charles C. Thomas. Springfield. 1986. P. 2–35.

9. McNamara B.P., Owens E.J., Christensen M.K., Vocci F.K., Ford D.K., Rozimarek H. Toxicological basis for controlling levels of mustard in the environment // Edgewood Arsenal Special Publication EB-SP-74030. Aberdeen Proving Ground, MD. 1975. P. 3–56.

10. Papirmeister B., Gross C., Meier H., Petrali J., Johnson J. Molecular basis for mustard-induced vesication // Fundam. Appl. Toxicol. 1985. V. 5. P. 134–149.

11. Trapp R. The Detoxification and Natural Degradation of Chemical Warfare Agents. London: Taylor and Francis, 1985. P. 1–7.

12. Fell H., Allsopp M. The effect of repeated applications on minute quantities of mustard gas on the skin of mice // Cancer Res. 1948. V. 8. P. 177–181.

13. Gross C., Meier H., Papirmeister B., Brinkley F., Johnson J. Sulfur mustard lowers nicotinamide adenine dinucleotide concentrations in human skin grafted to athymic nude mice // Toxicol. Appl. Pharmacol. 1985. V. 81. P. 85–90.

14. Lohs K. Delayed Toxic Effects of chemical Warfare Agents: a Sipri Monograph. Stockholm: Almqvist and Wiksell, 1975. P. 4–29.

15. Paustenbach D.J. The practice of exposure assessment: A state-of-the-art review // Principles and methods of Toxicology / Ed. by A. Wallace Hayes. Philadelphia: Taylor and Francis, 2001. P. 11–15.

16. U.S.EPA – Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund. V. 1 : Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). EPA/540/R99/005. Washington, DC. July. 2004.

17. Онищенко Г.Г., Новиков С.М., Рахманин Ю.А., Авалиани С.Л., Буштуева К.А. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических

веществ, загрязняющих окружающую среду / Под ред. Ю.А. Рахманина, Г.Г. Онищенко М.: НИИ ЭЧ и ГОС, 2002. 408 с.

18. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. Р 2.1.10.1920-04. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. С. 143.

19. Savin Yu. Investigation of Chemical Contamination of the Marine Environment in the Sites of Chemical Weapons Dumping in the Baltic Sea // Report at the

Working Meeting of the Consortium. Helsinki, 2007. P. 1–35.

20. Концепция метрологического обеспечения уничтожения химического оружия и его бывших производств в Российской Федерации // Приказ Госкомитета РФ по стандартизации и метрологии от 11 марта 2001 года, № 78.

21. Новиков С.М. Алгоритмы расчёта доз при оценке риска, обусловленного многосредовым воздействием химических веществ. М.: Консультационный центр по оценке риска, 1999. С. 2–18.

УДК 628.349.087

Электрохимическая очистка разбавленных растворов травления производства печатных плат

© 2009. О.С. Гигина, аспирант, Н.А. Быковский, к.т.н., доцент, Е.А. Кантор, д.х.н., профессор, Уфимский государственный нефтяной технический университет, e-mail: gig-jlga@yandex.ru, nbikovsky@list.ru

Рассмотрены некоторые методы очистки сточных вод гальванических производств и производства печатных плат от тяжелых металлов. Проведена электрохимическая обработка разбавленных кислотных растворов травления производства печатных плат, содержащих медь. Изучено влияние разбавления водой травящего раствора на эффективность процесса электрохимического извлечения меди. Определены оптимальные параметры проведения процесса: катодная плотность тока и температура раствора.

Different methods of cleaning electroplating drain water and print plates production effluents of heavy metals were considered. Electrochemical processing of diluted acidic print plates production drain water of etching processes that contain copper was made. The influence of drain etching water dilution on the the process of electrochemical copper extraction was studied. The optimal technological parameters for the process such as solution temperature and density of cathodes current were determined.

Ключевые слова: сточные воды, очистка, медь (II), электролизёр
Key words: drain water, cleaning, copper (II), electrolyzer

На предприятиях приборостроения к экологически опасным видам производства относятся гальвано-химические процессы, в том числе и процессы, применяемые при изготовлении печатных плат. В этих процессах применяют химические реагенты более 100 наименований, значительное количество которых переходит в твердые, жидкие и газообразные отходы, обычно содержащие токсичные вещества, немалая доля которых является ценными материалами.

Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется свыше 460 тонн меди [1]. Соединения меди представляют значительную опасность для природной среды, поскольку

обладают высокой токсичностью и кумулятивным эффектом [2]. Отведение сточных вод таких производств в канализационные сети городов приводит к нарушению процессов биологической очистки и накоплению ионов металлов в органических осадках, создавая сложности при их утилизации и складировании.

Полноценное извлечение ионов тяжёлых металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов промышленных предприятий объясняется не только необходимостью защиты окружающей среды, но и ценностью самих металлов. Поэтому всё более пристальное внимание обращают на