

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к проведению практических работ по дисциплине
«Основы токсикологии»

Донецк
2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА «ПРИКЛАДНАЯ ЭКОЛОГИЯ
И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к проведению практических работ по дисциплине
«Основы токсикологии»

для обучающихся по направлению подготовки
20.03.01 «Техносферная безопасность»
профиль «Инженерная защита окружающей среды»
всех форм обучения

РАССМОТРЕНО
на заседании кафедры
прикладной экологии и охраны
окружающей среды
Протокол № 7 от 18.02.2021 г.

УТВЕРЖДЕНО
на заседании учебно-издательского
совета ДОННТУ
Протокол № 3 от 10.03.2021 г.

Донецк
2021

УДК 502:547.993(076)

М 54

Составитель:

Ганнова Юлия Николаевна– кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры прикладной экология и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

М 54 **Методические рекомендации к проведению практических работ по дисциплине «Основы токсикологии»** : для обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» профиль «Инженерная защита окружающей среды» всех форм обучения / ГОУВПО "ДОННТУ", Каф. прикладной экологии и охраны окружающей среды: сост. Ю.Н. Ганнова. – Донецк: ДОННТУ, 2021. – Систем. требования: Acrobat Reader. - Загл. с титул. экрана.

В методических указаниях приведены рекомендации и требования к проведению практических занятий по дисциплине «Основы токсикологии».

УДК 502:547.993(076)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Цели и задачи дисциплины. Компетенции.....	6
2 Перечень тем практических занятий.....	7
3 Основное содержание и задания практических занятий.....	8
Тема 1. Основные понятия токсикологии.....	8
Тема 2. Связь токсичности органических соединений с химическим строением.....	10
Тема 3. Токсикокинетика.....	12
3.1. Поступление токсиканта в организм.....	12
3.2. Выведение токсиканта из организма.....	13
Тема 4. Определение ОБУВ в воздухе рабочей зоны.....	14
4.1 Расчет ориентировочных ПДК (ОБУВ) по показателям токсичности.....	15
4.2 Расчеты некоторых физических и физико-химических констант....	17
4.3 Расчеты показателей биологического действия нелетучих органических соединений.....	19
Тема 5. Определение ОБУВ для атмосферного воздуха, для воды водоемов санитарно-бытового назначения, для почвы.....	20
5.1 Определение ОБУВ для атмосферного воздуха.....	20
5.2 Определение ОБУВ для воды водоемов санитарно-бытового назначения.....	21
5.3 Определение ОБУВ для почвы.....	21
Тема 6. Определение ОБУВ в пищевых продуктах и опасности токсиканта во внешней среде.....	22
6.1 Расчет ОБУВ в пищевых продуктах.....	22
6.2 Определение опасности токсиканта во внешней среде.....	23
Тема 7. Определение класса опасности промышленных отходов.....	24
7.1 Класс опасности по ЛД ₅₀	24
7.2 Расчет класса опасности по ПДК в почве.....	25
Литература.....	27
Приложение А Физико-химические и токсикологические свойства ингредиентов, входящих в состав промышленных отходов.....	28

ВВЕДЕНИЕ

Подготовка к практической деятельности в рыночных условиях специалистов, владеющих теоретическими знаниями по организации природоохранной деятельности определенного субъекта хозяйствования, а также были осведомлены в вопросах действующего общего и специфического (экологического) законодательства, нормативно-методической базой функционирования предприятий различных отраслей промышленности, позволит им эффективно исполнять обязанности инженера-эколога.

Целью данных методических рекомендаций является организация и повышение эффективности проведения практических занятий для студентов в процессе обучения по дисциплине «Основы экологической токсикологии».

Методические рекомендации по организации и проведению практических занятий подготовлены на основе ГОС ВПО по направлению для студентов направления подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность», профиль: «Инженерная защита окружающей природной среды», а также рабочей программы по вариативной дисциплине профессионального цикла «Основы токсикологии».

В методических указаниях приведены перечень тем для практических занятий, распределение часовой нагрузки по каждой из тем, задачи для решения на занятиях, а также перечень учебно-методических материалов по дисциплине.

Методические указания по организации и проведению практических занятий по дисциплине «Основы экологической токсикологии» могут быть использованы студентом и во время самостоятельной работы, а также в процессе подготовки к экзамену.

Задачи и вопросы, которые включены в методические рекомендации, составлены в соответствии с действующими законодательными и нормативно-методическими документами в сфере природопользования и охраны окружающей среды.

1 ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ. КОМПЕТЕНЦИИ

Целью дисциплины является: формирование знаний о токсичных веществах, направленные на снижение и предотвращение загрязнения токсикантами.

Задачи дисциплины:

- изучение основных токсикантов в окружающей среде, особенностей поведения их в почве, воде, воздухе и влияние на здоровье человека.
- овладение методами определения токсикантов и навыками практических приемов диагностики объектов, пораженных загрязняющими веществами.
- выработка навыков в принятии решений для снижения и предотвращения опасности действия токсикантов в конкретной экологической ситуации.

В результате изучения студент обучающийся должен:

Знать:

- основы образования, трансформации, кумуляции токсикантов и основные группы загрязняющих веществ;
- характер их воздействия на организм человека, животных, растений, грибов;
- основные понятия токсикологии;
- стадии острых отравлений и факторы, определяющие их развитие;
- токсико-кинетические особенности различных видов отравления;
- основные группы ядовитых животных и растений.
- основы диагностирования наиболее часто встречающихся токсикозов.

Уметь:

- формулировать задачи токсикологии
- применять теорию рецепторов токсичности для характеристики видов связи яда с рецептором;
- характеризовать факторы, определяющие развитие отравлений и меры первой неотложной помощи;
- характеризовать влияние токсикантов на экосистему и здоровье человека;
- уметь применять критерии и концепции оценки токсичности вещества, в т.ч. оценочные критерии экологического риска;
- составить основные группы загрязнителей, путей их миграции, трансформации и накоплению в экосистемах;
- анализировать эпидемиологическую обстановку, может самостоятельно готовить и проводить научно-практические (прикладные) токсикологические исследования.

Владеть:

- информационными технологиями при использовании конкретных методов управления эколого-токсикологическими процессами;
- современными методами обнаружения несоответствия деятельности хозяйствующих субъектов требованиям природоохранного законодательства;
- методами обнаружения и количественной оценки основных загрязнителей в окружающей среде.

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

- способностью работать самостоятельно (ОК-8);
- способностью к познавательной деятельности (ОК-10);
- способностью пропагандировать цели и задачи обеспечения безопасности человека и природной среды в техносфере (ПК-11);
- способностью принимать участие в научно-исследовательских разработках по профилю подготовки: систематизировать информацию по теме исследований, принимать участие в экспериментах, обрабатывать полученные данные (ПК-20);
- способностью решать задачи профессиональной деятельности в составе научно-исследовательского коллектива (ПК-21).

2 ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Распределение учебных часов по дисциплине «Основы экологической токсикологии» представлено в табл. 1.

Таблица 1 – Распределение учебных часов практических занятий по темам дисциплины

Тема занятия	Объем, час. очная/очно- заочная/заочная	Литера тура
Тема 1. Основные понятия экотоксикологии.	2/2/0,5	[1, 2, 7]
Тема 2. Связь токсичности органических соединений с химическим строением	2/2/0,5	[1 – 7]
Тема 3. Токсикокинетика	3/3/0,5	[1 – 7]
Тема 4. Определение ОБУВ в воздухе рабочей зоны	3/3/1	[1 – 7]
Тема 5. Определение ОБУВ для атмосферного воздуха, для воды водоемов санитарно-бытового назначения, для почвы	2/2/0,5	[1,6, 7]
Тема 6. Расчет ОБУВ в пищевых продуктах Определение опасности токсиканта во внешней среде	3/3/0,5	[1, 5, 7]
Тема 7. Определение класса опасности промышленных отходов	2/2/0,5	[1, 2, 7]
	17/17/4	

3 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ И ЗАДАНИЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТОКСИКОЛОГИИ

❖ ПДК – предельно-допустимая концентрация токсиканта, которая при ежедневном воздействии в течение длительного времени на организм человека не вызывает каких-либо патологических изменений или заболеваний, обнаруживаемых современными методами исследования, а также не нарушает биологического оптимума для человека.

