

*На правах рукописи*



МЕРИНОВ Алексей Владимирович

**ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГАЗО-ПЫЛЕВОГО ФАКТОРА  
В СОВРЕМЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ**

14.02.04 - медицина труда

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований».

- Научный руководитель:** доктор медицинских наук, профессор  
**Шаяхметов Салим Файзыевич**
- Научный консультант:** кандидат биологических наук  
**Лисецкая Людмила Гавриловна**
- Официальные оппоненты:** **Ильницкая Александра Васильевна,**  
доктор медицинских наук, профессор /  
Федеральное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный научный центр гигиены им.  
Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Институт  
гигиены, токсикологии пестицидов и  
химической безопасности, главный научный  
сотрудник отдела гигиены труда  
**Нурисламова Татьяна Валентиновна,**  
доктор биологических наук, доцент /  
Федеральное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный научный центр медико-  
профилактических технологий управления  
рисками здоровью населения»  
Роспотребнадзора, заместитель заведующего  
отдела химико-аналитических методов  
исследования
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение «Научно-  
исследовательский институт комплексных  
проблем гигиены и профессиональных  
заболеваний»

Защита состоится 17 февраля 2020 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д.001.012.01 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Научно-исследовательский институт медицины труда имени академика Н.Ф. Измерова» по адресу: 105275, г. Москва, проспект Буденного, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБНУ «НИИ МТ», и на официальном сайте ФГБНУ «НИИ МТ» - <http://www.irioh.ru>

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор биологических наук, профессор

Рубцова Нина Борисовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Производство алюминия является одной из наиболее востребованных и динамично развивающихся отраслей мировой экономики. Сегодня в РФ действует крупнейшая в мире алюминиевая компания RUSAL с численностью более 60 тыс. работников. Около 60% современных алюминиевых заводов компании расположены на территории Восточной Сибири.

В производстве алюминия одним из основных неблагоприятных факторов, способным вызывать существенные нарушения здоровья работников, является комплекс химических веществ: фтористый водород, фториды, диоксид серы, оксид углерода, металлическая и фторсодержащая пыли, а также смолистые вещества (включающие в свой состав полициклические ароматические углеводороды) (Домнин С.Г. и соавт., 1990; Чеботарёв А.Г., Прохоров В.А., 2009; Рослый О.Ф. и соавт., 2012; Измеров Н.Ф. и соавт., 2012; Федорук А.А. и соавт., 2017).

Находящиеся в воздухе поллютанты могут взаимодействовать друг с другом, образуя различные смеси и комплексы. По данным отечественных и зарубежных авторов в воздухе электролизных цехов алюминиевого производства идентифицируются сложные смеси, состоящие из окисей алюминия и криолита, а также агломераты сажи с включениями других фаз (Höflich B.L.W. at al., 2005; Thomassen Y at al., 2006; Рослый О.Ф. и соавт., 2012; Чеботарёв А.Г., Дурягин И.Н., 2017).

При оценке профессиональных рисков у работников алюминиевых производств, установлении связи заболеваемости с профессией весьма ценным является определение экспозиционных нагрузок (ЭН) вредными химическими веществами. В литературе имеются лишь результаты отдельных исследований, касающиеся определения фтористых нагрузок для расчета вероятности возникновения флюороза (Федорук А.А. и соавт., 2007; Захаренков В.В. и соавт., 2013).

С гигиенических позиций также представляется важным не только определение токсиканта в воздушной среде, но и его обнаружение в организме. Одним из наиболее надежных методов, формирующих доказательную базу негативного воздействия на здоровье вредных веществ, является анализ и оценка их содержания, как во вдыхаемом воздухе, так и в биосубстратах (Seixas N.S. et al., 2000; Ревич Б.А, 2004; Чащин В.П. и соавт., 2004; Шилов В.В. и соавт., 2019; Зайцева Н.В. и соавт., 2019).

**Степень разработанности темы исследования.** В литературе имеются единичные работы по гигиенической оценке производства первичного алюминия на современном этапе его развития (Jelinić J.D. et al., 2007; Федорук А.А. и соавт., 2012, 2017). Несмотря на имеющиеся фрагментарные исследования газо-пылевого аэрозоля в производстве алюминия (Höflich V.L.W. et al., 2005; Thomassen Y et al., 2006; Weinbruch S. et al., 2010; Рослый О.Ф., Лихачева Е.И., 2011), остается недостаточно изученным дисперсный состав образующихся смесей при различных технологических процессах производства алюминия, отсутствуют сведения о структуре и компонентном составе газопылевых комплексов в их естественном виде, что имеет важное значение для современной объективной гигиенической оценки фактора, а так же «поведения» вредных веществ в дыхательных путях работающих, участвующих в формировании заболеваний.

В отдельных публикациях приводятся краткие сведения о содержании фторид-иона в моче работников алюминиевого производства (Radon K. et al., 1999; Seixas N.S. et al., 2000; Рослый О.Ф., Лихачева Е.И., 2011; Susheela A.K. et al. 2013). При этом остаются недостаточно изученными уровни и динамика экскреции фторид-иона с мочой у работников при разных технологиях производства алюминия и у пациентов с профессиональной патологией в зависимости от продолжительности постконтактного периода после прекращения работы.

**Цель работы:** гигиеническая оценка газо-пылевого фактора в современном производстве алюминия и усовершенствование метода

определения фторид-иона в моче у работников для проведения мониторинговых исследований.

**Задачи исследований:**

1. Дать сравнительную гигиеническую оценку основных вредных веществ в электролизных цехах алюминиевого производства с использованием технологий самообжигающихся и предварительно обожженных анодов.

2. Оценить ЭН вредными химическими веществами у основных профессиональных групп работников электролизных цехов производства алюминия.

3. Изучить морфологию, фракционный и элементный состав образующихся аэрозольных пылевых частиц по данным сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом.

