

УСТАНОВЛЕНИЕ ГИГИЕНИЧЕСКОГО НОРМАТИВА (ПДК_{МР}) ФЛУОРЕНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ© *А.Ю. Мартынова¹, Н.М. Голик², Д.А. Красноженичко³, В.А. Сараева⁴*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» б1023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Мартынова Алла Юрьевна, канд. техн. наук, зав. отделом аналитических исследований, стандартизации, метрологии и экологии (ОАИСМуЭ), гл. метролог, e-mail: martynova@ukhin.org.ua² Голик Наталья Михайловна, ст. научн. сотрудник ОАИСМуЭ, e-mail: aisim@ukhin.org.ua³ Красноженичко Дмитрий Андреевич, инж.-технолог I категории ОАИСМуЭ, e-mail: aisim@ukhin.org.ua⁴ Сараева Виктория Александровна, и.о. ст. научн. сотрудника ОАИСМуЭ, e-mail: aisim@ukhin.org.ua

В статье рассмотрены проблема и процедура установления гигиенического норматива в воздухе рабочей зоны. Обоснована необходимость установления максимальной разовой предельно допустимой концентрации (ПДК_{МР}) флуорена. Полученные результаты позволили впервые установить гигиенический норматив на флуорен в воздухе рабочей зоны, что дало возможность своевременно продлить карту данных опасного фактора на флуорен и будет способствовать беспрепятственному оформлению и получению документов разрешительного характера на продукцию, содержащую в своем составе флуорен.

Ключевые слова: флуорен, рабочая зона, токсикометрия, карта данных опасного фактора, вредное воздействие, пары, аэрозоль, полиароматические углеводороды, методика измерений, газ-носитель, время удерживания.

Современное состояние технологических процессов и средств борьбы с поступлением вредных веществ в рабочую зону не позволяет обеспечить полное отсутствие их в зоне дыхания работающих. Достижение такого результата является очень трудной технической задачей, выполнение которой связано с неоправданно большими материальными затратами.

Поэтому все большую значимость приобретает гигиеническая регламентация содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Согласно формулировке ГОСТ 12.1.005-88: «предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны – концентрации, которые при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 ч или при другой продолжительности, но не более 41 ч в неделю, в течение всего рабочего стажа не могут вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья, обнаруживаемых современными методами исследований в процессе работы или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений» [1].

ПДК в воздухе рабочей зоны устанавливаются для химических соединений, обладающих вредным действием, которые могут находиться в воздушной среде в виде газов, паров, аэрозолей, а также смеси паров и аэрозолей. Отсутствие на сегодняшний день ПДК на флуорен в воздухе рабочей зоны в Украине связано с тем, что данное химическое соединение не производится и не используется в промышленных масштабах.

Флуорен (или 2,2' – метиленибифенил) – одно из многочисленных химических веществ, входящих в состав смолы каменноугольной и продуктов ее переработки. Флуорен относится к полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) и по внешнему виду представляет собой бесцветные листовидные кристаллы. Его содержание в смоле каменноугольной и продуктах ее переработки (по литературным данным, а также по данным исследований, проведенных ГП «УХИН» совместно с ГП «Укрметртестстандарт») составляет, % по массе**:

– смола каменноугольная	0,75-1,6
– смола препаарированная	0,3-1,2
– масло легкое	0,01-1,11

* Автор для переписки

** ГП «Укрметртестстандарт», г. Киев, Протоколы № 1 от 24.06.2008, № 2 от 24.07.2008, № 3 от 26.08.2008, № 1 от 10.11.2008, № 2 от 10.12.2008, №3/4 от 10.12.2008, № 1 от 06.07.2009, № 2 от 05.08.2009, 2009, № 3 от 22.09.2009

– масло для пропитки древесины	1,7-5,4
– масло каменноугольное для энергетических целей	0,4-6,3
– масло поглотительное	6,7-12,7
– масло антраценовое	2,7-15
– сырье коксохимическое для производства технического углерода	0,9-6,7
– дегти каменноугольные	до 2,2
– пеки каменноугольные (в т.ч. электродные)	0,03-1,68