Для санитарной оценки воздушной среды используют следующие показатели:

❖ ПДК_{р.з.} – предельно-допустимая концентрация токсиканта в воздухе рабочей зоны, мг/м³. Различают максимально разовую ПДК рабочей зоны и среднесменную ПДК рабочей зоны.

Среднесменная ПДК_{р.з.} - это такая концентрация токсиканта, которая при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 часов в день, но не больше 42 часов в неделю, на протяжении всего рабочего стажа, не должна вызывать заболевания или отклонения в состоянии здоровья, определяемые современными методами как в период работы, так и в будущем этого человека и его потомков.

ПДК максимальная разовая – это такая концентрация токсиканта в воздухе рабочей зоны, которая при вдыхании на протяжении 30 минут не должна вызывать рефлекторные или субсенсорные реакции.

❖ ПДК токсиканта в атмосферном воздухе. Различают максимально-разовую и среднесуточную ПДК.

Максимально-разовая ПДК – это такая концентрация токсиканта в атмосферном воздухе, которая не вызывает рефлекторных или субсенсорных реакций при 30 минутном воздействии на человека.

Среднесуточная ПДК - это такая концентрация токсиканта в атмосферном воздухе, которая при круглосуточном вдыхании на протяжении всей жизни не вызывает никаких заболеваний, в том числе не вызывает отдаленных последствий и изменений в здоровье человека и его потомков.

❖ ОБУВ - ориентировочный безопасный уровень воздействия токсиканта – временный гигиенический норматив токсиканта, установленный расчетным методом для целей проектирования промышленных объектов. Определяется расчетным методом и устанавливается на 2-3 года.

❖ Среднесмертельная доза (ЛД₅₀) – это такое количество токсиканта, которое вызывает гибель 50 % мышей или крыс при введении в желудок и последующем 14-дневном наблюдении, мг/кг.

❖ Минимальная смертельная доза (ЛД_{min}) – это такое количество токсиканта, которое вызывает гибель только отдельных подопытных животных, мг/кг.

❖ Максимально переносимая доза (ЛД₀) – наибольшее количество токсиканта, которое не вызывает гибели подопытных животных, мг/кг.

❖ Среднесмертельная доза (ЛК₅₀) – среднесмертельная концентрация токсиканта, вызывающая гибель 50 % мышей или крыс при, соответственно, 2-ч и 4-ч часовом ингаляционном воздействии и последующем 14-дневном сроке наблюдений, мг/м³.

❖ Коэффициент возможности смертельного ингаляционного отравления (КВИО_{см}) – это отношение концентрации паров, насыщающих воздух при температуре 20 °С (С₂₀, мг/дм³) к среднесмертельной концентрации при ингаляционном пути поступления токсиканта (ЛК₅₀, мг/дм³).

❖ Коэффициент возможности острого ингаляционного отравления (КВИО_{остр}) - это отношение концентрации паров, насыщающих воздух при температуре 20 °С (С₂₀, мг/дм³) к порогу острого ингаляционного действия токсиканта (Lim_{ас}).

❖ Коэффициент кумуляции (K_k) – отношение дозы токсиканта, которая вызывает гибель 50 % подопытных животных при многократном воздействии к величине дозы, которая вызывает тот же эффект при однократном воздействии.

❖ Порог однократного острого воздействия (Lim_{ac}) – минимальное количество токсиканта, которое вызывает изменения на уровне физиологическо-приспособленческих реакций, мг/м³ или мг/дм³.

❖ Lim_{ch} – пороговая концентрация хронического действия токсиканта, которая определяется в эксперименте на животных, растениях при ингаляционном воздействии по 4 часа 5 раз в неделю на протяжении 4 месяцев, мг/м³.

❖ Зона биологического или острого действия ($Z_{остр}$) – это отношение среднесмертельной концентрации токсиканта (LK_{50}) к пороговой концентрации при однократном воздействии (Lim_{ac}).

❖ Зона хронического действия (Z_{ch}) – отношение пороговой концентрации при однократном воздействии (Lim_{ac}) к пороговой концентрации при хроническом воздействии (Lim_{ch}).

❖ Острая интоксикация – это результат однократного или кратковременного влияния токсиканта, который дает специфические проявления в течение короткого срока (до 7-14 суток) с момента аппликации.

❖ Подострая интоксикация – это результат разового или нескольких повторных введений токсиканта, что вызывает действие на короткий период и имеет некоторые экотоксические проявления.

❖ Хроническая интоксикация – результат длительного влияния токсиканта, что не всегда дает типичные экотоксические проявления.

Задания по теме 1

1. Определить среднесмертельную концентрацию (LK_{50}) для токсикантов, если зона острого действия равна 10,5, зона хронического действия 29,0, порог хронического действия (Z_{ch}) равен 0,01 мг/л. По значению LK_{50} определить класс опасности.

2. Определить порог хронического действия токсиканта (Lim_{ch}), если зона острого воздействия равна 40,9, зона хронического воздействия 55,0, а среднесмертельная концентрация при ингаляционном пути поступления равна 25 мг/л. По значению порога хронического воздействия определить класс опасности токсиканта.

3. Определить порог хронического действия толуола, если зона острого воздействия равна 49,0, зона хронического воздействия равна 13,0, LK_{50} равняется 32 мг/л. По значению порога хронического воздействия определить класс опасности токсиканта.

4. Определить LK_{50} для бензола, если зона острого действия равна 40,9, зона хронического действия 55,0, а порог хронического действия равна 0,02 мг/л. По значению LK_{50} определить класс опасности токсиканта.

5. Определить зону острого действия и зону хронического действия для четыреххлористого углерода, если порог острого действия равна 1,2 мг/л, порог хронического действия 0,05 мг/л, среднесмертельная концентрация при

ингаляционном введении равна 34,5 мг/л. По значению зоны острого действия и зоны хронического действия определить класс опасности токсиканта

ТЕМА 2. СВЯЗЬ ТОКСИЧНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ

Существует правило разветвленных цепей. В соответствии с этим правилом соединения с нормальной углеродной цепью оказывают более выраженный токсический эффект по сравнению со своими разветвленными изомерами. Так, нормальный пропиловый и бутиловый спирты более сильные вещества общетоксического действия, чем соответствующие изопропиловый и изобутиловый. Кроме того, циклические углеводороды, обладающие одной длинной боковой цепью, оказываются более токсичными, чем их изомеры, обладающие двумя или несколькими боковыми цепочками. Например, пары диметилциклогексана действуют слабее, чем пары этилциклогексана.

1. Замыкание цепи углеродных атомов ведет к увеличению силы действия углеводородов при их ингаляционном поступлении. Пары циклопропана, циклопентана, циклогексана и их гомологов действуют сильнее, чем пары соответствующих метановых углеводородов - пропана, пентана, гексана. Переход от предельного циклического соединения к ароматическому ведет к увеличению силы общетоксического действия при ингаляционном пути поступления: пары бензола и толуола действуют соответственно сильнее паров циклогексана и метилциклогексана.

