

УДК 613.6

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭКСПОЗИЦИИ РАБОТАЮЩИХ И НАСЕЛЕНИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ НЕФТЕПРОДУКТАМИ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ И ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*Шафран Л.М., Басалаева Л.В., Ляшенко К.И.
Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса*

Проведены лабораторные исследования мочи человека и животных, представляемых парами нефти и нефтепродуктов, а также выдыхаемый животными воздуха, для определения возможности применения показателей накопления углеводов нефти в этих субстратах как маркеров отравления нефтепродуктами. Приоритетными токсичными веществами были ароматические соединения, представители которых предложено использовать в качестве маркеров отравлений работников нефтеперерабатывающей промышленности и транспорта.

Ключевые слова: нефть и нефтепродукты, лабораторные животные, моча, выдыхаемый воздух, маркеры

Ускоренный рост добычи, транспортировки и переработки нефти значительно повысил гигиеническую значимость нефтедобывающих и перерабатывающих производств, внесших немалый вклад в кризисные взаимоотношения человека и природы. Гигиеническая значимость этих производств очень высока потому, что сама нефть и процесс ее переработки включают сотни химических веществ, присутствующих одновременно в различных комбинациях между собой, сочетаниях с другими неблагоприятными факторами; нефть и нефтепродукты обладают комплексным воздействием на организм, поступают в организм через все входные ворота; и, наконец, нефть и все ее производные, способны проникать и поражать все объекты окружающей среды, всю среду обитания: воздух, воду, почву, трансформируются во все живые и неживые объекты в природе. Все это приводит к экологическому неблагополучию, ухудшению стандартов жизни, что может отразиться на состоянии здоровья рабочих этих предприятий и населения регионов, где размещены объекты нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности [1-3].

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является

глобальной экологической проблемой. Предприятия нефтяной отрасли загрязняют окружающую среду опасными химическими веществами разной токсикологической значимости. Нефть – это сложная смесь углеводородов (алканов, циклоалканов и аренов), конденсированных и поликонденсированных, кислородсодержащих, сернистых и азотистых соединений. В составе нефтей обнаруживается более 1500 индивидуальных органических веществ, имеющих различную токсичность. [4]. В качестве загрязнителей, помимо собственно природных углеводородов и продуктов их переработки, рассматриваются также катализаторы, ингибиторы, щелочи и кислоты. К этому списку нужно добавить и вещества, образующиеся при химическом превращении нефтей и нефтепродуктов, а также поверхностно-активные и иные вспомогательные вещества, применяемые при добыче и переработке сырой нефти.

По характеру воздействия на человека токсиканты нефтепромышленности разделяют на три вида: 1) нервные (тяжелые углеводороды, сероводород, меркаптаны, тетраэтилсвинец); 2) раздражающие (оксиды азота и серы); 3) кровяные (монооксид углерода, образующий

стойкий карбоксигемоглобин). Важным с позиций гигиенической науки и практического здравоохранения представляется тот факт, что в балансе добываемой нефти и газа увеличивается доля сернистых (от 1, 5 до 3% свободного сероводорода), многосернистых (до 7% свободного сероводорода), и высокосернистых (до 20-27% свободного сероводорода) соединений [5, 6].

Острые тяжелые и даже смертельные отравления имели место при очистке цистерн и баков на нефтеперерабатывающих заводах; при заполнении и очистке судовых танков и топливных баков в самолетах, при авариях с дистиляционными, маслоэкстракционными и другими аппаратами; при переливании бензина и очистке одежды в небольших помещениях [7-9].