Флуорен прошел временную государственную регистрацию, а в соответствии с действующим законодательством Украины каждое химическое вещество, производимое, применяемое или импортируемое в Украину, должно пройти государственную регистрацию (Закон Украины «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» [2]). Это относится как к индивидуальным веществам, так и к веществам, входящим в состав смесевой продукции. Официальным документом, подтверждающим государственную регистрацию, является Карта данных опасного фактора, необходимая при оформлении различных сопроводительных документов на продукцию. Но, в связи с тем, что рассматриваемое химическое соединение не обеспечено требуемыми Законом нормативами, дальнейшая регистрация возможна только при установлении предельно допустимых концентраций, в первую очередь – в воздухе рабочей зоны.

В связи с этим, при участии ГП «УХИН», Комитетом по вопросам гигиенической регламентации совместно с ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины» и при финансовой поддержке коксохимических предприятий Украины в 2016 г. проведена работа по установлению ПДК флуорена в воздухе рабочей зоны.

При установлении ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны руководствуются следующими принципами:

1. Принцип опережения разработки и внедрения профилактических мероприятий по сравнению с моментом поступления вещества в широкое практическое применение;
2. Принцип стадийности токсикологических исследований – синхронно со стадиями химической и технологической разработки производства нового продукта;
3. Принцип главенства медицинских и биологических показаний к установлению санитарных регламентов над прочими подходами (техническая достижимость, экономические требования);
4. Принцип порогости всех типов действия химических соединений (в том числе мутагенного и канцерогенного);
5. Принцип постоянства численности вида, единства организма со средой обитания, единства организма как

биологической системы (основа определения критериев вредности при разработке схем токсикометрии).

Гигиеническое нормирование вредных веществ в настоящее время проводится в несколько этапов и представляет собой сложный и трудоемкий процесс исследований и расчетов, основывающийся на показателях токсикометрии, установленных в экспериментах на животных.

Возможно ускоренное обоснование гигиенических регламентов для новых химических веществ. К ускоренным методам обоснования ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны относятся методы, позволяющие на современном уровне знаний сократить полную программу по обоснованию ПДК вредных веществ без ущерба для точности определения величины ПДК. Сокращение объема исследований по обоснованию ПДК новых химических веществ целесообразно в следующих случаях:

1. При принадлежности вещества к гомологическому ряду, представители которого имеют утвержденную величину ПДК для воздуха рабочей зоны;
2. При принадлежности веществ к изученному классу соединений с известным механизмом действия;
3. Для веществ с установленными в законодательном порядке санитарными нормативами в атмосфере населенных мест, в воде и других средах по показателям общей токсичности;
4. При наличии соответствующего метода ускоренного обоснования ПДК.

Что касается флуорена, то он принадлежит к гомологическому ряду, представители которого имеют утвержденную величину ПДК для воздуха рабочей зоны (это антрацен, фенантрен). Кроме того, при установлении ПДК были использованы данные зарубежных исследований полициклических ароматических углеводородов, к которым относится и флуорен. Агентством по охране окружающей среды США (*United States Environmental Protection Agency; EPA*) определено 16 соединений из группы ПАУ как приоритетных загрязнителей окружающей среды, среди которых присутствует флуорен [3]. Они являются стойкими органическими загрязняющими веществами для окружающей среды, что обусловлено их стабильностью и низкой растворимостью в воде.

По данным Международного агентства по изучению рака (МАИР) флуорен относится к 3-му классу – вещества, не классифицированные как канцероген для человека [4].

Данная работа включила в себя анализ современных отечественных и зарубежных данных, нормативных документов относительно параметров токсичности, особенностей влияния на организм флуорена и подходов к его нормированию в воздухе рабочей зоны. Также в рамках работы, выполняемой ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины», проведены необходимые токсиколого-гигиенические исследования и их оценка:

– исследования параметров острой токсичности (определение параметров токсического действия при внутрибрюшинном, внутрижелудочном и интратрахеальном введении в организм);

– исследования токсического действия флуорена в субхроническом эксперименте;

– исследование местного раздражающего действия на кожу и слизистые оболочки глаза при однократном действии;

– изучение резорбтивного действия;

– исследование кумулятивных свойств;

– оценка генотоксических свойств;

– оценка канцерогенного риска.