2. Введение в молекулу гидроксильной группы в связи с увеличением растворимости, ослабляет силу действия соединения: спирты менее токсичны, чем соответствующие углеводороды. Однако усиление токсического действия происходит при увеличении числа атомов углерода, достигая максимума при применении бутилового или амилового спирта. Дальнейшие гомологи действуют слабее, при этом вторичные спирты — слабее первичных, третичные - слабее вторичных. Фенол оказывается в 5 - 10 раз токсичнее бензола. Циклогексанол токсичнее циклогексана. Раздражающее действие паров амилового спирта намного сильнее паров пентана.

3. Введение галогенов в молекулу органического соединения почти всегда сопровождается усилением токсичности и проявлением новых токсических эффектов, характерных для специфически действующих токсикантов. Существенное значение имеет место присоединения галогена. Различают два типа галогенпроизводных углеводородов: в первом типе соединений галоид находится в открытой цепи и потому более активен, во втором - входит в состав циклической или гетероциклической структуры молекулы и проявляет меньшую реакционную способность. Например, бромбензол более токсичен, чем бромтолуол. Атом хлора, введенный в ароматическое кольцо, все же приводит к увеличению раздражающего действия. Отмечено его нарастание в ряду бензол - хлорбензол - дихлорбензол. По всей вероятности, усиление раздражающего действия вызвано здесь увеличением химической активности соединения из-за введения хлора.

Хлорфенолы менее токсичны, чем бром и йодфенолы. Моногалогенфенолы

менее токсичны, чем полигалогенфенолы.

Если в молекуле, кроме атома хлора, имеется еще гидроксильная группа, то общетоксические свойства такого соединения ослабевают. Наличие атома хлора, наряду с какой-либо другой активной группой или атомом, например, кислородом, делает соединение высоко токсичным. Непредельные хлорпроизводные олефинов и диолефинов сильно раздражают слизистые оболочки (хлоропрен, дихлорбутены, хлоргидрины, дихлорметиловый эфир). Сильными раздражающими слезоточивыми газами являются галогензамещенные ароматических углеводородов, но только в случае положения галогена не в кольце, а в боковой цепи (хлористый бензил, бромистый бензил, йодистый бензил).

4. Введение в молекулу нитро-, нитрозо- и аминогрупп резко изменяет токсические свойства вещества. Нитропроизводные, как и ароматические амины, обладают метгемоглобинообразующим действием и выраженным влиянием на центральную нервную систему.

5. Наличие карбоксильной группы резко уменьшает токсичность, т.к. введение полярной группы увеличивает гидрофильность молекулы и потому такого вещества меньше накапливается в организме. Сульфаниловая кислота практически не токсична.

Известно, что первые члены многих гомологических рядов, которые можно считать производными метана, обладают более сильным токсическим и специфическим действием, чем последующие. Так, муравьиная кислота, формальдегид, метанол значительно токсичнее, чем соответственно уксусная кислота, ацетальдегид и этанол. Галогенпроизводные метана более токсичны, чем галогенпроизводные этана.

6. Введение в молекулу соединения кратных связей обычно говорит об усилении его способности к химическим реакциям, а потому и о повышении химической токсичности. В частности, они оказывают более выраженное раздражающее действие по сравнению с насыщенными соединениями. При этом токсичность тем выше, чем больше ненасыщенность соединения.

7. Пространственное расположение замещающих радикалов в молекуле. На силу действия органических соединений заметно влияет пространственное расположение в молекуле заместителей. Большей токсичностью обладают пара-изомеры, меньшей - мета-изомеры, еще меньшей - орто-изомеры.

Задания по теме 2

1. Какое из приведенных соединений более и менее токсично: бензол, бромбензол, фенол? Ответ обоснуйте.

2. Какое из приведенных соединений более и менее токсично: бензол, хлорбензол, бензойная кислота? Ответ обоснуйте.

3. Какое из приведенных соединений более и менее токсично: пропан, пропен, пропиин? Ответ обоснуйте.

4. Какое из приведенных соединений более и менее токсично при ингаляционном воздействии: гексан, циклогексан, бензол, хлорбензол, хлористый бензил? Ответ обоснуйте.

5. Какое из приведенных соединений более и менее токсично: пентан, метилбутан, диметилпропан? Ответ обоснуйте.

ТЕМА 3. ТОКСИКОКИНЕТИКА

3.1. Поступление токсиканта в организм

При введении организма в среду с концентрацией токсиканта C_0 оно поступает в организм и накапливается в нем. Пределом накопления является произведение $\lambda \cdot C_0$, где λ - коэффициент распределения вещества между организмом и средой. При рассмотрении накопления вдыхаемого соединения коэффициент распределения вещества между организмом и окружающей средой может быть заменен коэффициентом растворимости *вода/воздух*, который в свою очередь легко определяется опытным путем. Чем больше разность между максимально возможной при данных условиях концентрацией вещества в организме ($\lambda \cdot C_0$) и его фактической концентрацией (C) в данный момент времени (t), тем интенсивнее происходит процесс поступления в организм.

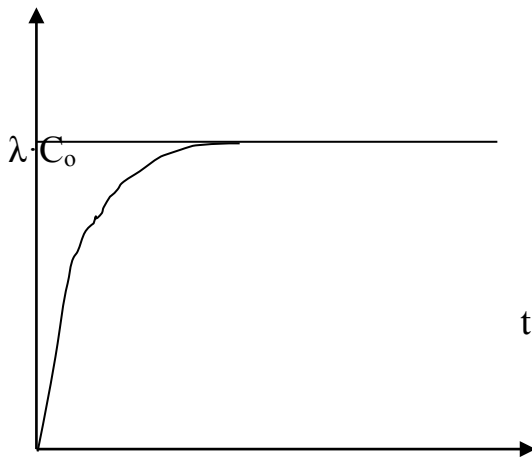


Рисунок 3.1 – Кинетическая кривая накопления токсиканта в биологической системе

Т.о., процесс накопления вещества в организме можно описать следующим уравнением:

$$C = \lambda \cdot C_0 (1 - \exp(-k \cdot t)), \quad (3.1)$$

где k - коэффициент пропорциональности (постоянная поступления). Имеет размерность в с или мин или час;

t - время, в течение которого происходит поступление токсиканта в организм.

Уравнение (3.1) является простейшей математической моделью процесса поступления в организм неизменяющихся веществ. Оно позволяет достаточно точно описывать процесс накопления ряда токсикантов в крови и иных жидкостях организма, особенно при небольших периодах наблюдения.

3.2. Выведение токсиканта из организма

Самая простая модель выведения будет соответствовать случаю, когда происходит выделение токсиканта каким-либо одним путем, например, с вы-

дыхаемым воздухом. Простейшая математическая модель этого процесса имеет следующий вид:

$$C = C_0 \cdot \exp(-\chi \cdot t) \quad (3.2)$$

где χ - коэффициент пропорциональности (постоянная выделения), имеет размерность 1/с или 1/мин или 1/час.

Для случая модели выведения токсиканта из организма можно вместо концентрации использовать величину количества вещества (M).

$$M = M_0 \cdot \exp(-\chi \cdot t) \quad (3.3)$$

Удобнее строить такие зависимости в полулогарифмических координатах. Этот график оказывается полезным для расчета постоянной выделения и ряда кинетических параметров. Используя полулогарифмические координаты можно делать заключение о характере выделения вещества. Если точки ложатся на прямую, значит процесс выделения (или метаболизма) описывается уравнениями 3.2 и 3.3. Если точки не ложатся на прямую, то выделение токсиканта происходит по более сложной зависимости, чем простая экспоненциальная. Т.е. это говорит о многофазности объекта, который выделяет токсикант. Здесь следует иметь в виду, что выделение токсиканта может происходить из нескольких групп тканей, например, из крови, мышц, кожи, костей. Таким образом выводится их организма свинец.