4. Усовершенствовать метод определения содержания фторид-иона в моче и изучить уровни экскреции фторид-иона с мочой у работников алюминиевого производства и у пациентов с установленными профессиональными заболеваниями токсико-пылевой этиологии.

**Научная новизна.** В результате сравнительной гигиенической оценки газо-пылевого фактора при производстве первичного алюминия выявлены особенности формирования приоритетных химических загрязнителей воздуха рабочей зоны, уровни которых зависят от применяемых технологий и выполняемых производственных операций. Установлены ЭН химическими веществами и показатели степени вредности и опасности химических веществ, отражающие средний-высокий уровни профессионального риска для здоровья работников основных профессий при технологии самообжигающихся анодов, и малый-средний – при технологии предварительно обожженных анодов.

Впервые получены новые данные о морфологии, дисперсном и компонентном составе твердых частиц аэрозоля, имеющих сферические и остроугольные формы в виде отдельных или собранных в агломераты микро- и наноструктурированных частиц, содержащих фтор, углерод, алюминий, натрий

и кислород, а также примеси кремния, железа, хрома, никеля и серы. Выявлено, что в воздухе рабочей зоны машинистов кранов при ТСА преобладают частицы с размером 0,5-3,0 мкм (69,0%), у операторов АППА по обслуживанию крана при ТПОА – преимущественно мелко- и ультрадисперсные частицы с размером до 0,5 мкм (46,2%).

Научно обоснована методика химико-аналитического определения фторид-иона в моче, позволяющая повысить точность измерения за счёт увеличения его извлечения из проб мочи при проведении биомониторинговых исследований. Впервые выявлены уровни содержания фторид-иона в биосредах и динамика его экскреции у работников основных профессий при разных технологиях электролиза алюминия и у пациентов с профессиональными заболеваниями токсико-пылевой этиологии в зависимости от продолжительности постконтактного периода.

**Теоретическая и практическая значимость исследования.** Результаты гигиенической оценки физико-химического состава газо-пылевого аэрозоля и совершенствование биомониторинговых исследований в современном алюминиевом производстве расширяют и дополняют научно-методические основы медицины труда. Полученные данные могут быть использованы при оценке условий труда и усовершенствовании методических подходов определения степени профессионального риска у работников основных профессий, а также при разработке эффективных санитарно-технологических решений, комплексов профилактических и реабилитационных мероприятий, направленных на сохранение здоровья работников.

Разработан усовершенствованный прецизионный аналитический метод количественного определения фторид-иона в моче для биомониторинговых исследований у работников и пациентов с установленными профессиональными заболеваниями, подвергавшихся воздействию фтористых соединений. Данная методика аттестована ФБУЗ «Федеральный центр гигиены и эпидемиологии» Роспотребнадзора (№ РОСС RU.0001.310430/0028.26.11.18, от 26 ноября 2018). Подготовлены и направлены для утверждения Федеральной

службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека РФ методические указания «Измерение массовой концентрации фторид-иона в пробах мочи ионоселективным методом» (исход. № 01/161 от 05.04.2019).

Результаты исследований представлены в виде аналитических материалов для подготовки государственных докладов «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Иркутской области» в 2016 и 2017 гг., внедрены в деятельность работы ФГБНУ ВСИМЭИ, в учебный процесс ИГМАПО – филиал ФГБОУ ДПО «Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования» Минздрава РФ (акт внедрения от 03 мая 2018), учебного центра ФГБНУ ВСИМЭИ (акт внедрения от 23 апреля 2018).

**Методология и методы исследования.** В рамках выполнения диссертационной работы были проведены: гигиеническая оценка газо-пылевого фактора в цехах при различной технологии производства алюминия, расчеты ЭН химическими веществами, исследование формы, размеров и компонентного состава пылевых комплексов, биомониторинг фторид-иона у работников и пациентов. В процессе работы были использованы гигиенические, физико-химические и статистические методы.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Наибольший вклад в загрязнение воздушной среды современного производства первичного алюминия вносят фтористые соединения, возгоны каменноугольных смол и пеков и диалюминий триоксид. Переход на новую технологию с предварительно обожженными анодами приводит к значительному снижению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны до предельно допустимых величин, за исключением фтористого водорода.

2. Образующийся в процессе производства алюминия аэрозоль представляет собой сложную неоднородную смесь пылевых частиц разной химической природы, имеющих кристаллическую и сферическую формы в виде отдельных или собранных в агломераты микро- и наноструктурированных

частиц с размером от 67,0 нм до 2,0 мкм. Основными типичными элементами в них являются фтор, углерод, алюминий, натрий и кислород, с наличием примесей соединений кремния, железа, никеля, серы и хрома.

3. Усовершенствованная методика определения фторид-иона в моче, основанная на внесении в буферный раствор 0,025М Трилона Б, позволяет повысить извлекаемость фторид-иона и точность его определения в пробах мочи при проведении биомониторинговых исследований.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность результатов проведенного исследования подтверждается достаточным объемом исследований, применением современных методов исследования и статистической обработки.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Экология и здоровье населения» (Иркутск, 2015), Конкурсе молодых ученых и специалистов в рамках XIII Всероссийского конгресса с международным участием «Профессия и здоровье» (Иркутск-Новосибирск, 2015), II Всероссийской конференции с международным участием «Здоровье и качество жизни» (Иркутск, 2016), Всероссийской конференции «Здоровье населения и окружающая среда» (Иркутск, 2017), XIV и XV Всероссийском конгрессе с международным участием «Профессия и здоровье» (Санкт-Петербург, 2017; Самара, 2019), V Международной научно-практической конференции «Наноматериалы и живые системы» (Казань, 2018), III Всероссийской Конференции с международным участием «Здоровье и качество жизни» (Иркутск-Байкальск, 2018).

