

УДК 669.71:661.482:614.72

А.Г. Лисецкая¹, С.Ф. Шаяхметов^{1,2}, А.В. Меринов¹, Н.М. Мещачкова¹**ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ФТОРИСТЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ И ИХ СОДЕРЖАНИЕ В БИОСРЕДАХ У РАБОТНИКОВ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**¹ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», м/р 12а, 3, Ангарск, Россия, 665827²ГБОУ ДПО Иркутская государственная медицинская академия последипломного образования Минздрава России, м/р Юбилейный, 100, Иркутск, Россия, 664079

Дана оценка содержания фтористых соединений в воздухе рабочей зоны электролизных цехов алюминиевого производства при различных технологиях электролиза. Представлены результаты физико-химического анализа и вещественного состава образующихся токсико-пылевых комплексов, уровни экскреции фторид-иона с мочой и накопления фторидов в волосах у работников производства алюминия.

Ключевые слова: производство алюминия, фтористые соединения, воздух рабочей зоны, биосреды.

L.G. Lisetskaya¹, S.F. Shayakhmetov^{1,2}, A.V. Merinov¹, N.M. Meshchakova¹. **Evaluation of workplace air pollution with fluor compounds and their contents of biologic media in aluminium production workers**

¹East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research, m/r 12a, 3, Angarsk, Russia, 665827²Irkutsk State Medical Academy of Continuing Education, m/r Yubileiniy, 100, Irkutsk, Russia, 664049

The authors estimated fluorine compounds content of workplace air in electrolysis workshops of aluminium production, for various electrolysis technologies. The data cover results of physical and chemical analysis and material constitution of produced toxic dust complexes, urinary excretion levels of fluorine ion and fluorides accumulation in hair of aluminium production workers.

Key words: aluminium production, fluorine compounds, workplace air, biologic media.

По объему производства и потребления алюминий занимает лидирующую позицию в цветной металлургии. Несмотря на развитие современной технологии электролиза алюминия и проводимую реконструкцию действующих предприятий, данная отрасль остается в ряду наиболее неблагоприятных для здоровья работающих.

Среди комплекса неблагоприятных производственных факторов, воздействующих на работающих в алюминиевой промышленности, основным является загрязнение воздуха рабочей зоны газо-аэрозольной смесью токсикантов, зачастую превышающих допустимые уровни [1,4]. Среди них наиболее значимыми, с гигиенической точки зрения, являются фтористый водород, фториды и фторсодержащая пыль, способные оказывать существенное влияние на организм и здоровье работников. В настоящее время остается недостаточно изученной природа образующихся физико-химических смесей-комплексов в производстве алюминия, отсутствуют сведения об агрегатном и качественном физико-химическом состоянии этих поллютантов в их естественном виде, что имеет большое значение для объективной оценки их кинетики в дыхательной системе работающих и определения роли в формировании последствий воздействия [4,5,8]. Представляется важным анализ содержания фтористых соединений в биологических средах, одним из главных преимуществ которого является то, что этот метод учитывает поступление веществ в организм всеми воз-

можными путями. Основываясь на результатах биомониторинга, можно прогнозировать эффекты воздействия токсикантов и своевременно осуществлять профилактические мероприятия по предупреждению развития заболеваний с учетом индивидуальных особенностей организма [2].

Цель исследования — оценка содержания фтористых соединений в воздухе рабочей зоны и в биосубстратах работников алюминиевого производства.

Материалы и методы. Исследования проводились на одном из алюминиевых заводов Иркутской области, являющимся характерным представителем предприятий алюминиевой промышленности, осуществляющих производство алюминия-сырца методом электролитического разложения криолит-глиноземного расплава с различными солевыми добавками.

Гигиеническая оценка химического фактора дана по результатам измерений, проведенных заводской санитарной промышленной лабораторией и собственных исследований. Всего за период 1974–2014 гг. было проанализировано и систематизировано 48540 измерений концентрации гидрофторида, 39663 — нерастворимых фторидов, 2580 — растворимых фторидов в воздухе рабочей зоны на рабочих местах с технологией самообжигающихся анодов (ТСА) и технологией предварительно обожженных анодов (ТПОА).

Для углубленного изучения вещественного состава твердых фтористых соединений пробы воздуха отбирали на фильтры PTFE при выполнении основных

технологических операций. Дальнейшие исследования проводили с помощью электронного микроскопа СЭМ Quanta 200, FEI Company и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDAX в Центре коллективного пользования «Электронная микроскопия» Иркутского научного центра РАН на базе ФГБУН Лимнологического института СО РАН. Соотношение элементов вычисляли с помощью программного обеспечения прибора «EDAX Genesis» методом ZAF. Всего обработано и исследовано 16 фильтров.

Материалом для исследования биосред являлись пробы волос и суточной мочи работников производства по выплавке алюминия, проходивших углубленное медицинское обследование в условиях стационара. Было обследовано 59 неработающих пациентов с установленным диагнозом профзаболевания и 32 стажированных работника (группа риска). Всего проведен анализ 123 проб биологических сред. Анализ содержания фторид-иона в волосах работников проводился по разработанной в институте методике потенциометрического определения фторид-иона в волосах (Свидетельство об аттестации методики измерения №88-16374-136-01.00076-2013). Определение фторид-иона в моче проводилось потенциометрическим методом в соответствии с МУК 4.1.773-99.