Важной характеристикой в токсикологии является период полувыведения (T), который является промежутком времени, в течение которого выделяется половина от находящегося в биологической системе вещества. Пользуясь уравнением (2), можно записать для периода полувыведения:

$$C_0/2 = C_0 \cdot \exp(-\chi \cdot t) \quad \text{или} \quad \exp(-\chi \cdot t) = 1/2 \quad (3.4)$$

Логарифмируя равенство 3.4, имеем:

$$\chi \cdot t = \ln 2 = 0,693$$

Отсюда видна численная связь между постоянной выделения и периодом полувыведения, которой пользуются для расчета одной величины по другой:

$$\chi = 0,693/T$$

$$T = 0,693/\chi$$

Если выделение вещества следует экспоненциальной зависимости, то справедлива формула:

$$T = \lg 2 \cdot \frac{t_1 - t_2}{\lg C_1 - \lg C_2},$$

где C_1 и C_2 - содержание вещества в крови в моменты времени t_1 и t_2 .

Задания по теме 3

1. Определить период полураспада соединения, если постоянная выделений равна $0,15 \text{ час}^{-1}$.
2. Какая концентрация токсиканта будет в организме человека через 2 часа, если исходная концентрация токсиканта равна 50 мг/м^3 , а постоянная выделений равна $0,1 \text{ час}^{-1}$.
3. Определить границу накопления токсиканта и концентрацию токсиканта в организме человека, которая будет через час после начала воздействия токсиканта, если постоянная накопления равен $0,2 \text{ час}^{-1}$. Коэффициент распределения кровь / воздуха равен $0,3$.
4. Определить, сколько процентов токсиканта будет в организме человека через 5 часов, если период полураспада равен 10 часов.
5. Через сколько часов в организме останется 10% от исходной концентрации токсиканта, если период полураспада равен 14 часов?

ТЕМА 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБУВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

В настоящее время число известных химических соединений составляет почти 10 млн. и ежегодно возрастает, примерно, на 10 %. Около 15 % из числа вновь синтезированных веществ находят то или иное применение в различных областях человеческой деятельности. Согласно существующим требованиям каждое внедряемое химическое соединение должно получить токсико-гигиеническую и экологическую оценку. Первичной минимальной токсикологической оценке должны подвергаться практически все химические соединения еще на стадии лабораторного синтеза.

Однако биологические методы испытаний на токсичность, проводимые на земноводных, птицах и млекопитающих, трудоемки, длительны и дорогостоящи. В связи с этим уже давно в токсикологии используются ускоренные, в частности, расчетные методы оценки токсичности и опасности химических веществ. Дополнительным стимулом повышения интереса к экспресс-методу этой оценки являются современные этнические представления и нормы, резко ограничивающие область применения высших животных в различных исследованиях.

Несмотря на то, что ускоренные методы исследования токсичности не заменяют подробного токсикологического изучения вещества, все же они дают представление о сравнительной токсичности веществ и об их местном действии. Установленные ускоренным методом ориентировочные значения среднесмертельных концентраций, ОБУВ могут служить дополнительным ориентиром при определении ПДК после проведения разносторонних, требующих длительного времени, токсикологических исследований.

Приводимые ниже эмпирические формулы (уравнения) представляют собой математическое выражение объективно существующих связей между ПДК и показателями токсичности или физико-химическими константами веществ. Наличие таких связей среди изученных токсикологами веществ может служить основанием для проведения расчетов ОБУВ и для вновь вводимых в промышленность

соединений.

Вместе с тем надо помнить, что расчетные методы позволяют рекомендовать лишь сугубо ориентировочные значения ПДК и не подменяют собой обычных токсикологических исследований. Расчет ориентировочных значений ПДК и ОБУВ дает возможность указать на порядок токсичности вновь используемых в промышленности химических соединений на основании простейших кратковременных токсикологических опытов или использовании широко известных физико-химических констант. Это дает возможность предварительного регламентирования содержания токсиканта в воздухе рабочих помещений без длительных экспериментальных исследований его токсичности.

Расчетный способ может также служить дополнительным ориентиром токсикологических исследований. Все материалы, касающиеся обоснования временных ПДК для конкретного химического соединения, предоставляются в соответствующие секции проблемных комиссий, где происходит их рассмотрение и утверждение. Только после этого значения временного ПДК утверждаются Министерством здравоохранения. Срок действия временных ПДК – 2-3 года. В дальнейшем этот срок может быть продлен, а при поступлении дополнительных материалов может быть рассмотрен вопрос о замене временного ПДК его постоянной величиной ПДК.

Воздух рабочей зоны. Формулы для расчета ОБУВ и временных ПДК химических соединений в воздушной среде рабочей зоны выведены методом регрессионного анализа. Узаконенные ПДК_{р.з.} сопоставлялись с различными показателями токсичности и физико-химическими свойствами веществ.

4.1 Расчет ориентировочных ПДК (ОБУВ) по показателям токсичности

Летучими веществами могут быть названы только те соединения, которые в реальных условиях окружающей среды способны испаряться до образования концентрации, пребывание в условиях которой небезразлично для организма. Понятно, что это определение достаточно условно. Поэтому, под летучими веществами будем подразумевать такие соединения, температура которых находится в интервале от -100 °С до 300 °С. Органических веществ с температурой кипения ниже -100 °С, кроме метана, реально не существует.

При сопоставлении \lg ПДК и $\lg P$ (давления насыщающих паров) была выявлена значительная обратная корреляция:

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = 0,48 \lg P - 1,0 + \lg M \quad (4.1)$$

где P - давление насыщающих паров, мм рт.ст.;

M - молярная масса вещества.

Давление насыщающих паров (P , мм рт. ст.) можно рассчитать по уравнению:

$$\lg P = 3,5 - 0,0202 (t_{\text{кип}} + 3). \quad (4.2)$$

Уравнение (4.2) работает в температурном интервале от 20 до 200 °С. Для разнообразных летучих органических соединений приблизительные величины ПДК (ОБУВ) можно найти, исходя из различных физических и физико-химических констант.

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = 1,12 - 0,058 \sigma + \lg M, \quad (4.3)$$

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = 14,2 - 10 n_d + \lg M, \quad (4.4)$$

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = - 1,2 - 0,012 t_{\text{пл}} + \lg M, \quad (4.5)$$

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = 0,40 - 0,01 M + \lg M, \quad (4.6)$$

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = 0,6 - 0,01 t_{\text{кип}} + \lg M, \quad (4.7)$$

$$\lg \text{ПДК (мг/м}^3) = 1,60 - 2,2 d + \lg M, \quad (4.8)$$

де σ – поверхностное натяжение, Дин/см;

n_d – коэффициент преломления;

$t_{\text{пл}}$ – температура плавления, °С;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения, °С;

d – плотность вещества. Плотность для жидкостей берется в г/см³, для газов в г/дм³.

Эти уравнения можно рекомендовать только при ограничении констант определенными пределами:

$$M = 30-300;$$

$$d = 0,6-2,0;$$

$$t_{\text{кип}} = - 100 \text{ до } +300;$$

$$t_{\text{пл}} = -190 \text{ до } +180;$$

$$n_d = 1,3-1,6.$$

Расчет ориентировочного ПДК (ОБУВ) рекомендуется производить по всем имеющимся константам, во всяком случае, не менее чем по двум. Средние значения рассчитываются из логарифмов ПДК, а лишь затем берется антилогарифм.

Приведенные выше эмпирические формулы выведены на основании сопоставления с установленными предельно допустимыми концентрациями физико-химических констант различных органических веществ, обладающих как неспецифическим, так и специфическим действием. Расчет ориентировочных ПДК по любой из этих формул, базирующихся на физико-химических свойствах, для веществ с крайними типами действия (резко выраженным специфическим или, наоборот, преимущественно неспецифическим) даст значительные отклонения от узаконенных или рекомендованных ПДК. Поэтому, к вышперечисленным уравнениям рекомендованы поправки на химическое строение веществ, учитывающие в какой-то мере реакционную способность вещества. Предлагаемые уравнения выражают средние отношения сопоставляемых величин, поэтому поправки на химическое строение для веществ, оказывающих преимущественно неэлектролитное (неспецифическое) действие, имеют знак "+", а для веществ с выраженным специфическим действием - знак "-".