**Личный вклад автора.** С участием автора проведен поиск и анализ литературы по теме исследования, сбор многолетних данных загрязнения воздуха рабочей зоны электролизных цехов и расчет ЭН; выполнены исследования проб пыли, анализ проб мочи и волос на содержание фторид-иона у работников основных профессий; усовершенствована методика определения фторид-иона в моче. Автором выполнена обработка и обобщение полученных



результатов, сформулированы выводы. Доля участия автора в сборе, обработке и анализе материалов – 85%, в обобщении результатов составляет 90%.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 12 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертационных работ, в том числе 4 статьи, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования (Scopus).

**Структура и объём диссертации.** Диссертация изложена на 115 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, практических рекомендаций и списка литературы. Работа содержит 19 таблиц, иллюстрирована 23 рисунками. Список литературы включает 128 источников, из которых 52 – иностранные.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В **главе первой** приведен обзор отечественных и зарубежных публикаций, посвященных гигиенической характеристике вредных факторов в производстве алюминия, токсическому действию фтора и пылевых частиц, особенностям их кинетики и методическим аспектам определения фтора в биологических средах.

В **главе второй** представлены объекты, методы и объем исследований.

Исследования проводили на одном из ведущих предприятий компании United Company RUSAL в Восточной Сибири – филиале «РУСАЛ Братск» в г. Шелехов. Были проведены гигиенические и физико-химические методы исследования (таблица 1).

Гигиеническая оценка химического фактора дана по результатам инструментальных измерений, проведенных заводской санитарно-промышленной лабораторией, ФБУЗ Центр гигиены и эпидемиологии в Иркутской области в г. Шелехове, а также собственных исследований лаборатории аналитической экотоксикологии и биомониторинга ФГБНУ ВСИМЭИ. Изучение содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводилось с использованием действующих нормативно-методических документов (МУ 2247-80, МУ 3110-84, МУ 5883-91, МУК 4.1.1342-03).

Таблица 1 – Перечень и объем выполненных исследований

Наименование исследования	Метод, используемое оборудование	Количество исследований (анализов)
Гигиенические	Химико-аналитические измерения поллютантов в воздухе	Гидрофторид – 48540; Нерастворимые фториды – 39663; Возгоны каменноугольных смол и пеков – 19749; Диалюминий триоксид – 30458
	Расчет экспозиционных нагрузок (фактической и расчетно-допустимой)	
Физико-химические: морфологический, гранулометрический рентгеноструктурный  ионометрический	Электронная микроскопия, СЭМ Quanta 200 Энергодисперсионный микроанализ, приставка EDAX Ионоселективный, мультитест ИПЛ-211	14 фильтров, 7340 частиц  14 фильтров, 613 частиц  Пробы мочи – 379 Пробы волос – 71

Расчёты ЭН (фактической и расчетно-допустимой) вредных химических веществ проводились на основе действующих методических рекомендаций (Мещакова Н.М. с соавт., 2013; Захаренков В.В. с соавт., 2013), в соответствии с Руководством Р 2.2.2006.05 с учетом объема лёгочной вентиляции, тяжести трудового процесса, режима труда и отдыха с использованием следующих формул:

$$Э_{Нф} = (C \times Q \times N)/1000 \text{ (г)}; \quad (1)$$

$$Э_{Нд} = (ПДК_{cc} \times Q \times N)/1000 \text{ (г)}; \quad (2)$$

где:  $C$  – среднесменная концентрация химического вещества ( $мг/м^3$ );

$Q$  – лёгочная вентиляция за смену ( $м^3$ );

$N$  – число рабочих смен в году;

$ПДК_{cc}$  – предельно допустимая концентрация (среднесменная).

Углубленное исследование формы, размеров и компонентного состава пылевых комплексов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 FEI Company с приставкой для энергодисперсионного

рентгеновского микроанализа EDAX в Центре коллективного пользования «Ультрамикроанализ» Иркутского научного центра РАН на базе ФГБУН Лимнологического института СО РАН.

Исследования содержания фторид-иона в моче и волосах выполнялись потенциометрическим методом по существующей методике (МУК 4.1.773-990) и по разработанным в институте методикам определения фторид-иона в моче (свидетельство об аттестации методики измерения № ROSS RU. 001/310430/0028.26.11.18) и волосах (МУК 4.1. 3476–17) на анализаторе «МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-211».

Программа исследования была одобрена этическим комитетом ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований». Исследования выполнены с информированного согласия обследуемых лиц, отвечали этическим стандартам в соответствии с Хельсинской декларацией Всемирной ассоциации «Этические принципы проведения научных медицинских исследований с участием человека», с поправками 2000 года, и «Правилами клинической практики в РФ», утверждёнными Приказом Минздрава РФ № 266 от 19.06.2003 г.

Статистическую обработку результатов осуществляли при помощи программы Microsoft Excel и программы «STATISTICA 6.1» Stat\_Soft® Inc. Проверку нормальности распределения количественных показателей выполняли с использованием критерия Шапиро–Уилка. Межгрупповое сравнение количественных показателей осуществляли с использованием непараметрических критериев Манна–Уитни, Краскела–Уолиса, непараметрического критерия Манна–Уитни и непарного t-критерия Стьюдента с поправками Бонферрони.

В **главе третьей** дана гигиеническая оценка загрязнения вредными веществами воздуха рабочей зоны электролизных цехов при применении ТСА за период с 1974 года и ТПОА за 5 летний период. Среднегодовые среднесменные содержания *гидрофторида* в воздухе при ТСА в данный период превышали гигиенический норматив в 1,5-4,5 раза. По *нерастворимым*

фторидам отмечались превышения ПДК в 1,3–1,5 раза; по возгонов каменноугольных смол и пеков – 1,3–4,0 раза; диалюминию триоксиду – 1,03 раза.

При использовании новой технологии предварительно обожженных анодов среднегодовые уровни фтористых солей, возгонов смол и диалюминия триоксида в рабочей зоне работников основных профессий находились в пределах ПДК и были ниже, чем при использовании ТСА (таблица 2). При этом уровни гидрофторида по-прежнему были выше уровней ПДК на всех рабочих местах в среднем в 1,7–3,0 раза.