Статистическую обработку результатов осуществляли с использованием стандартных компьютерных программ Microsoft Excel XP и «Statistica 6.1».

Результаты и обсуждение. Анализ многолетних данных среднегодовых содержаний вредных веществ в воздухе рабочей зоны алюминиевого производства показал, что среди образующихся в процессе производства комплексов вредных химических веществ наиболее существенный вклад в загрязнение воздушной среды производства вносят фторсодержащие соединения.

Установлено, что при использовании ТСА на всех рабочих местах основных профессий (электролизники, анодчики, крановщики) среднегодовые концентрации гидрофторида во все периоды наблюдения превышали гигиенический норматив, а максимальные достигали 4,5–7,5 ПДК, при этом в период 1991–1995 гг. даже минимальные концентрации превышали ПДК в 1,5 раза. Использование ТПОА не приводит к снижению загрязнения гидрофторидом воздушной среды, концентрации которого превышали гигиенический норматив в течение всего периода наблюдения в 3–4,5 раза.

Среднегодовые концентрации нерастворимых фторидов в корпусах с ТСА на рабочем месте электролизников и анодчиков составляли от 0,24 до 0,67 мг/м³, незначительно превышая ПДК (0,5 мг/м³). В корпусах с ТПОА превышение ПДК (в 1,4–1,75 раза) было отмечено лишь в отдельные годы.

Что касается растворимых фторидов, то их среднегодовые среднесменные уровни в корпусах с ТСА, в основном, не превышали гигиенический норматив. В то же время, максимальные среднегодовые концентрации до 2001 г. достигали 2–3 ПДК, резко снижа-

ясь в последующие годы до нормативного уровня и ниже.

Электронно-гранулометрическое исследование образцов пыли воздуха рабочей зоны электролизного производства показало, что в отобранных пробах доминирующая часть исследованных частиц в своем составе содержит фтор. (51% фтора, 39% алюминия, 10% углерода). Такой состав может соответствовать молекуле фторида алюминия с прилипшими частичками сажи. В пробах пыли довольно часто обнаруживаются агломераты неопределенной формы, состоящие, в основном, из фтора (48%), алюминия (20%), натрия (12%), углерода (12%), кислорода (7%). Указанная группа частиц, исходя из анализа состава применяемого сырья, вероятно, представляет собой молекулы криолита Na₃AlF₆ с налипшими частицами сажи. В некоторых пылевых частицах доля алюминия может быть выше (27%), натрия — 21%, а кислорода — 10%. В соответствии с данными энергодисперсионного спектра указанная структура может являться смесью криолита и оксида алюминия, поскольку вышеупомянутые элементы присутствуют как основные компоненты. Таким образом, в исследованных образцах пыли многие частицы состоят преимущественно из криолита и оксида алюминия. По соотношению элементов можно выделить две группы частиц с различным содержанием компонентов. Первую группу частиц представляет преимущественно оксид алюминия, что подтверждается высокими пиками алюминия и кислорода, а также отсутствием натрия и низким содержанием фтора в энергодисперсионном рентгеновском спектре. Вторая группа частиц характеризуется большей долей криолита, что соответствует низкому пику кислорода. В исследованиях пылевых частиц в воздухе алюминиевых предприятий Норвегии [7] отмечено, что единственным фторсодержащим компонентом был криолит. Однако наши исследования показали, что фтор как элемент, наряду с алюминием, является основным компонентом многих пылевых частиц с различным компонентным составом.

Результаты анализа проб волос работников алюминиевого производства показали, что содержание фторид-иона колебалось от 0,02 до 0,65 мг/г и составляло у электролизников в среднем 0,13±0,02, анодчиков — 0,13±0,04, крановщиков — 0,11±0,03 мг/г. При этом не выявлено статистически значимых различий среди представителей обследованных профессиональных групп. Вместе с тем необходимо отметить, что у электролизников в 30% случаев содержание фторид-ионов в волосах превышало референсные значения 0,01–0,15 мг/г [6], а у анодчиков и крановщиков, соответственно, в 25% и 17% случаев.

При обследовании поступивших в стационар работников алюминиевого производства наблюдалась повышенная элиминация фторид-иона с мочой. Как видно из таблицы, содержание фторид-иона в суточной моче у не работающих лиц колебалось от 0,52 до 2,95 мг/дм³, в то время как у работников производства диапазон

Содержание фторид-иона в моче пациентов и работников алюминиевого производства

Категория обследованных лиц		Число проб	Концентрация фторид-иона в моче $M \pm m$ (min-max), мг/дм ³	% проб, превышающих контрольные региональные уровни ($1,5 \pm 0,8$ мг/дм ³) [3]
Стажированные работники		32	1,83±0,12 (0,85–4,67)	30,4
Пациенты с постконтактным периодом, лет	до 5	23	1,69±0,14 (0,52–2,95)	25
	5–10	29	1,48±0,1 (0,57–2,77)	6,9
	10 и более	7	1,29±0,17 (0,83–2)	0

колебаний составляла 0,85 до 4,67 мг/дм³. Наибольшее количество проб с превышением контрольных региональных уровней фторид-ионов в моче отмечалось у работников (30,4%) и у бывших работников алюминиевых производств с постконтактным периодом до 5 лет (25%). Следует отметить, что элиминация фторид-иона продолжается еще в течение 5 лет после окончания его воздействия и лишь через 10 лет достигает среднего контрольного регионального уровня.

Выводы. 1. Несмотря на частичный переход производства алюминия на более экологичную технологию, уровни воздействия гидрофторида в процессе производства остаются высокими. В то же время содержание аэрозоля дезинтеграции, в состав которого входят твердые фториды и содержащие алюминий компоненты, хотя и снижается при использовании технологии ТПОА, однако в отдельных случаях превышает гигиенический норматив. 2. Данные электронной микроскопии пылевых частиц свидетельствуют, что воздействующие на работников вредные химические соединения представляют собой комплекс сложного состава с пылевыми частицами различной природы. 3. У работающих наблюдается превышение содержания фторид-иона в волосах, что свидетельствует о длительном воздействии фтористых соединений. Регистрация высоких уровней фторид-иона в моче у работников производства и снижение его выведения у лиц с установленным профессиональным заболеванием в постконтактном периоде свидетельствуют о возможности использования этого показателя как биомаркера экспозиции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (см. REFERENCES стр. 6–8)

1. Жуков Е.И., Коростовенко В.В., Шахрай С.Г., Кондратьев В.В. // Экология и промышл. России. — 2012. — №5. — С. 9–11
2. Измеров Н.Ф., Бухтияров И.В., Прокопенко Л.В. и др. // Мед. труда и пром. экология. — 2012. — №11. — С. 1–7
3. Калинина О.А., Лахман О.А., Бахтина А.В. Диагностика и прогнозирование развития профессионального флюороза у работников современного производства алюминия: Пособие для врачей, клинических ординаторов, врачей-интернов, студентов медицинских вузов. — Иркутск, 2013. — 38 с.
4. Рослый Ш.Ф., Лихачева Е.И., Вагина Е.Р. и др. Медицина труда при электролитическом получении алюминия. — Екатеринбург, 2011. — 161 с.

5. Шаяхметов С.Ф., Лисецкая Л.Г., Меринов А.В. // Мед. труда и пром. экология. — 2015. — №4. — С. 30–35.

REFERENCES

1. Zhukov E.I., Korostovenko V.V., Shakhrai S.G., Kondrat'ev V.V. // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. — 2012. — 5. — P. 9–11 (in Russian).
2. Izmerov N.F., Bukhtiyarov I.V., Prokopenko L.V., et al. // *Industr. med.* — 2012. — 11. — P. 1–7 (in Russian).
3. Kalinina O.L., Lakhman O.L., Bakhtina A.V. Diagnosis and forecast of occupational fluorosis development in contemporary aluminium production workers: Textbook for doctors, residents, medical students. — Irkutsk, 2013. — 38 p. (in Russian).
4. Roslyy Shch.F., Likhacheva E.I., Vagina E.R., et al. Occupational medicine for electrolytic aluminium production. — Yekaterinburg, 2011. — 161 p. (in Russian).
5. Shayakhmetov S.F., Lisetskaya L.G., Merinov A.V. // *Industr. med.* — 2015. — 4. — P. 30–35 (in Russian).
6. Hazardous chemicals in human and environmental health. Criteria WHO, 2002. — 312 p.
7. Höflich B.L.W., Weinbruch S., Theissmann R. et al. // *J Environ Monit.* — 2005. — Vol. 7. — Is. 5. — P. 419–424.
8. Thomassen Y., Koch W., Dunkhorst W. et al. // *J Environ Monit.* — 2006. — Vol. 8. — Is. 1. — P. 127–133.

Поступила 06.12.2016

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Лисецкая Людмила Гавриловна (Lisetskaya L.G.), науч. сотр. лаб. аналитич. экотоксикологии и биомониторинга ФГБНУ ВСИМЭИ, канд. биол. наук. E-mail: labchem99@gmail.com.
- Шаяхметов Салим Файзыевич (Shayakhmetov S.F.), зам. дир. по науч. работе ФГБНУ ВСИМЭИ, проф. каф. профпат. и гиг. ГБОУ ДПО ИГМАПО Минздрава РФ, д-р мед. наук, проф. E-mail: imt@irmail.ru.
- Меринов Алексей Владимирович (Merinov A.V.), мл. науч. сотр. лаб. аналитич. экотоксикологии и биомониторинга ФГБНУ ВСИМЭИ. E-mail: alek-merinov@mail.ru.
- Мещачкова Нина Михайловна (Meshchakova N.M.), ст. науч. сотр. лаб. эколого-гигиенич. исслед. ФГБНУ ВСИМЭИ, д-р мед. наук, доц. E-mail: imt@irmail.ru.