Наличие в воздухе рабочей зоны химических веществ является необходимым, но недостаточным критерием для оценки воздействия промышленных ядов на организм работающих. Это связано с тем, что количество токсикантов во вдыхаемом и выдыхаемом воздухе зависит не только от его содержания в воздухе рабочей зоны, но и от состояния организма работающих, характера труда, величины физической нагрузки, что необходимо учитывать при выдаче заключений о степени вредности, и для планирования профилактических и реабилитационных мероприятий [10]. Известно, что в зависимости от тяжести труда частота дыхания может изменяться на порядок. Существенно изменяется уровень обмена веществ, биотрансформация и элиминация ксенобиотиков из организма. Поэтому, наряду с определяемыми концентрациями вредных веществ в воздухе, делались попытки дозиметрии (определения дозы, получаемой работающими). Но наиболее информативными в этом плане являются адекватные биомаркеры. Известно, что метод исследования выдыхаемого воздуха, его химический состав, летучие вещества, выделяемые человеком через легкие, являет-

ся принципиально новым методом диагностирования ряда заболеваний. Благодаря большой поверхности легких летучие вещества (этанол, аммиак, ацетон, уксусная кислота, фенолы и др.) очень быстро переходят из кровяного русла во внешнюю среду с выдыхаемым воздухом. Некоторые виды этих химических соединений представляют собой биомаркеры, присутствие которых позволяет утверждать о наличии определенных видов заболеваний или привычек человека [11, 12]. Однако специфические проявления биологического действия нефти и продуктов ее переработки в современных условиях требует более подробного изучения.

Целью настоящего исследования явилась разработка метода определения содержания углеводов нефти в моче и выдыхаемом воздухе работающих и экспериментальных животных в качестве маркера экспозиции работающих и населения.

Материалы и методы

1. На исследование были представлены образцы мочи рабочих (чистильщиков нефтяных танков) портофлота Ильичевского морского торгового порта (город Ильичевск). Диагноз при направлении - острое ингаляционное отравление рабочих парами нефтепродуктов. Жалобы: головокружение, слабость, потливость, дезориентация в пространстве, тошнота и рвота. Пробы доставлены в лабораторию в стеклянных емкостях объемом 200 мл, всего 6 проб. Отбор мочи произведен через сутки после работы с нефтепродуктами (чистки танков).

2. В качестве моделей были выбраны 5 наименований нефтепродуктов, которые на данном отрезке времени перерабатывались на судах и в портах: Бензин А-95, проба №1; Neptun Voyagekt Tengiz ghj, проба №2 (светлый нефтепродукт); M/t «Stella» Spip tank SL-S, Diesel, Kherson, проба №3 (дизельное топливо); #13383 нефть проба №4 (сырая нефть); Yuzhny msls Shoretcennks comp. Produkt:

Г.О. проба №5 (густая нефть).

3. Для острой затравки в качестве модели для токсикологического эксперимента были выбраны белые крысы-самцы массой 250±20 г.

4. Для определения летучих компонентов в моче рабочих и лабораторных животных был использован метод анализа равновесного пара по А.Г. Виттенбергу и Б.В. Иоффе: парофазное концентрирование с последующим разделением химических соединений методом газовой хроматографии путем хроматографирования газовой фазы мочи (нагрев до 80°C в течении 1 часа) [13,14]. Качественное и количественное определение углеводов в моче проводили методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристаллюкс-4000», с модулем детекторов (ПИД, ТИД, УЗД), капиллярными колонками, фазами различной полярности (ПЭГА, SE-30) и линейным программированием температуры: после экспозиции 4 мин при 50°C возрастала по программе до 95°C со скоростью 5°C в минуту; скорость газа-носителя (азота) - 25 мл/мин. Температура детектора 155°C. Измерения осуществляли с помощью калибровочных графиков, построенных с использованием аттестованных государственных стандартных образцов или чистых химических реактивов и газов.

5. Биохимические исследования мочи проведены на полуавтоматическом анализаторе «Aution mini AM-4290» фирмы ARKAY. Выполнен общий анализ мочи, изучено содержание в ней углеводов нефти. При клиническом исследовании мочи измеряли pH, содержание белка, плотность, число эритроцитов, лейкоцитов, глюкозы, кетонов, нитритов, уробилиногена с помощью тестовых полосок «Aution Sticks».