Согласно Руководству Р 2.2.2006–05 по показателям химического фактора условия труда работников основных профессий в цехах с ТСА, за последние 10 лет, соответствовали классу 3.1–3.2 (по гидрофториду, возгонам каменноугольных смол и пеков и фторидам нерастворимым), а в цехах с ТПОА – классу 3.1 (по гидрофториду).

Проведенная сравнительная оценка содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны электролизных цехов с ТСА и ТПОА за 5-летний период (таблица 2) показала, что на рабочих местах основных профессий как при ТСА, Таблица 2 – Сравнительная оценка содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны основных профессий электролизных цехов при использовании ТСА и ТПОА за пятилетний период ( $M \pm m$ )

Профессия	Среднегодовые среднесменные концентрации, мг/м <sup>3</sup>			
	Гидрофторид, ПДК <sub>сс</sub> = 0,1 мг/м <sup>3</sup>	Фториды нераство римые, ПДК <sub>сс</sub> = 0,5 мг/м <sup>3</sup>	Диалюми ний триоксид, ПДК <sub>сс</sub> = 6,0 мг/м <sup>3</sup>	Возгоны каменноуголь ных смол и пеков, ПДК <sub>сс</sub> = 0,2 мг/м <sup>3</sup>
Электролизник	0,22±0,03	0,68±0,12	3,4±0,04	0,25±0,04 <sup>•</sup>
Оператор по обслуживанию ванн	0,30±0,02	0,36±0,08	2,4±0,5	0,07±0,01 <sup>•</sup>
Машинист крана	0,19±0,01	0,39±0,03 <sup>*</sup>	5,4±0,3 <sup>**</sup>	0,20±0,03 <sup>••</sup>
Оператор по обслуживанию кранов	0,17±0,01	0,11±0,02 <sup>*</sup>	2,9±0,5 <sup>**</sup>	0,03±0,001 <sup>••</sup>

Примечание: над чертой профессиональные группы цехов с ТСА, под чертой – цехов с ТПОА; \*, \*\*, •, •• – различия статистически значимы при  $p < 0,05$ .

так и при ТПОА содержание *гидрофторида* колебалось в пределах 0,19–0,22 и 0,17–0,30 мг/м<sup>3</sup> соответственно, превышая ПДК 1,7–3,0 раза. В электролизных цехах, применяющих ТПОА, на рабочих местах основных профессий среднесменные концентрации *нерастворимых фторидов, диалюминия триоксида и возгонов каменноугольных смол и пеков* были ниже, чем в цехах, использующие ТСА, в 1,9-3,5; 1,4-1,9 и 3,6-6,7 раза соответственно и также не превышали допустимых гигиенических нормативов.

Сравнительная оценка показателей ЭН (за пятилетний период) для работников основных профессий при использовании разных технологий электролиза показала, что среднегодовые значения ЭН *нерастворимыми фторидами, диалюминием триоксидом и возгонами каменноугольный смол и пеков* у электролизников (1,7±0,3; 8,4±0,1 и 0,61±0,1 г/год соответственно) и машинистов крана (0,35±0,02; 4,9±0,2 и 0,18±0,03 г/год соответственно) при ТСА были статистически значимо выше ( $p < 0,05$ ), чем у операторов по обслуживанию электролизных ванн (0,46±0,1; 3,0±0,7 и 0,08±0,01 г/год соответственно) и крана (0,09±0,01; 2,6±0,4 и 0,02±0,002 г/год соответственно) при ТПОА. По фтористому водороду ЭН у электролизников (0,54±0,06 г/год) были выше по сравнению с операторами по обслуживанию ванн (0,38±0,03 г/год), а у машинистами крана при ТСА (0,18±0,01 г/год) и операторов по обслуживанию крана при ТПОА (0,16±0,02 г/год) показатели ЭН не различались. При этом показатели суммарных ЭН фтористыми соединениями электролизников и машинистов крана при ТСА были в 2,7 и 2,1 выше, чем у операторов АППА по обслуживанию ванн и крана при ТПОА соответственно (рисунок 1).

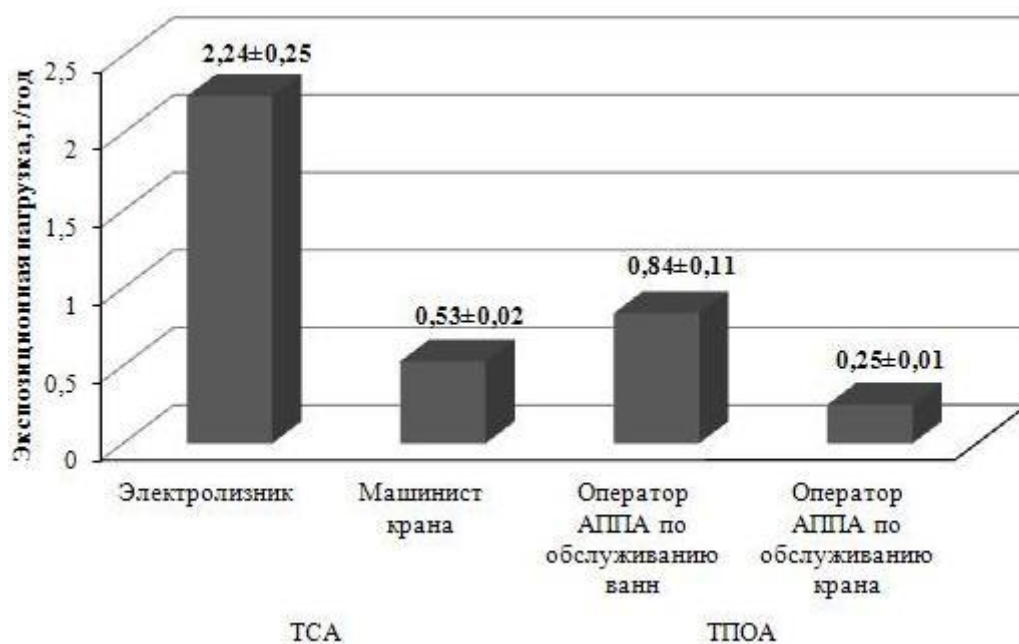


Рисунок 1 – Сравнительная оценка суммарных экспозиционных нагрузок (г/год) фтористыми соединениями у работников электролизных цехов при использовании ТСА и ТПОА