Анализ научной литературы и результаты проведенных исследований по изучению токсического действия свидетельствуют, что флуорен относится к умеренноопасным веществам – 3 класс опасности [5], не имеет остроононаправленного, раздражающего, фиброгенного, сенсибилизационного действия, проявляет слабое генотоксическое действие и не обладает мутагенными свойствами. Также флуорен относится к веществам с сильной кумуляцией*.

Перечень исследований и материалов для установления норматива включает в себя и наличие методики измерения флуорена в воздухе рабочей зоны.

Исследования по разработке методики измерения проводились специалистами ГП «УХИН». Прежде всего, был проведен анализ существующих методов измерения содержания флуорена в различных объектах и изучена возможность их применимости.

Известны следующие методы:

1. Гравиметрический метод количественного измерения содержания флуорена в техническом флуорене, предназначенный для контроля основного вещества в вышеуказанном продукте [6];

2. Способ фотометрического определения содержания флуорена и дифенилоксида в воздухе. Метод не отличается избирательностью и вышеперечисленные вещества при их совместном присутствии определяются суммарно [7];

3. Измерение содержания полиароматических углеводородов, в т.ч. флуорена, в воздухе рабочей зоны и в промышленных выбросах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (М-МВИ-52-99). Метод не позволяет проводить измерения в требуемом диапазоне массовых концентраций. Ввиду отсутствия жидкостных хроматографов на коксохимических предприятиях проводить дальнейшие исследования с целью установления возмож-

ности расширения диапазона измерений, не представлялось целесообразным**.

Ранее в ГП «УХИН» была разработана методика определения суммарного содержания флуорена и индола при определении компонентного состава смолы каменноугольной газохроматографическим методом. Дальнейшие исследования были направлены на подбор веществ, используемых в качестве неподвижной фазы (полиэтиленгликольсебацнат) для хроматографической колонки и условий хроматографирования для отдельного определения флуорена и индола. Полученные результаты в конечном итоге позволили определять массовую долю флуорена в техническом индоле.

Эти исследования послужили основой при разработке методики измерения массовой концентрации флуорена в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом.

Метод основан на улавливании флуорена из воздуха комбинированным способом: осаждение на фильтр*** и поглощение м-ксилолом с дальнейшим хроматографическим определением с помощью внутреннего стандарта – стильбена.

Условия хроматографирования:

– температура термостата колонок, °С	200
– температура испарителя, °С	250
– температура детектора, °С	250
– давление газа-носителя, кПа	180
– объемный расход газа-носителя (гелия), см ³ /мин	30
– объемный расход водорода, см ³ /мин	30
– объемный расход воздуха, см ³ /мин	300
– объем раствора пробы, введенный в хроматограф, мм ³	3-4

Массовую концентрацию флуорена в воздухе рабочей зоны рассчитывают с учетом измеренной массы флуорена в поглотительном растворе (м-ксилоле) с учетом объема отобранной пробы воздуха рабочей зоны.

Измерению массовой концентрации флуорена в воздухе рабочей зоны не мешают другие полиароматические и ароматические углеводороды.

Проект гигиенического норматива и материалы по обоснованию ПДК флуорена в воздухе рабочей зоны были поданы на рассмотрение в Комитет по вопросам гигиенической регламентации МОЗ Украины, включая: заявку на проведение экспертизы материалов по обоснованию гигиенического норматива, пояснительную записку, пропись методики измерения для контроля за соблюдением норматива и перечень законодательных и нормативных документов, а также методических материалов, использованных для разработки этого проекта.

* Розробка та обґрунтування ГДК 2,2-метилєнбіфєнілу (флуорену) в повітрі робочої зони: звіт о НІР: ГУ «Інститут медицини труда НАМН України»; рук. Трахтенберг І.М. – Київ, 2016 – 44 с.