Программа исследований включала: 1. Определение качественного и количественного содержания углеводов в газовой фазе нефтепродуктов, используемых при переработке и взятых в

качестве моделей; 2. Определение качественного и количественного содержания углеводов в газовой фазе мочи рабочих; 3. Биохимические исследования мочи рабочих; 4. Проведение модельного токсикологического эксперимента по определению содержания углеводов в газовой фазе мочи и выдыхаемом воздухе лабораторных животных, взятых в качестве моделей для лабораторного эксперимента. 5. Отработка метода определения углеводов нефти в моче и выдыхаемом воздухе как маркеры экспозиции для работающих и насбеления.

Результаты и обсуждение

В составе газовой фазы нефтепродуктов, обнаружены предельные углеводороды (гексан, гептан, изооктан), непредельные (стирол), ароматические (бензол, о-, м-ксилолы, 1,2,3-триметилбензол, 1,3,5-триметилбензол), циклические углеводороды (циклогексан), в концентрациях, нередко превышающих ПДК р.з. Общее количество химических соединений от 34 до 45, из них идентифицировано 15-18 веществ. Различия в количествах углеводородной фракции свидетельствуют о различных видах исследуемых нефтепродуктов (бензин, различные виды нефтей, дизельное топливо, отгоны нефти). Наибольшее количество пиков отмечено при исследовании газовой фазы бензина А-95 (55), из них идентифицировано 26 пиков.

При газохроматографическом анализе газовой фазы мочи рабочих, занятых на зачистке нефтяных танков, обнаружены концентрации углеводов, не превышающие предельно допустимые для воздуха рабочей зоны. Анализ показал, что кроме указанных выше, в газовой фазе мочи рабочих обнаружены спирты (этанол, метанол, бутанол, изобутанол) и хлорированные углеводороды (дихлорэтан, тетрачлор-этилен, хлорбензол).

Модельный токсикологический эксперимент по определению содержания

углеводородов в газовой фазе мочи и выдыхаемом воздухе лабораторных животных, взятых в качестве моделей для лабораторного эксперимента, был проведен путем затравки лабораторных животных парами нефтепродуктов в стеклянных эксикаторах объемом 10 л. В опыте были использованы белые крысы в количестве 5-ти особей. На дно эксикатора помещали емкости с исследуемыми нефтепродуктами. В эксикатор подавался воздух с линейной скоростью 0,5 л/мин.

Наблюдение за состоянием животных осуществляли на протяжении затравки и трое суток после экспозиции. В начале опыта животные были возбуждены, бегали по камере, нюхали воздух, затем, в течение последних 10-15 мин опыта, подвижность резко снижалась, животные тесно прижимались друг к другу. По окончании затравки (30 мин) в желудок крыс было введено по 2 см³ дистиллированной воды. Далее животных обдували теплым воздухом для минимизирования влияния адсорбции паров шерстью животных, помещали в воронки-приемники для отбора проб мочи на 1 сутки. Далее, измеряли диурез, а мочу помещали в герметичные емкости объемом 20 мл. Пробы термостатировали 1 час при температуре 80°С. Воздух для газохроматографического анализа отбирали стеклянными шприцами путем прокалывания резиновой мембраны герметичных емкостей. Кроме того, затравленных животных помещали в чистые сухие эксикаторы на 30 мин, а затем анализировали выдыхаемый воздух.

Предварительно были проведены контрольные исследования мочи крысы, человека и выдыхаемого воздуха лабораторных животных.

Результаты анализа газовой фазы мочи и выдыхаемого воздуха затравленных животных представлены в табл. 1.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что в составе газовой фазы мочи и выдыхаемого воздуха затравленных ла-

бораторных животных основную массу составляют алифатические и ароматические углеводороды. Несмотря на это, состав и концентрации алифатических углеводородов изменяется в десятки раз, а те же показатели для ароматических углеводородов довольно стабильны. Например, концентрации изооктана изменялись в 15 раз, циклогексана – в 12 раз; концентрации бензола колебались незначительно: от 0,47 до 0,82 мг/м³ в моче животных и от 0,016 до 0,055 мг/м³ в выдыхаемом воздухе.