Сравнение фактических ЭН с расчетно-допустимыми ЭН (за 15-летний период для ТСА и 5-летний период для ТПОА) показало, превышение расчетно-допустимых ЭН по фтористому водороду для всех профессиональных групп в 1,7-2,6 раза при ТСА и 1,8-2,9 раза при ТПОА. У электролизника также отмечалось превышение расчетно-допустимой ЭН по возгонам каменноугольных смол и пеков (в 1,1 раза). По нерастворимым фторидам, диалюминию триоксиду и возгонам каменноугольных смол и пеков фактические ЭН для всех профессиональных групп были на одном уровне или в 1,1-1,5 раза ниже допустимых ЭН при ТСА и в 1,4–9 раз ниже при ТПОА.

В главе **четвертой** представлена характеристика фракционного и компонентного состава пыли в воздухе рабочей зоны алюминиевого производства.

При выполнении технологических операций в воздухе рабочей зоны отмечалось преобладание респирабельных частиц с размером 1-9 мкм: при перестановки штырей доля частиц данной фракции составила 78,8%, обрубки гарнисажей – 78,1%, прочих технологических работ на ванне – 75,7%, подтягивания осадка – 72,2%, обдувки оборудования – 65,7%, замены и

укрытия анодов – 62,1 и 68,2% соответственно. При этом при загрузке анодной массы, гартования и укрытии анодов отмечались высокие доли фракций наиболее опасных высокодисперсных частиц, с размером менее 1 мкм – 57,0%, 28,6% и 21,4% соответственно.

На рабочих местах электролизников, анодчиков при ТСА и операторов АППА по обслуживанию ванн и перетяжке анодных рам при ТПОА в воздухе преобладали частицы размером 1–3 мкм – 41,9; 42,7; 43,8 и 31,8%, соответственно. В то же время в рабочей зоне машинистов крана (ТСА) наибольшую долю в общей массе пыли составляли частицы размером от 0,5 мкм до 1,0 мкм (34,7%) и 1–3 мкм (34,3%), а у операторов по обслуживанию крана (ТПОА) – частицы до 0,5 мкм (46,2%). Данный факт свидетельствует о преобладании в воздухе рабочей зоны микро- и ультрадисперсных частиц, имеющих высокую удельную поверхность и представляющих наибольшую опасность для здоровья рабочих.

Взвешенные в воздухе пылинки характеризовались неоднородностью форм и представляли собой как единичные, так и собранные в агломераты микро- и наноструктурированные частицы преимущественно с размерами от 67-160 нм до 2 мкм. Большая часть пылевых частиц являются типичным аэрозолем дезинтеграции полиморфной структуры с множеством заостренных краев или кристаллической структуры, представляющие собой многогранники разной формы (рисунок 2 а, б, в, г). Также в составе витающей пыли часто встречаются овальной и округлой формы частицы аэрозоля конденсации (рисунок 2 д, е), которые образовывали агломераты, покрытые гидрофторидом и другими химическими веществами.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ показал, что в пылевых частицах наиболее распространенными компонентами являются: фтор, углерод, алюминий, натрий, кислород (рисунок 3 а-е), кроме того идентифицированы кальций, калий, железо, сера, цинк, кремний, а также тяжелые металлы – никель, хром (рисунок 3 ж-м). Во взвешенной в воздухе пыли доминировали

частицы оксида алюминия (глинозем), криолита, фторида алюминия и фторуглеродных соединений или их смесей.

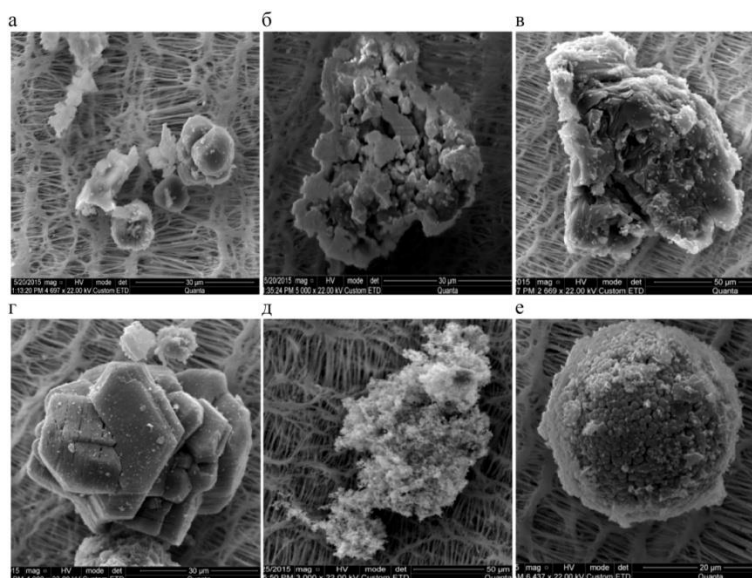


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов аэрозоля дезинтеграции (а, б, в, г) и аэрозоля конденсации (д, е)

При ТСА преобладающей группой частиц являлись: глинозем – 36,3 % и фторуглеродные соединения – 29,8%; а при ТПОА – криолит – 29,6%, смесь фторида алюминия-глинозема – 19,2% и фторуглеродные соединения – 16,0%.