** Методика виконання вимірювань флуорена в індолі і індольної фракції методом газожидкостної хроматографії, розроблена ГП «УХИН»

*** фільтр АФА-ВП-20 розчиняється в поглотительному розстворі (м-ксилолі)

Представленные материалы рассмотрены на заседании соответствующей комиссии в Комитете по вопросам гигиенической регламентации МОЗ Украины. После получения положительного отзыва председателем Комитета материалы были переданы в МОЗ Украины для утверждения гигиенического норматива и установления порядка его введения в действие. Максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДК_{мр}) флуорена в воздухе рабочей зоны составляет 0,5 мг/м³.

Проведенная работа позволила, наряду с определением гигиенического норматива на флуорен в воздухе рабочей зоны, своевременно продлить карту данных опасного фактора на флуорен и способствует беспрепятственному оформлению и получению документов разрешительного характера на продукцию, содержащую в своем составе флуорен.

Библиографический список

- ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны: введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.09.88 № 3388 – М.: Издательство стандартов, 1988. – 75 с.
- Закон Украины «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» від 24.02.1994 №

4004-ХП (зі змінами) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zakon0.rada.gov.ua/laws/show/4004-12>.

3. Tilton F. Elevation of serum 17- β -estradiol in channel catfish following injection of 17- β -estradiol, ethynyl estradiol, estrone, estriol and estradiol-17- β -glucuronide / F. Tilton, W. H. Benson, D. Schlenk // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2001. – V. 9. – P. 169-172.

4. Международное агентство по изучению рака (МАИР) // *International Agency for Research on Cancer (IARC)* / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.iarc.fr/>.

5. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности: введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 10 марта 1976 г. № 579. – М.: Издательство стандартов, 1976. – 5 с.

6. Способ количественного определения флуорена в техническом продукте: А.С. 143590 СССР, МКИ С07С15/26 / А.Е. Кретов, А.Е. Охрамович. Заявл. 31.12.1960. Опубл. 1961. Бюл. № 24.

7. Колориметрический способ определения содержания флуорена или дифениленоксида: А.С. 603887 СССР, МКИ С01Ц21756 / Н.Т. Ярым-Агаева, Л.В. Чубарь. Заявл. 06.07.1976. Опубл. 25.04.1978. Бюл. № 15.

Рукопись поступила в редакцию 13.04.2017

INSTITUTION OF A HYGIENIC NORMATIVE FOR THE FLUORENE IN THE AIR OF THE WORK AREA

© A.Yu. Martynova, PhD in technical sciences, N.M. Golik, D.A. Krasnozhenenko, V.A. Saraeva (SE "UKHIN")

The article deals with the problem and procedure for institution of a hygienic normative in the air of the work area. The necessity of institution of a one-time maximum permissible concentration for the fluorene has been substantiated. The results obtained made it possible to institute the hygienic norm for fluorene in the air of the working area for the first time. It enabled the timely expansion of the data card of the hazardous factor to fluorene and made it facilitate the registration and receipt of permit documents for products containing fluorene.

Keywords: fluorene, working area, toxicometry, hazard data card, harmful effect, vapors, aerosol, polyaromatic hydrocarbons, measurement procedure, carrier gas, retention time.

ВСТАНОВЛЕННЯ ГІГІЄНИЧНОГО НОРМАТИВУ ДЛЯ ФЛУОРЕНУ В ПОВІТРІ РОБОЧОЇ ЗОНИ

© А.Ю. Мартынова, канд. техн. наук, Н.М. Голік, Д.А. Красножєненко, В.О. Сараєва (ДП "УХІН")

У статті розглядається проблема та порядок встановлення гігієнічного нормативу в повітрі робочої зони. Обґрунтовано необхідність встановлення максимальної разової гранично допустимої концентрації (ГДК_{мр}) для флуорену. Отримані результати дозволили вперше встановити гігієнічну норму для флуорену в повітрі робочої зони. Це дозволило своєчасно розширити карту даних небезпечного фактора до флуорену і полегшило безперешкодне оформлення та отримання дозволів на продукти, що містять флуорен.

Ключові слова: флуорен, робоча зона, токсикометрія, карта даних небезпечного фактора, шкідливий вплив, випари, ерозоль, поліароматичні вуглеводні, процедура вимірювання, газ-носії, час утримання.