Анализ результатов проведенных исследований дает основание использовать ароматические углеводороды в моче и выдыхаемом воздухе в качестве маркеров для заключения о наличии признаков отравления у рабочих, контактирующих с нефтью и нефтепродуктами в нефтеперерабатывающей промышленности и на транспорте мойщиков танков и емкостей, рабочих перегрузочных комплексов, станций разгрузки вагонов и рабочих других специальностей. В качестве таких маркеров можно предложить бензол (2 класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76) и смесь изомеров (о-, м-, п-) ксилолов, относящихся к 3 классу опасности. Необходимо отметить, что количество определяемых компонентов в газовой фазе мочи значительно меньше, чем в выдыхаемом воздухе, что, вероятно, связано с большим количеством метаболитов при газообмене легких.

Результаты биохимических исследований мочи рабочих представлены в таблице 2.

Как следуют данные табл. 2, основные биохимические показатели у всех обследованных рабочих находятся в пределах допустимых величин.

Таким образом, проведенные исследования по определению углеводородов нефти в моче и выдыхаемом воздухе позволяют сделать следующие **ВЫВОДЫ**:

1. Работы по зачистке емкостей от нефтепродуктов, содержащих токсичные

Таблица 1.
Результаты анализа газовой фазы мочи и выдыхаемого воздуха лабораторных животных при заправке нефтепродуктами
 (усредненные данные, $n = 3, P = 0,95$)

Компонент	Состав газовой фазы мочи лабораторных животных, затравленных НП, мг/м ³					Состав выдыхаемого воздуха лабораторных животных, затравленных НП, мг/м ³				
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4	Проба 5
Алифатические углеводороды:										
Пропан	0,77	16,5	41,42	6,33	61,7	30,77	25,03	12,17	28,01	30,03
Бутан	0,10	0,08	0,23	0,21	0,28	0,3	0,19	0,12	0,32	0,18
Изопентан	0,80	0,65	0,72	0,56	0,33	0,11	0,29	0,21	0,12	0,15
Пентан	0,63	0,51	0,05	0,61	0,40	0,23	0,20	0,38	0,22	0,19
Гексан	3,80	2,99	4,01	0,03	0,04	2,69	13,4	2,08	5,45	5,69
Циклогексан	0,32	0,42	0,25	0,046	0,11	0,33	0,31	0,19	0,20	2,39
Циклопентан	0,26	Не обн.	0,19	0,37	0,14	0,25	0,33	0,26	0,18	0,2
Изооктан	5,85	3,02	2,83	1,12	0,31	4,36	3,81	7,89	6,94	5,66
Октан	0,13	0,015	0,12	Не обн.	0,17	0,21	0,19	0,22	0,15	0,15
Нонан	0,01	0,06	0,02	0,03	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,04
Декан	0,07	Не обн.	0,03	0,05	0,04	0,02	0,02	0,063	0,094	0,032
Ароматические углеводороды:										
Бензол	0,82	0,42	0,38	0,55	0,47	0,052	0,029	0,033	0,016	0,055
Этилбензол	0,12	0,16	0,21	0,22	0,12	0,10	0,12	0,10	0,10	0,11
Толуол	0,11	2,32	2,14	2,19	1,17	0,11	0,03	0,03	0,02	0,036
Этилтолуол	2,27	2,36	2,16	1,93	1,75	2,04	3,05	0,04	0,03	0,044
о-Ксилол	0,73	0,88	0,5	0,71	0,44	1,11	1,33	0,006	0,44	0,32
п-Ксилол	28,3	20,5	22,4	17,7	29,21	27,1	15,7	16,052	32,51	27,06
м-Ксилол	27,02	17,4	12,8	30,08	22,8	17,4	17,5	16,4	33,03	27,08
Псевдокумол	0,15	0,11	0,33	0,97	0,19	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,01	Не обн.
Мезитилен	0,141	0,12	0,09	0,06	0,08	0,05	Не обн.	Не обн.	0,02	Не обн.
Спирты суммарно	2,99	2,41	2,01	3,00	3,1	1,19	3,9	1,12	1,00	0,77
Общее количество/ идентифицировано пиков	55/25	48/22	41/18	33/16	38/15	65/24	67/28	63/24	58/24	62/18