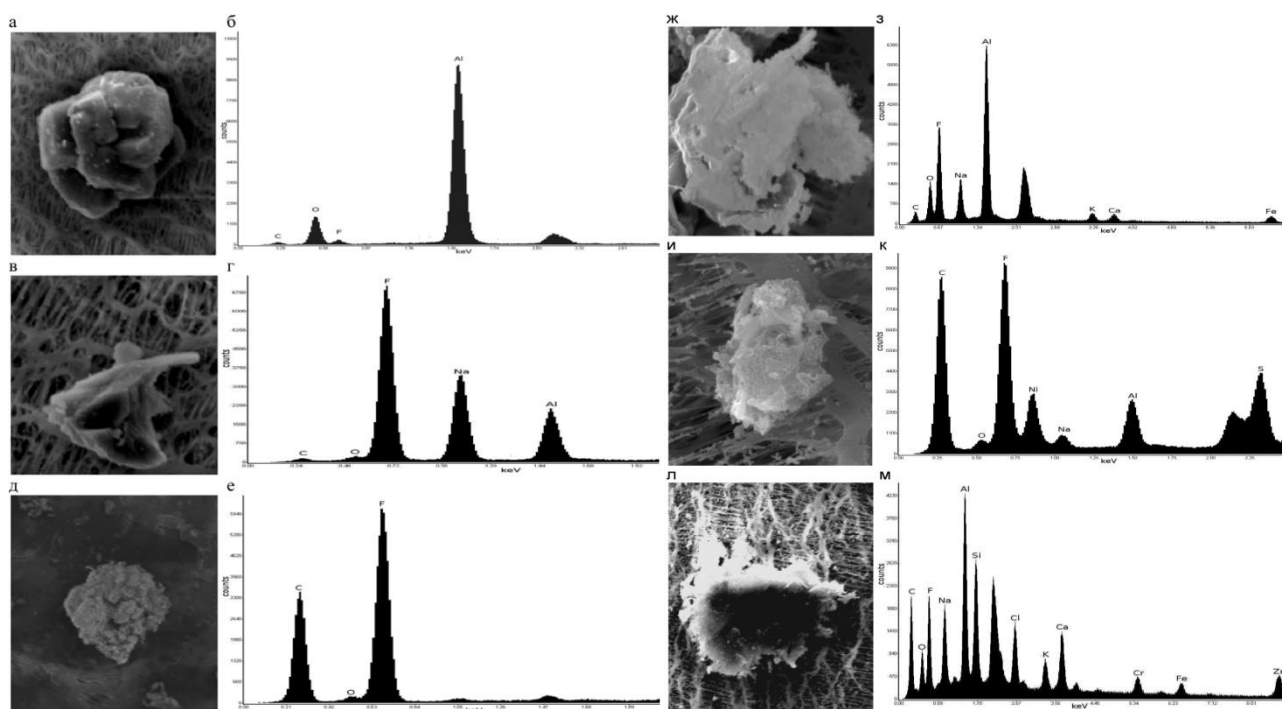


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические изображения и рентгеновские спектрограммы пылевых частиц



В главе пятой представлены результаты по усовершенствованию методики измерения массовой концентрации фторид-иона в моче и оценке содержания фторид-иона в биосредах у работников основных профессий производства алюминия и пациентов с установленным профзаболеванием. Для устранения мешающих влияний и улучшения точности измерения концентрации фторид-ионов в пробах мочи была использована динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б), обладающая способностью превращать нерастворимые соли металлов в растворимые путем извлечения ионов металла из солей и замещение их на ионы натрия, соли которого растворимы и легко определяются.

Результаты исследований показали, что внесение в буферный раствор Трилона Б в концентрации 0,025 моль/л увеличивает степень извлечения в среднем на 9% и позволяет улучшить точность определения фторид-иона в пробах мочи. В ходе разработки методики установлены основные метрологические характеристики: показатель повторяемости (3,76%), воспроизводимости (5,26%), предел повторяемости (11,0%), воспроизводимости (15,0%) и точности (11,0%). Получено свидетельство об аттестации данной методики (№ РОСС RU.0001.310430/0028.26.11.18, дата выдачи 26 ноября 2018), подготовлены и направлены для утверждения Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека РФ методические указания «Измерение массовой концентрации фторид-иона в пробах мочи ионоселективным методом».

Анализ результатов биомониторинговых исследований показал, что содержание фторид-иона в моче у работников при ТСА превышало контрольный уровень в 2,3-2,8 раза, при ТПОА – в 4,5-5,1 раза, у аппаратчиков отделения по производству фтористых солей – в 2,3 раза, выливщиков–заливщиков участка выливки, пуска, контактных и ковшевого хозяйства – 1,7-2,4 раза (таблица 3). Выявленные высокие уровни экскреции фторид-иона с мочой у работников обусловлены поступлением из воздуха в организм большого количества фторидов и их выведением из депо (преимущественно

костная ткань), в которых они накапливаются в процессе трудовой деятельности, что свидетельствует о существенном риске нарушения здоровья.

Таблица 3 – Содержание фторид-иона в моче работников алюминиевого производства

Профессия	Содержание фторид-иона в моче, мг/дм <sup>3</sup>		% проб, превышающих контрольный уровень (0,7±0,2 мг/дм <sup>3</sup> ), %
	M±m	Min-max	
Корпуса с ТСА			
Все работники (n=121)	1,8±0,1*	0,4-6,0	90,9
Электролизник, n = 51	2,0±0,1**	0,42-4,7	94,1
Анодчик, n = 31	1,8±0,2	0,5-3,8	90,3
Машинист штыревого крана, n = 39	1,6±0,1**♦	0,35-6,0	87,2
Корпуса с ТПОА			
Все работники (n=35)	3,3±0,4*•▲■	0,50-9,6	94,3
Оператор АППА по обслуживанию ванн, n = 17	3,2±0,6	0,85-9,6	100
Оператор АППА по перетяжке анодных рам, n = 8	3,6±0,9	0,7-7,8	87,5
Оператор АППА по обслуживанию крана, n = 10	3,3±0,7♦	0,5-7,6	90,0
Отделение по производству фтористых солей			
Аппаратчик в производстве фтор солей, n = 11	1,6±0,1•	1,2-2,2	100,0
Участок выливки, пуска, контактного и ковшевого хозяйства			
Выливщик-заливщик металла (бригада выливки), n = 11	1,7±0,2▲	0,5-3,0	81,8
Выливщик-заливщик металла (бригада чистки), n = 8	1,2±0,3■	0,31-3,0	50,0

Примечание: \*, •, ♦, ▲, ■ – различия статистически значимы при  $p < 0,05$ , \*\* – различия статистически значимы при  $p < 0,017$ .

У обследованных в стационаре стажированных работников группы повышенного риска, с увеличением стажа работы в производстве наблюдалось нарастание экскреции фторид-иона с мочой с  $1,5±0,2$  мг/дм<sup>3</sup> (в группе со стажем до 14 лет) до  $2,1±0,3$  мг/дм<sup>3</sup> (в группе со стажем 20-24 года), с последующим снижением до  $1,5±0,1$  мг/дм<sup>3</sup> у лиц, проработавших 25 лет и более. Доля проб, превышающих контрольный уровень, достигала 100% у

работников при стаже работы 15 и более лет. Такая же динамика отмечалась у других исследователей, где также с увеличением стажа работы у работников наблюдалось увеличенное выделение фтора с мочой, с последующим снижением после 20 лет работы (Лихачева Е.И. и соавт., 2009; Рослый О.Ф., Лихачева Е.И., 2011).

У пациентов с установленным диагнозом профессионального заболевания, по мере увеличения продолжительности постконтактного периода, наблюдалось постепенное снижение уровня экскреции фторид-иона с мочой (с  $1,8 \pm 0,1$  мг/дм<sup>3</sup> (у лиц с постконтактным периодом до 4 лет) до  $1,2 \pm 0,1$  мг/дм<sup>3</sup> (у лиц с постконтактным периодом 10 лет и более)). При этом концентрации данного элемента в моче у большинства (более 84,6%) этих больных не достигали среднего контрольного регионального уровня за весь период наблюдения. Однако отмечалось заметное снижение числа проб, превышающих нормативный уровень содержания фторид-иона в моче ( $2$  мг/дм<sup>3</sup>), которые через 10 лет после окончания экспозиции фтористыми соединениями у пациентов не обнаруживались.

Таким образом, длительное воздействие фторидов приводит к повышению экскреции фтора с мочой у работников с увеличением стажа работы и медленному выведению его из организма у пациентов с установленным диагнозом профессионального заболевания в течение продолжительного времени постконтактного периода, не достигая контрольного регионального уровня.

Уровни содержания фторид-иона в волосах у работников алюминиевого производства колебались от 0,02 до 0,65 мг/г и составили в среднем у электролизников  $0,13 \pm 0,02$  мг/г, у анодчиков –  $0,13 \pm 0,04$  мг/г, у машинистов крана –  $0,11 \pm 0,03$  мг/г. Наибольший удельный вес проб, превышающих референсные значения, установленные критериями ВОЗ, отмечался у электролизников и анодчиков (30,0% и 25,0% соответственно).

## ВЫВОДЫ

1. Специфика технологических процессов современного производства алюминия обуславливает воздействие на работников комплекса вредных химических веществ, ведущими из которых являются фтористый водород, фториды нерастворимые и возгоны каменноугольных смол и пеков, соответствующие по степени вредности и опасности классу 3.1-3.2. Переход на новую технологию с предварительно обожженными анодами приводит к снижению содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны до уровней ПДК, за исключением фтористого водорода, концентрации которого соответствовали в среднем 1,7-3,0 ПДК.

2. Наибольшую экспозиционную нагрузку химическими веществами, и в частности фтористыми соединениями, испытывают электролизники и анодчики. Показатели экспозиционной нагрузки по нерастворимым фторидам, диалюминию триоксиду и возгонам каменноугольных смол и пеков у электролизников и машинистов крана при технологии самообжигающихся анодов были в 1,9-9,0 раз выше, чем у операторов АППА по обслуживанию электролизных ванн и крана при технологии предварительно обожженных анодов.

3. Взвешенные в воздухе пылевые частицы имеют кристаллическую полиморфную структуру с множеством заостренных краев (аэрозоли дезинтеграции) и овальные и округлые формы (аэрозоль конденсации), представляющие собой как единичные, так и прилипшие друг другу мелкие и собранные в агломераты наноструктурированные частицы размером от 67,0 нм до 2,0 мкм.

4. На рабочих местах электролизника, анодчика, операторов АППА по обслуживанию ванн и перетяжке анодных рам доминируют высокодисперсные частицы с размером 1–3 мкм (до 43,8%), у машинистов крана – 0,5–3,0 мкм (69,0%) и у операторов по обслуживанию крана – до 0,5 мкм (46,2%), включая частицы наноразмерного диапазона (67,0-160,0 нм), что обуславливает высокий профессиональный риск для здоровья.

5. В пылевых частицах наиболее распространенными компонентами являются фтор, углерод, алюминий, натрий, кислород, а также идентифицируются калий, кальций, железо, кремний, сера, никель и хром. Взвешенная в воздухе пыль в основном (до 93,7-96,2%) состоит из частиц оксида алюминия (глинозем), криолита, фторида алюминия, фторуглеродных соединений или их смесей.

6. Внесение динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) в буферный раствор исключает мешающее влияние катионов, находящихся в моче, обеспечивает полную извлекаемость и повышение точности определения фторид-иона в пробах мочи. Показатель погрешности усовершенствованной методики, при доверительной вероятности  $P=0,95$ , составляет 11,0%.