Таблица 4.1 - Поправки ПДК, зависящие от химического строения вещества

Характеристика группы соединения	Величина поправки
Насыщенные алифатические углеводороды	+0,5
Насыщенные кетоны, спирты, простые и сложные эфиры жирного ряда	+0,5
Углеводороды циклические насыщенные и с бензольным кольцом (за исключением бензола и первых членов гомологического ряда). Соединения с тройной связью в прямой цепи	+0,5
Амины жирного ряда	-0,5
Анилин и его производные	-1,0
Ангидриды кислот	-1,0
Циклические соединения, содержащие в боковой цепи группу NO ₂	-1,0
Фосфорорганические соединения	-1,5
Альдегиды	-1,5
Соединения, отщепляющие группу CN	-2,0

4.2 Расчеты некоторых физических и физико-химических констант

Важность получения сведений о таких физико-химических свойствах, как коэффициенты распределения вещества между маслом и водой, между водой и воздухом, а также растворимость в воде, очевидна для оценки воздействия вещества на организм.

Для получения коэффициента распределения между водой и воздухом (Т), важного в целях выяснения скорости насыщения организма при ингаляционном пути введения летучих веществ, можно воспользоваться следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{S \cdot 760 \cdot 22,4 \cdot T}{P \cdot M \cdot 273,1}$$

где S - растворимость вещества в воде в г/дм³;

T - абсолютная температура, К;

P - упругость пара при 20 °С, мм рт.ст.;

M - молярная масса вещества, г/моль.

Сведения о растворимости вещества часто бывают весьма грубые; для превращения их в приблизительные данные правильными будут следующие допущения. Растворимость вещества, смешивающегося с водой в любых соотношениях, принимать равной 100 г на 100 мл воды. Легко растворимым и хорошо растворимым можно приписать растворимость, равную 10 г на 100 мл воды; растворимым веществам - 1 г в 100 мл воды; плохо или трудно растворимым - 0,1 г в 100 мл, а нерастворимым - 0,001 г в 100 мл воды.

Большое значение в токсикологии при изучении влияния токсиканта на жировые ткани человека имеет знание коэффициента распределения вещества

между маслом и водой (K).

Были получены ряд уравнений, позволяющих определять значения коэффициента распределения масло-вода и растворимости вещества по молярной массе (M) или молярному объему (M₀). (Молярный объем - это частное от деления молярной массы на плотность вещества.)

Определение коэффициента распределения масло-вода.

1. Для углеводов:

$$\lg K = 1,0 + 0,03 M;$$

$$\lg K = - 0,044 - 0,032 M_0.$$

2. Для спиртов предельных:

$$\lg K = - 2,68 + 0,043 M;$$

$$\lg K = - 3,60 + 0,040 M_0.$$

3. Для альдегидов:

$$\lg K = - 3,95 + 0,063 M;$$

$$\lg K = - 4,15 + 0,054 M_0.$$

4. Для аминов:

$$\lg K = - 3,30 + 0,042 M;$$

$$\lg K = - 4,81 + 0,052 M_0.$$

5. Для хлорированных углеводов:

$$\lg K = 0,33 + 0,014 M;$$

$$\lg K = 0,67 + 0,029 M_0.$$

6. Для различных органических соединений:

$$\lg K = - 3,50 + 0,053 M_0.$$

Определение растворимости (S):

1. Для углеводов:

$$\lg S = 0,61 - 0,011 M;$$

$$\lg S = 1,52 - 0,016 M_0.$$

2. Для спиртов предельных:

$$\lg S = 4,78 - 0,024 M;$$

$$\lg S = 6,30 - 0,035 M_0.$$

3. Для нитросоединений:

$$\lg S = 3,97 - 0,021 M;$$

$$\lg S = 6,15 - 0,046 M_0.$$

4. Для аминов:

$$\lg S = 4,88 - 0,026 M;$$

$$\lg S = 4,68 - 0,020 M_0.$$

4.3 Расчеты показателей биологического действия нелетучих органических соединений

К нелетучим токсикантам следует отнести фосфорорганические соединения с молярной массой 250-430 (главным образом пестицидов), ароматические амины,

начиная с $M > 150$, фенолы с $M > 200$, предельные спирты с $M > 300$, нитросоединения (в частности, все пять нитрохлорбензолов).

Поскольку для нелетучих органических соединений трудно создавать постоянные концентрации аэрозоля при затравках животных, то чаще среднесмертельные дозы аэрозоля получают при введении в желудок, а иногда при внутрибрюшинном введении токсиканта.

Были установлены корреляционные зависимости между молярной масса токсиканта и LD_{50} :

- для ароматических аминов:

$$\lg LD_{50} (\text{мМоль/кг}) = 0,010 M - 1,25;$$

- для фенолов:

$$\lg LD_{50} (\text{мМоль/кг}) = 0,0036 M + 0,18.$$

Кроме этого были определены корреляционные уравнения, позволяющие определить ПДК нелетучих органических соединений. Такие расчеты на сегодняшний день рекомендуют для предельных спиртов, нитросоединений и аминов.

Предельные спирты:

$$\lg \text{ПДК} (\text{мМоль/м}^3) = - 0,5 - 0,005 M;$$

Нитросоединения:

$$\lg \text{ПДК} (\text{мМоль/м}^3) = - 1,35 - 0,0039 M;$$

Амины и их нехлорированные производные:

$$\lg \text{ПДК} (\text{мМоль/м}^3) = 1,2 - 0,0046 M;$$

Для перехода от мМоль/м^3 к мг/м^3 следует умножить на $M/1000$, где M - молярная масса вещества.

Задания по теме 4

1. Рассчитать давление насыщенного пара толуола при 20°C , коэффициент распределения воздух/вода и октиловый спирт/ вода, ОБУВ в воздухе рабочей зоны.
2. Рассчитать давление насыщенного пара хлорфенола при 20°C , коэффициент распределения воздух/вода и октиловый спирт/ вода, ОБУВ в воздухе рабочей зоны.
3. Рассчитать давление насыщенного пара уксусной кислоты при 20°C , коэффициент распределения воздух/вода и октиловый спирт/ вода, ОБУВ в воздухе рабочей зоны.
4. Рассчитать давление насыщенного пара этилового спирта при 20°C , коэффициент распределения воздух/вода и октиловый спирт/ вода, ОБУВ в воздухе рабочей зоны.
5. Рассчитать давление насыщенного пара ацетона при 20°C , коэффициент распределения воздух/вода и октиловый спирт/ вода, ОБУВ в воздухе рабочей зоны.

ТЕМА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБУВ ДЛЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА, ДЛЯ ВОДЫ ВОДОЕМОВ САНИТАРНО-БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ДЛЯ ПОЧВЫ

5.1 Определение ОБУВ для атмосферного воздуха

В настоящее время для загрязняющих атмосферный воздух веществ регламентируется два типа ПДК – максимально разовые и среднесуточные. Расчет максимально разовых ПДК опирается на значение порогов рефлекторного действия, главным образом на порог резорбтивного действия.

В том случае, когда порог токсического действия оказывается менее чувствительным, чем порог рефлекторный, ведущим при обосновании среднесуточных ПДК является порог рефлекторного воздействия. В подобных случаях среднесуточные и максимально разовые ПДК совпадают.

Для предварительного санитарного надзора и своевременного обоснования требований к оздоровительным мероприятиям, а также для определения предельно допустимых выбросов промышленных предприятий можно использовать данные расчета временно допустимых концентраций в атмосферном воздухе – ОБУВ.

ОБУВ максимально разовые (м.р.) и среднесуточные (с.с.) рекомендуется проводить по следующим формулам:

Альдегиды и кетоны:

$$\text{ОБУВ} = 0,0189 - 0,00165 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)};$$

Амины жирного ряда:

$$\text{ОБУВ} = (0,0502 + 0,0471 (\text{ПДК}_{\text{р.з.}})^{0,5})^2 \text{ (мг/м}^3\text{)};$$

Металлы:

$$\text{ОБУВ} = 0,009 + 0,0459 \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)};$$

Неорганические пары, газы, аэрозоли:

$$\text{ОБУВ} = (0,112 + 0,0268 \text{ПДК}_{\text{р.з.}})^2 \text{ (мг/м}^3\text{)};$$

Фосфорорганические пестициды:

$$\lg \text{ОБУВ} = - 1,79 + 0,693 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Если вещество не относится к указанным группам соединений, то расчет ОБУВ производят по формулам, учитывающим класс опасности вещества.

Для 1 класса опасности:

$$\lg \text{ОБУВ} = - 0,641 + 1,35 \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Для 2 класса опасности:

$$\lg \text{ОБУВ} = - 1,99 + 0,1 \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Для 3 класса опасности:

$$\text{При } \text{ПДК}_{\text{р.з.}} > 2 \quad \text{ОБУВ} = - 0,00599 + 0,0115 \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

$$\text{При } \text{ПДК}_{\text{р.з.}} < 2 \quad \text{ОБУВ} = 0,0218 + 0,00772 \text{ПДК}_{\text{р.з.}} \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Для 4 класса опасности:

$$\text{ОБУВ} = [(0,112 + 0,0649 (\text{ПДК}_{\text{р.з.}})^{0,5})^2] \text{ (мг/м}^3\text{)}.$$

Для расчета ОБУВ пестицидов:

$$\lg \text{ОБУВ}_{\text{м.р.}} = 0,55 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 1,77;$$

$$\lg \text{ОБУВ}_{\text{с.с.}} = 0,88 \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 2,16.$$

5.2 Определение ОБУВ для воды водоемов санитарно-бытового назначения

Необходимость ускоренного нормирования химических веществ в воде водоемов привела к созданию расчетных методов, основанных на установлении зависимостей норматива в воде от нормативов в других средах либо различных физико-химических свойств и параметров токсичности.

Поскольку норматив в воде устанавливается с учетом нескольких лимитирующих показателей по вредности, то при расчете ОБУВ воды обязательно указывается соответствующий лимитирующий показатель.

Временное ПДК в воде водоемов санитарно-бытового назначения можно определить по величине ПДК рабочей зоны.

$$\lg \text{ОБУВ} = 0,61 \cdot \lg \text{ПДК}_{\text{р.з.}} - 1,0,$$

где ОБУВ – временное ПДК токсиканта в воде водоема, мг/м³;

Для ориентировочного определения ПДК органических веществ в воде водоемов рекомендуются уравнения по параметрам острой токсичности и некоторым физико-химическим константам.

$$\lg \text{ОБУВ (мг/дм}^3) = -0,45 + 0,007 \cdot t_{\text{пл}},$$

$$\lg \text{ОБУВ (мг/дм}^3) = 0,85 - 0,01 \cdot t_{\text{кип}},$$

где $t_{\text{пл}}$ – температура плавления вещества, °С;

$t_{\text{кип}}$ – температура кипения, °С

5.3 Определение ОБУВ для почвы

Расчеты ориентировочных ПДК для почвы проводятся в настоящее время только для пестицидов. ОБУВ устанавливается для тех препаратов, которые находятся на стадии государственных производственных испытаний, а также для пестицидов, допущенных к опытно-производственному применению, когда ПДК для них еще не обоснованы или экспериментальное обоснование их нецелесообразно (ограниченный объем применения, малая – менее 2 месяцев – стойкость в почве и др.). Обязательным условием утверждения ПДК является наличие метода химического контроля остаточных количеств пестицида в почве.

Расчет ОБУВ проводится на основе ПДК соответствующего пестицида в овощах или плодовых культурах по следующей формуле:

$$\text{ОБУВ (мг/кг)} = 1,23 + 0,48 \lg \text{ПДК}_{\text{продукта}}.$$

Если для овощных и плодовых культур установлено несколько нормативов, то в расчет берется минимальное значение. Когда содержание остаточных количеств пестицидов в растениях не допускается, для расчета берется величинат чувствительности утвержденного метода определения данного препарата в

растениях.

Если после установления ПДК_{продукта} препарата в пищевых продуктах были выявлены отдаленные эффекты его действия (эмбриотоксичность, мутагенность, канцерогенность), необходимо вводить в расчет коэффициент запаса, в котором учитывается степень выраженности отдаленных эффектов и данные о фактическом загрязнении почв остаточными количествами препарата.

Задания по теме 5

1. Определит ОБВР толуола при 20 °С в атмосферном воздухе, воде водоемов, почве.
2. Определит ОБВР хлорфенола при 20 0С в атмосферном воздухе, воде водоемов, почве.
3. Определит ОБВР уксусной кислоты при 20 0С в атмосферном воздухе, воде водоемов, почве.
4. Определит ОБВР этилового спирта при 20 0С в атмосферном воздухе, воде водоемов, почве.
5. Определит ОБВР ацетона при 20 0С в атмосферном воздухе, воде водоемов, почве.

ТЕМА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБУВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ОПАСНОСТИ ТОКСИКАНТА ВО ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

6.1 Расчет ОБУВ в пищевых продуктах

В настоящее время расчетный метод для выявления возможных остаточных количеств вредных веществ в пищевых продуктах применяется лишь для пестицидов.

Ориентировочную величину ПДК пестицидов в продуктах питания (в мг/кг) можно рассчитать по формуле:

$$\text{ОБУВ} = 0,13 \cdot 10^{-3} \cdot \text{ЛД}_{50}.$$

ОБУВ для пестицидов различных классов рекомендуется рассчитывать по регламентируемому значению ОБУВ воды водоемов.

Для фосфорорганических пестицидов предлагается уравнение:

$$\text{ОБУВ} = 1,45 \cdot \text{ПДК}_в + 0,68.$$

Для хлорорганических пестицидов:

$$\text{ОБУВ} = 2,2 \cdot \text{ПДК}_в + 0,33,$$

где ПДК_в – утвержденная предельно допустимая концентрация пестицида в воде водоемов санитарно-бытового назначения.

6.2 Определение опасности токсиканта во внешней среде

Одной из важных задач экологической токсикологии является оценка возможной опасности вещества во внешней среде, которую проводят путем определения класса опасности токсиканта в воздухе, воде, почве.

Таблица 6.1 - Классы опасности вредных веществ (по Заугольникову С.Д.)

Класс опасности	Степень опасности		
	Рабочая зона $\lg \frac{C_n^*}{\text{ПДК}_{\text{р.з.}}}$	Атмосферный воздух $\lg \frac{C_n^*}{\text{ПДК}_{\text{атм.}}}$	Вода водоемов санитарно-бытового водопользования $\lg \frac{S^{**}}{\text{ПДК}_{\text{в.в.}}}$
1	>2,5	>4	>2
2	2,5-2	4,0-2,9	2-1
3	1,9-1,0	2,8 - 1,6	0,9-0,1
4	<1,0	<1,6	<0,1

* C_n - насыщающая воздух концентрация, мг/дм³.

** S - растворимость веществ в воде, г/100 г воды.

$$\lg \frac{C_n}{\text{ПДК}_{\text{р.з.}}} = 3,1 - 0,01 \cdot t_{\text{кип}} - 0,84 \lg \Pi, 8_{\text{р.з.}}$$

$$\lg \frac{C_n}{\text{ПДК}_{\text{м.р.(атм)}}} = 3,4 - 0,01 \cdot t_{\text{кип}} - 0,82 \lg \Pi, 8_{\text{атм}}$$

$$\lg \frac{S}{\text{ПДК}_{\text{в.в.}}} = 1,0 - 0,007 \cdot t_{\text{кип}} - \lg \Pi \text{г} \Pi_{\text{в.в.}}$$

где $t_{\text{кип}}$ - температура кипения вещества, °С;

$\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ - ПДК токсиканта в воздухе рабочей зоны, мг/м³;

$\text{ПДК}_{\text{м.р.(атм)}}$ - ПДК максимально разовая токсиканта в атмосферном воздухе, мг/м³;

$\text{ПДК}_{\text{в.в.}}$ - ПДК токсиканта в воде водоемов санитарно-бытового водопользования, мг/дм³;

Необходимый справочный материал рекомендуется брать из книги Г.П. Беспамятнов, Ю.А. Кротов. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. -Л.: Химия, 1985. - 528 с.

Задания по теме 6

1. По классификации Заугольникова определить степень опасности толуола в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воде водоемов, почве и по степени опасности определить класс опасности.

2. По классификации Заугольникова определить степень опасности хлорфенола в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воде водоемов, почве и по степени опасности определить класс опасности.

3. По классификации Заугольникова определить степень опасности уксусной кислоты в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воде водоемов,

почве и по степени опасности определить класс опасности.

4. По классификации Заугольникова определить степень опасности этилового спирта в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воде водоемов, почве и по степени опасности определить класс опасности.

5. По классификации Заугольникова определить степень опасности ацетона в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, воде водоемов, почве и по степени опасности определить класс опасности.

ТЕМА 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КЛАССА ОПАСНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Класс опасности отходов определяют:

- экспериментальным путем на подопытных животных по ДСанПиН 2.2.7.029-99 в организациях, аккредитованных на этот вид деятельности;
- расчетным методом, если установлен физико-химический состав отходов по ЛД₅₀ или ПДК экзогенных химических веществ в почве.

7.1 Класс опасности по ЛД₅₀

Определяют по следующей формуле:

$$K_i = \frac{\lg Lg_{50}}{(S + 0,1 \cdot F + C_B)_i}, \quad (7.1)$$

где K_i - индекс токсичности каждого химического ингредиента, который входит в состав отхода, величину K_i округляют до первого знака после запятой;

ЛД₅₀- среднесмертельная доза токсиканта при введении в желудок, мг/кг;

S - коэффициент растворимости химического ингредиента в воде в г/100 г воды при температуре не выше 25 °С. Эту величину делят на 100 и получают безразмерный коэффициент δ , который в большинстве случаев находится в интервале от 0 до 1;

F- коэффициент летучести химического ингредиента определяют как давление насыщенного пара в мм рт. ст. ингредиентов отхода при температуре 25 С, которые имеют температуру кипения при 760 мм рт. ст. не выше 80 °С; Полученную величину делят на 760 и получают безразмерную величину P, которая находится в интервале от 0 до 1;

C_B – содержание данного ингредиента в отходе, т/т.

$$K_{\Sigma} = \frac{1}{n^2} \cdot \sum_{i=1}^n K_i, \quad n \leq 3 \quad (7.2)$$

где K_{Σ} - суммарный индекс опасности. Он рассчитывается с помощью двух или трех выбранных индексов токсичности.

После расчета K_i для ингредиентов отхода выбирают не больше 3, но не меньше 2 индивидуальных индексов токсичности, которые имеют наименьшие

значения K_i . При этом $K_1 < K_2 < K_3$, кроме того должно выполняться условие $2K_1 > K_3$.

Расчет K_{Σ} проводят по 3 ингредиентам если выполнилось условие $2K_1 > K_3$. Если условие не выполнилось, то расчет K_{Σ} проводим по 2 ингредиентам, имеющим наименьшие значения индивидуальных индексов токсичности.

После чего с помощью таблицы 7.1 определяется класс опасности и степень токсичности отхода.

Таблица 7.1 - Классификация опасности отходов по $ЛД_{50}$

Величина K_i , полученная на основе $ЛД_{50}$	Класс опасности	Степень токсичности
Меньше 1,3	1	Чрезвычайно опасные
От 1,3 до 3,3	2	Высоко опасные
От 3,4 до 10	3	Умеренно опасные
От 10 и больше	4	Малоопасные

При отсутствии $ЛД_{50}$ для ингредиентов отхода, но при имеющемся классе опасности этих ингредиентов в воздухе рабочей зоны (ГОСТ 12.1.005-88), необходимо в формулу 7.2 подставить условные величины $ЛД_{50}$, которые ориентировочно определяют по показателям класса опасности в воздухе рабочей зоны (таблица 7.1).

Таблица 7.2 - Классы опасности в воздухе рабочей зоны и соответствующие им условные величины $ЛД_{50}$

Класс опасности в воздухе рабочей зоны	Эквивалент $ЛД_{50}$	$\lg ЛД_{50}$
1	15	1,176
2	150	2,176
3	5000	3,699
4	>5000	3,778

7.3 Расчет класса опасности по ПДК в почве

Учитывая, что значительная часть опасных промышленных отходов утилизируется путем использования их в виде добавок или прослоек на полигонах твердых промышленных отходов, т.е. может иметь непосредственный контакт с объектами окружающей среды, то для определения класса опасности таких отходов используют формулу 7.3:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + 0,1 \cdot F + C_e)_i}, \quad (7.3)$$

где $ПДК_i$ - предельно допустимая концентрация токсического химического вещества в почве, которое содержится в отходе.

Дальнейший расчет производят аналогично п. 7.1. Однако класс опасности и степень токсичности определяют по таблице 7.3.

Таблица 7.3 - Классификация опасности отходов по ПДК токсиканта в почве

Величина K_i полученная на основе $ЛД_{50}$	Класс опасности	Степень токсичности
Меньше 2	1	Чрезвычайно опасные
От 2 до 16	2	Высоко опасные
От 16,1 до 30	3	Умеренно опасные
От 30 и больше	4	Малоопасные

Задания по теме 7

1. Определить класс опасности промышленных отходов следующего состава: диоксид кремния - 27%, оксид железа - 9%, углерод - 45%, гидроксид алюминия - 19%.

2. Определить класс опасности промышленных отходов следующего состава: диоксид кремния - 19%, оксид железа - 55%, оксид марганца - 15%, оксид фосфора 11%.

3. Определить класс опасности промышленных отходов следующего состава: оксид железа - 57%, оксид марганца - 12%, оксид кальция - 10%, оксид магния - 21%.

4. Определить класс опасности промышленных отходов следующего состава: нафталин - 12%, крезол - 2%, пиридин - 2%, фенол - 25%, вода - 59%.

5. Определить класс опасности промышленных отходов следующего состава: кальция хлорид - 34%, диоксид кремния - 25%, магния сульфат - 8%, железа сульфат - 33%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трансграничные проблемы токсикологии окружающей среды - / Е. Безак-Мазур, Т. Шендрик - Донецьк : ИАЦ "Донбассинформ", 2008. – 300 с.- 21 экз.
2. Токсикологическая химия: учебник для медицинских вузов / Т.В. Плетнева [и др.] - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 485 с. - 4 экз.
3. Куценко С.А. Основы токсикологи. Учебное пособие. – СП(б): Фолиант, 2004. – 720 с.
4. Лебедева Н.В. Экотоксикология и биогеохимия географических популяций птиц. – М.: Наука, 1999. – 199 с.
5. Т.В. Плетнева и др. Токсикологическая химия: учебник для медицинских вузов - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008.
6. Кораблева А.И. и др. Введение в экологическую токсикологию: [учебно-методическое пособие] - Днепропетровк: Центр экон. образования, 2001. - 308 с.
7. Жирнова Д.Ф. Основы экотоксикологии [Электронныйресурс] : учебное пособие для вузов / Д.Ф. Жирнова, Л.В. Фомина ; ФГБОУВПО "Краснояр. гос. аграрн. ун-т". - 970 Кб. - Красноярск: [б.и.], 2011. - 1 файл. - Систем. требования: Acrobat Reader.

Приложение А

Физико-химические и токсикологические свойства ингредиентов, входящих в состав промышленных отходов

Название	Формула	Р насыщенный пара, мм рт. ст.	Растворимость, г/100 воды	LD ₅₀ , г/кг	ПДК р.з, мг/м ³	Класс опасности
1. Алюминий	Al	0	0		2	III
2. А гидроксид	Al(OH) ₃	0	0,00001		6	III
3. А калия сульфат	AlK(SO ₄) ₂ x 12H ₂ O	0	5,9		2	III
4. А нитрат нонагидрат	Al(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O	0	241	204		
5. А нитрид	AlN	0	6		2	III
6. А оксид	Al ₂ O ₃	0	0		2	III
7. А фтористый	AlF ₃		0,559		2,5	III
8. А сульфат	Al ₂ (SO ₄) ₃	0	38,5	370		
А хлорид	AlCl ₃	0	45,1	150		
10. Аммиак	NH ₃		52,6		20	IV
11. А сульфат	(NH ₄) ₂ SO ₄	0	75,4	4280		
12. А хрома сульфат	NH ₄ Cr(SO ₄) ₂	0	10,78	11,9		
13. Ванадий	V	0	0			
14. В карбит	VC	0	0		3	III
15. В оксид (III)	V ₂ O ₃	0	0		0,5	II
16. В оксид (V)	V ₂ O ₅	0	0,07	23,4	0,1	II
17. В хлорид	VCl	0		24	0,5	II
18. Железо	Fe	0	0	98600		
19. Ж оксид	FeO, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	0	0		10	III
20. Ж сульфат	Fe ₂ (SO ₄) ₃	0	0	533		
21. Ж хлорид	FeCl ₃	0	96,6	59		
22. Кадмий	Cd	0	0	890	0,01	I
23. К оксид	CdO	0	0,00048	67	0,1	II
24. К сульфат	CdSO ₄	0	76,4	47	0,01	I
25. К хлорид	CdCl ₂	0	114,1	67	0,01	I

Название	Формула	Р насыщеного пара, мм рт. ст.	Растворимость, г/100 воды	LD ₅₀ , г/кг	ПДК р.з, мг/м ³	Класс опасности
26. К нитрат тетрагидрат	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0	149,4	47	0,01	I
27. Кобальт	Co	0	0		0,05	I
28. К оксид	CoO, Co ₃ O ₄ , Co ₂ O ₃	0	0	202	0,05	I
29. К сульфат	CoSO ₄	0	39,3	424		
30. К хлорид	CoCl ₂	0	52,9	55		
31. К нитрат	Co(NO ₃) ₂		50,57	434		
32. К фтористый	CoF ₂		1,36	150		
33. Марганец	Mn	0	0		0,3	II
34. М карбонат	MnCO ₃		0,00011			
35. М нитрат гексагидрат	Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	0	132,3	56		
36. М оксид	MnO ₂	0	0	550	0,05	I
37. М сульфат	MnSO ₄	0	62,9	64		
38. М хлорид	MnCl ₂	0	73,9	120		
39. Медь	Cu	0	0		1	II
40. М оксид	CuO	0	0	273		
41. М сульфат	CuSO ₄	0	20,5	43	0,5	II
42. М хлористая	CuCl ₂	0	74,5	3,7	0,5	II
43. Мышьяк	As	0	0	144		
44. М оксид (III)	As ₄ O ₆	0	37	10		
45. М оксид (III)	As ₂ O ₃	0	2,04	19,1	0,3	II
46. М оксид (V)	As ₂ O ₅	0	65,8		0,3	II
47. М сульфид	As ₂ S ₃	0	0	215		
48. М хлорид	AsCl ₃	11,65	0	48		
49. Никель	Ni	0	0	780	0,5	II
50. Н оксид	NiO	0	0		0,5	II
51. Н сульфат	NiSO ₄	0	38,4	32	0,5	II
52. Н сульфид	NiS	0	0		0,5	II
53. Н тетракарбонил	Ni(CO) ₄		0,018		0,0005	I

Название	Формула	Р насыщеного пара, мм рт. ст.	Растворимость, г/100 воды	LD ₅₀ , г/кг	ПДК р.з, мг/м ³	Класс опасности
54. Н хлорид	NiCl ₂	0	65,6	105		
55. Ртуть	Hg	0,0013	0		0,01	I
56. Р хлорид сулема)	HgCl ₂	0	6,6	17,5	0,05	I
57. Р нитрат гидрат	Hg(NO ₃)x0,5 H ₂ O	0			0,05	I
58. Р оксид	HgO		0,0051		0,05	I
59. Р сульфат	Hg ₂ SO ₄		0,058		0,05	I
60. Свинец	Pb	0	0		0,005	I
61. С оксид (II, IV)	PbO, Pb ₂ O ₄ , PbO ₂	0	0,2756	217		1
62. С нитрат	Pb(NO ₃) ₂	0	52,2		0,01	I
63. С сульфат	PbSO ₄	0	0,0045	282	0,01	I
64. С ортоарсенат	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	0	0		0,15	II
65. Стронций	Sr	0				
66. С гидроксид	Sr(OH) ₂	0	0,81	3160	1,0	II
67. С карбонат	SrCO ₃	0	0,0011		6,0	IV
68. С нитрат	Sr(NO ₃) ₂	0	70,4	1028	1,0	II
69. С оксид	SrO	0		667	1,0	II
70. С сульфат	SrSO ₄	0	0,0132		6,0	IV
71. С хлорид	SrCl ₂	0	53,1	1036		
72. С хромат	SrCrO ₄	0	0,12	3110		
73. Сурма	Sb	0	0	90	0,5	II
74. С оксид (III)	Sb ₂ O ₃	0		172	1	II
75. С оксид (V)	Sb ₂ O ₅	0	0,3	978	2	III
76. С сульфид (III)	Sb ₂ S ₃	0	0,00017	209	1	II
77. С сульфид (V)	Sb ₂ S ₅	0	0	458	2	III
78. С фторид (III)	SbF ₃	0	444,7	15	0,3	II
79. С фторид (V)	SbF ₅	0			0,3	II
80. С хлорид	SbCl ₃	0	602	13	0,3	II

Название	Формула	Р насыщенный о пара, мм рт. ст.	Растворимость , г/100 воды	LD ₅₀ , г/кг	ПДК р.з, мг/м ³	Класс опасности
(III)						
81. С хлорид (V)	SbCl ₅	0			0,3	II
82. Хром	Cr	0	0			
83. Х оксид	Cr ₂ O ₃	0	0	450	1	II
84. Х оксид	CrO ₃	0	167		0,01	I
85. Х хлорид	CrCl ₃	0	0	7,8	0,01	I
86. Цинк	Zn	0	0			
87. Ц оксид	ZnO	0	0,00016		0,5	II
88. Ц ортофосфат	Zn ₃ (PO ₄) ₂	0	0	551		
89. Ц сульфат	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0	165		5	III
90. Ц сульфид	ZnS	0	0		5	III
91. Ц фосфид	Zn ₃ P ₂	0	0		0,1	II
92. Ц хлорид	ZnCl ₂	0	375		1	II

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
к проведению практических работ по дисциплине
«Основы токсикологии»

Составитель:

Ганнова Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

Ответственный за выпуск:

Шаповалов Валерий Васильевич – заведующий кафедрой прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ», доктор химических наук, профессор