*) **Примечание:** проба 1 – заправка бензином А-95; проба 2 – заправка Neptun Voyagekt Tengiz ghj; проба 3 — M/t «Stella» Spip tank SL-S, Disel, Kherson; проба 4 – заправка нефтью #1 3383; проба 5 – заправка Yuzhny msls Shoretoenks comp. Produkt: F.O.

Результаты биохимических исследований мочи

Номера проб	Глюкоза, мг/дл	Белок, мг/дл	Билирубин, мг/дл	Уробилиноген, мг/дл	pH	Плотность, г/см ³	Эритроциты	Кетоны, мг/дл	Нитриты	Лейк., кл/мкл
Проба мочи № 1	Не обн.	15	Не обн.	Не обн.	6,0	1,005	Не обн.	10	Не обн.	0
Проба мочи № 2	Не обн.	15	Не обн.	Не обн.	8,0	1,005	Не обн.	10	Не обн.	25
Проба мочи № 3	Не обн.	15	Не обн.	Не обн.	7,0	1,005	Не обн.	20	Не обн.	25
Норма	Не обн.	< 15	Не обн.	Не обн.	5,0-7,0	1,001-1,030	Не обн.	20-50	Не обн.	< 75

вещества (углеводороды нефти) сопряжены с повышенной токсиколого-гигиенической опасностью для работающих.

2. Отработана методика качественного и количественного газохроматографического анализа газовой фазы мочи и выдыхаемого воздуха рабочих и лабораторных животных на приборе «Кристалл Люкс 4000» в режиме программирования температур с применением различных неподвижных фаз.
3. Газохроматографический анализ газовой фазы мочи и выдыхаемого воздуха рабочих и экспериментальных животных позволил обнаружить в составе газовой фазы до 67 химических компонентов.
4. Наиболее приоритетными токсическими веществами, обнаруженными в составе газовой фазы мочи и выдыхаемого воздуха рабочих и экспериментальных животных были ароматические углеводороды.
5. Анализ полученных данных дал основание для предложения использовать ароматические углеводороды (бензол и смесь ксилолов) в качестве маркеров отравления рабочих нефтеперерабатывающей промышленности и транспорта, контактирующих с нефтью и нефтепродуктами.

Литература

1. Давыдова С.Л. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов. — М.: Изд-во РУДН, 2004.

2. Гимранова Г.Г. Особенности формирования нарушений здоровья и их профилактика у работников нефтеперерабатывающей промышленности / Автореф дисс. д.м.н. / Г.Г. Гимранова. — М., 2010. — 40 с.
3. Карамова Л.М. Нефть и здоровье / Л.М. Карамова. — М., 1999. - Ч.1.- 408 с.
4. Петров А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. - М.:Наука, 1984.-264 с.
5. Смольников В.В. Воздействие углеводородов нефти на окружающую среду и способы очистки нефтезагрязненных субстратов / В.В. Смольников., С.А. Емельянов, М.С. Дементьев. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2009. — Т. 11. - № 1(6). — С..
6. Руденко Е.Е. Исследование влияния вредных факторов производства и социально-гигиенической среды на рабочих нефтеперерабатывающего комплекса. Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса /Е.Е. Руденко, Е.В. Яковлева ., С.В. Костромина / www.sworld.com.ua/simpoz1/127.htm
7. Яковлева Е.В. Характеристика условий производственной среды рабочих нефтеперерабатывающего комплекса /Е.В. Яковлева, Е.Е. Руденко, С.В. Костромина // Инновации и перспективы сервиса: сборник научных статей VII Международной научно-технической конференции, 8 декабря 2010 г. Ч. 1 - Уфа: Уфимская государственная академия экономики и