7. Уровень экскреции фторсодержащих соединений у работников алюминиевых заводов зависит от применяемой технологии, профессии работника, места и стажа работы, достигая наибольшего значения при стаже 20-24 года. Содержание фтора в моче у работников основных профессий в цехах с технологией самообжигающихся анодов превышает контрольный региональный уровень в 2,3-2,8 раза, в цехах с модернизированной технологией предварительно обожженных анодов – 4,6-5,1 раза.

8. У пациентов, с установленным диагнозом профессионального заболевания, по мере увеличения продолжительности постконтактного периода наблюдается постепенное снижение уровня экскреции фторид-иона с мочой. Концентрации данного элемента в моче у большинства (84,6%) больных не достигают среднего контрольного регионального уровня за весь период наблюдения.

## **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. **Меринов, А.В. Гигиеническая оценка содержания фтористых соединений в воздухе рабочей зоны и моче работников алюминиевого производства / А.В. Меринов, С.Ф. Шаяхметов, Л.Г. Лисецкая // Медицина труда и промышленная экология. – 2019. – № 9. – С. 694–695.**

2. Мещакова, Н.М. Оценка экспозиционных нагрузок химическими веществами у работников основных профессий алюминиевого производства Восточной Сибири / Н.М. Мещакова, А.В. Меринов, С.Ф. Шаяхметов, Л.Г. Лисецкая // Медицина труда и промышленная экология. – 2019. – № 7. – С. 406–411.

3. Меринов, А.В. Гигиеническая характеристика газоаэрозольных взвесей в современном производстве алюминия / А.В. Меринов, С.Ф. Шаяхметов, Л.Г. Лисецкая, Н.М. Мещакова // Сибирское медицинское обозрение. – 2019. – № 3. – С. 78–83.

4. Лисецкая, Л.Г. Оптимизация методики определения фторидов в моче / Л.Г. Лисецкая, А.В. Меринов, С.Ф. Шаяхметов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2018. – № 12-1. – С. 47–50.

5. Шаяхметов, С. Ф. Гигиенические аспекты условий труда в современном производстве алюминия / С. Ф. Шаяхметов, Н.М. Мещакова, Л.Г. Лисецкая, А.В. Меринов, О.М. Журба, А.Н. Алексеенко, В.С. Рукавишников // Гигиена и санитария. – 2018. – № 10. – С. 899–904.

6. Shayakhmetov, S.F. Study of fractional and component composition of high-dispersed dust particles in air of the work area of an aluminum smelter / S.F. Shayakhmetov, L.G. Lisetskaya, A.V. Merinov // Nanotechnologies in Russia. – 2018. – № 5-6. – P. 322-326.

7. Лисецкая, Л.Г. Гранулометрический и морфологический анализ взвешенных частиц в воздухе алюминиевого производства / Л.Г. Лисецкая, С.Ф. Шаяхметов, А.В. Меринов // Медицина труда и промышленная экология. – 2017. – № 10. – С. 50–53.

8. Мещакова, Н.М. Гигиенические аспекты изучения химического фактора в алюминиевом производстве Восточной Сибири / Н.М. Мещакова, Л.Г. Лисецкая, А.В. Меринов // Медицина труда и промышленная экология. – 2017. – № 9. – С. 128.

9. Лисецкая, Л.Г. Электронно-микроскопический и рентроструктурный анализ микрочастиц в воздухе рабочей зоны алюминиевого производства / Л.Г. Лисецкая, С.Ф. Шаяхметов, А.В. Меринов // Медицина труда и промышленная экология. – 2017. – № 9. – С. 111–112.

10. Лисецкая, Л.Г. Оценка загрязнения воздуха рабочей зоны фтористыми соединениями и их содержание в биосредах у работников алюминиевого производства / Л.Г. Лисецкая, С.Ф. Шаяхметов, А.В. Меринов, Н.М. Мещакова // Медицина труда и промышленная экология. – 2017. – № 1. – С. 36–38.

11. Шаяхметов, С.Ф. Гигиеническая оценка газо-пылевого фактора на алюминиевом предприятии Восточной Сибири / С.Ф. Шаяхметов, Л.Г. Лисецкая, Н.М. Мещакова, А.В. Меринов // Гигиена и санитария. – 2016. – № 12. С. 1155–1160.

12. Меринов, А.В. Изучение содержания фтористых соединений в биосредах работников предприятий по выплавке алюминия / А.В. Меринов, Л.Г. Лисецкая, С.Ф. Шаяхметов // Здоровье и качество жизни: материалы II

Всероссийской конференции с международным участием. – Иркутск: ИНЦХТ, 2016. – С. 120–123.

13. Меринов, А.В. Оценка содержания фторид-иона в моче у пациентов и стажированных работников предприятий по производству алюминия / А.В. Меринов // Экология и здоровье населения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. – Иркутск: ИНЦХТ, 2015. – С. 127–131.

14. Меринов, А.В. К вопросу об усовершенствовании методики определения фторид-иона в моче как индикатора воздействия фтористых соединений / Меринов А.В. // Медицина труда и промышленная экология. – 2015. – № 9. – С. 93–94.

15. Шаяхметов, С.Ф. Оценка токсико-пылевого фактора в производстве алюминия (аналитический обзор) / С.Ф. Шаяхметов, Л.Г. Лисецкая, А.В. Меринов // Медицина труда и промышленная экология. – 2015. – № 4. – С. 30–35.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АППА – автоматизированный процесс производства алюминия

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПДК<sub>сс</sub> – среднесменная предельно допустимая концентрация

ТПОА – технология предварительно обожженных анодов

ТСА – технология самобжигающихся анодов

PM<sub>2,5</sub> – particulate matter (твердые частицы с аэродинамическим диаметром до 2,5 мкм)

PM<sub>10</sub> – particulate matter (твердые частицы с аэродинамическим диаметром до 10 мкм)

ЭН – экспозиционные нагрузки