- сервиса, 2010. – С. 306-309.
8. Артемьев В.А. Анализ стратегии развития нефтехимии до 2015 года / В.А. Артемьев, А.В. Брыкин, М.Н. Иванов и др. Российский химический журнал. -2008. -№4. -С. 4-14.
 9. Вострикова Е.А. Распространенность обструктивной болезни легких у рабочих химических производств / Е.А. Вострикова, Л.О. Багрова, О.В. Кузнецова. Медицина труда и промышленная экология, 2005. -№9. -С. 13-17.
 10. Руденко Е.Е. Влияние токсических факторов производственной среды на состояние здоровья рабочих нефтеперерабатывающих заводов //Е.Е. Руденко, Е.В. Яковлева, Г.Р. Милютин // Социально-экономические и технико-технологические проблемы развития сферы услуг: Сб. науч. трудов/ Ростов н/Д: РТИСТ ЮРГУЭС, 2011. – Вып. 10.- Ч.2. – С. 283-288.
 11. Скрупский В.А. Анализировать выдыхаемый воздух / В.А. Скрупский. -Химия и жизнь - XXI век, 2010. - № 10.- С. 15-17.
 12. Лапицкий Д.В. / Д.В. Лапицкий, И.А. Маничев, В.Г. Щербицкий . Белорусский государственный медицинский университет; УП «Унитехпром БГУ», г. Минск. Возможности анализа газов выдыхаемого воздуха в клинической практике. Медицинская панорама, 2009. -№12, С. 45-46.
 13. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов / А.М. Толмачев - М.: «Изда-тельская группа «Граница», 2012.-241 с.
 14. Басалаева Л.В., Шафран Л.М. Совершенствование методических подходов к гигиенической оценке отверженных лакокрасочных покрытий, используемых в хозяйственно-питьевом водоснабжении транспортных объектов // Л.В. Басалаева, Л.М. Шафран . Актуальные проблемы транспортной медицины, 2008. - №4 (14).- С.114-126.

Резюме

МЕТОД ОЦІНКИ ЕКСПОЗИЦІЇ ПРАЦІВНИКІВ ТА НАСЕЛЕННЯ ПРИ ХІМІЧНОМУ ЗАБРУДНЕННІ НАФТОПРОДУКТАМИ ВИРОБНИЧОГО СЕРЕДОВИЩА ТА ДОВКІЛЛЯ

Шафран Л.М., Басалаєва Л.В., Ляшенко К.І.

Проведено лабораторні дослідження сечі людини і тварин, експонованих парами нафти і нафтопродуктів, а також видихуване тваринами повітря, для визначення можливості застосування показників накопичення вуглеводнів нафти в цих субстратах як маркерів отруєння нафтопродуктами. Пріоритетними токсичними речовинами були ароматичні сполуки, представники яких запропоновано використовувати в якості маркерів отруєнь працівників нафтопереробної промисловості та транспорту.

Ключові слова: нафта та нафтопродукти, лабораторні тварини, сеча, повітря, що видихають, маркери

Summary

EXPOSURE ASSESSMENT METHOD OF WORKERS AND POPULATION EXPOSITION IN THE CASE OF OIL CHEMICAL POLLUTION IN THE INDUSTRY AND ENVIRONMENTAL SITUATIONS

Shafran L.M., Basalaeva L.V., Liashenko K.I.

The laboratory studies of the vapors of oil and oil products in human and animal urine, as well as exhaled air, to determine the suitability of indicators of the content of petroleum hydrocarbons in these substrates as markers of toxicity of petroleum products. As a priority toxic substances are established aromatic compounds; their representatives prepositional as markers of refining industry and transport workers poisoning.

Keywords: oil and oil products, animal experimental, urine, exhaled air, markers

Впервые поступила в редакцию 20.02.2013 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования