

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И БИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЗОЛЫ УГЛЕЙ И МАЗУТА

СОКОЛОВ С.М., ФЕДОРОВИЧ С.В., ГРИЦЕНКО Т.Д., ГАНЬКИН А.Н., ПОЗНЯК И.С.

Научно-практический центр гигиены, г. Минск, Республика Беларусь

Вестник ВГМУ. – 2018. – Том 17, №5. – С. 74-79.

HYGIENIC CHARACTERISTICS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF VARIOUS KINDS OF COAL AND BLACK OIL ASHES

SOKOLOV S.M., FEDOROVICH S.V., GRITSENKO T.D., GANKIN A.N., POZNYAK I.S.

Scientific-Practical Centre of Hygiene, Minsk, Republic of Belarus

Vestnik VGMU. 2018;17(5):74-79.

Резюме.

Цель исследования – разработать классификацию золы мазута и углей различных месторождений с учетом качественного и количественного состава, характера биологического действия и обосновать предельно допустимую концентрацию (ПДК) для различных ее видов.

Материал и методы. Количественное и качественное содержание металлов изучено в золе пяти видов углей и мазута. Классификация золы мазута и углей различных месторождений проведена с учетом разработанного комплексного интегрального показателя ΣK_i . Изучение характера биологического действия и обоснование ПДК проведено для золы экибастузских углей и мазута по принципу 4-месячного хронического эксперимента. Биологическое действие золы изучено по поведению животных и динамике их массы, суммационно-пороговому показателю (СПП), активности ряда ферментов.

Результаты. Изучен компонентный состав различных видов золы и ее биологическое действие в условиях хронического эксперимента. Определены уровни пороговых и подпороговых концентраций для золы мазута и экибастузских углей. С учетом содержания пятиоксида ванадия (V_2O_5) в мазутной золе обоснована ее среднесуточная ПДК. Дана общая гигиеническая характеристика теплоэлектростанции (ТЭС) как источника загрязнения атмосферы.

Заключение. Установлено, что зола мазута и экибастузских углей при непрерывном ингаляционном поступлении в организм (4 месяца) обладает политропным действием. С учетом содержания V_2O_5 в мазутной золе обоснована ее среднесуточная ПДК на уровне 0,002 мг/м³.

Ключевые слова: теплоэлектростанция, атмосферный воздух, классификация различных видов золы, биологическое действие золы.

Abstract.

Objectives. To develop the classification of coal and black oil ashes of various deposits, taking into account the qualitative and quantitative composition, the nature of the biological action and to substantiate the maximum permissible concentration (MPC) for its various kinds.

Material and methods. The quantitative and qualitative content of metals was studied in the ashes of five types of coal and black oil. The classification of black oil and coal ashes from various deposits was carried out taking into account the developed complex integral index ΣK_i . The study of the nature of the biological effect and the substantiation of the MPC was carried out for the ashes of Ekibastuz coal and black oil according to the principle of a 4-month chronic experiment. The biological effect of the ashes was studied observing the behavior of animals and the dynamics of their mass, the summation-threshold index (STI), the activity of a number of enzymes.

Results. The component composition of various kinds of ashes and ashy biological effect under the chronic experiment conditions were studied. The levels of threshold and subthreshold concentrations for black oil and Ekibastuz coal ashes were determined. Taking into account the content of vanadium pentoxide (V_2O_5) in the black oil ashes, the daily maximum permissible concentration (MPC) was substantiated. The general hygienic characteristics of the thermoelectric power

station (TPS) as a source of atmospheric pollution was given.

Conclusions. It has been determined that the ashes of black oil and Ekibastuz coals on continuous inhalation body intake (4 months) possess polytropic effect. Taking into account the V_2O_5 content in black oil, the average daily MPC was substantiated, it made up $0,002 \text{ mg/m}^3$.

Key words: thermoelectric power station, atmospheric air, classification of different kinds of ashes, biological effect of ashes.

Предотвратить угрозу здоровью людей со стороны многообразных физических, химических и биологических факторов среды обитания, становится возможным путем разработки научно-обоснованных эколого-гигиенических стандартов качества окружающей среды, гигиенических требований и рекомендации, высокоэффективных технологий профилактической направленности.

Среди приоритетных направлений исследований в указанной области получила развитие и разработка теории и практики комплексной оценки различных производств как источников загрязнения атмосферы.

Энергетика, являющаяся основным движущим фактором развития всех отраслей промышленности, транспорта, коммунального и сельского хозяйства, имеет наиболее высокие темпы развития и масштабы производства [1]. Поэтому доля участия энергетических предприятий в загрязнении окружающей среды продуктами сгорания различных видов топлива (SO_2 , NO_2 , NO , CO , бенз(а)пирен и др.) весьма велика.

Помимо основных газовых компонентов в выбросах теплостанций (ТЭС) содержится зола, имеющая чрезвычайно сложный состав. В последние годы было отмечено, что в золе, поступающей в атмосферу, содержится ряд высокотоксичных компонентов: ванадий, никель, свинец, хром и другие [3]. Поэтому в основе влияния на организм золы может лежать не фиброгенный эффект, а токсическое действие различных примесей [2, 4].

Нельзя не отметить, что состав золы может существенно различаться в зависимости от месторождений углей и мазутов и способа их сжигания. Указанное обстоятельство требует разработки соответствующих гигиенических регламентов и методов контроля.

Цель исследования – разработать классификацию золы мазута и углей различных месторождений с учетом качественного и количественного состава, характера биологического действия и обосновать ПДК для различных ее видов.

Материал и методы

Количественное и качественное содержание металлов Si, Al, Ni, Fe, Mg, V, Cr, Cu, Zn, Pb, As, Mn изучено в золе экибастузских, донецких, кузнецких, подмосковных, назаровских углей и новополоцкого мазута.

Для установления содержания металлов, поступающих в атмосферный воздух от энергетических установок, определяли V_2O_5 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 в отходящих дымовых газах Минской ТЭЦ-3. В качестве топлива на данной ТЭЦ используется мазут марки М-100 (зольность мазута – 0,1%; содержание V_2O_5 – 0,012%).

Классификация золы мазута и углей различных месторождений проведена с учетом разработанного нами комплексного интегрального показателя ($\sum K_i$), в основу которого положено определение частных показателей K_i [5]:

$$K_i = \frac{0,35 \Gamma_i F (100 - \xi) M_{\Gamma}}{Q_{\text{ГН}} \text{ПДК}_i M_i}$$

где:

Γ_i – масса примеси (металла) в золе, %;

ξ – КПД золоуловителя, %;

F – безразмерный коэффициент, для твердых частиц – 2;

$Q_{\text{ГН}}$ – низшая теплота сгорания топлива, ккал/кг;

M_i , M_{Γ} – относительные молекулярные массы примесей (металла) в топливе и продуктах сгорания;

ПДК_i – предельно допустимая концентрация металла, mg/m^3 .

Чрезвычайное многообразие компонентного состава различных видов золы требует как разработки наиболее рациональных методов контроля этих аэрозольных загрязнений в районах размещения ТЭС, так и обоснования их гигиенических регламентов. В целях сокращения объема исследований и упрощения контроля целесообразно классифицировать различные виды золы с учетом их количественного и качественного состава и на основе этой классификации осуществ-

влять дальнейшую гигиеническую оценку.

Изучение характера биологического действия и обоснование ПДК проведено для золы экибастузских углей и мазута по принципу 4-месячного хронического эксперимента.

При этом для обоснования ПДК мазута применялись концентрации 103,1±3,15; 51,7±1,31; 19,8±0,32; 9,6±0,1; 1,3±0,014; 0,12±0,02; 40,009±0,0017 мг/м³; а для золы экибастузских углей – 5,7±0,072; 0,51±0,012; 0,052±0,0017 мг/м³. Животные были разделены на 10 опытных и 5 контрольных групп по 10 особей в каждой. Ингаляционную затравку осуществляли в 100-литровых затравочных камерах. Объем поступающего воздуха составлял 50 л/мин.

Для оценки биологического действия золы изучали поведение животных и динамику их массы, суммационно-пороговый показатель (СПП), активность холинэстеразы, Na+K+-АТФ-азы, содержание N-ацетилнейраминовой кислоты, общего, сульф-, мет-, оксигемоглобина, аденозинтрифосфата (АТФ) и 2,3-дифосфиоглицерата (ДФЦ), количество лейкоцитов и эритроцитов. Определение показателей у экспериментальных животных проводилось в динамике на 1, 3, 5 и 7 сутки затравки, а затем 1 раз в неделю.

Результаты

Как следует из таблицы 1, интегральный показатель $\sum K_i$ изменяется в широких пределах:

Таблица 1 – Соотношение LD₅₀ и $\sum K_i$ для различных видов золы

Вид золы	K_i	LD ₅₀ мг/кг
Мазут	5,769	820
Подмосковный	1,107	2000
Назаровский	0,651	2200
Донецкий	0,621	2100
Кузнецкий	0,394	3900
Экибастузский	0,388	4300

Таблица 2 – Концентрации аэрозолей металлов (мг/м³) в дымовых газах при различных режимах работы ТЭС, сжигающей мазут

Тип котлоэнергоагрегата	Концентрации окислов металлов (мг/м ³)					
	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
ТП-250	8,8±0,2	2,6±0,1	2,5±0,6	1,0±0,11	0,25±0,03	0,21±0,001
ТП-87	8,5±0,1	2,6±0,009	2,2±0,3	1,8±0,1	0,26±0,01	0,23±0,01
ТП-80	8,7±0,3	2,6±0,07	2,2±0,4	1,6±0,14	0,27±0,01	0,22±0,04
Средние концентрации	8,6	2,6	2,3	1,7	0,26	0,22
Соотношение	1	0,3	0,27	0,2	0,03	0,025

от 5,769 для золы мазута до 0,368 для экибастузских углей. При этом для золы углей наиболее высокие частные показатели K_i приходятся на Al и Fe, для мазута на V и Ni-вещества, обладающие выраженным резорбтивным действием и высокой степенью токсичности. И если биологическое действие указанных выше компонентов при ингаляционном поступлении в организм достаточно хорошо изучено, то характер их комбинированного действия в составе золы в условиях хронического эксперимента требует проведения специальных исследований.

Проведенные исследования показали, что чем выше K_i , тем более токсичнее зола (табл. 1). Следовательно, ответная реакция организма связана с качественным и количественным составом золы, что согласуется с данными литературы.

Все указанное свидетельствует о необходимости разработки гигиенических регламентов для различных видов золы с учетом их качественного и количественного состава. Вместе с тем, весьма низкая зольность мазута 0,1% не позволяет применять для проведения лабораторного контроля традиционный гравиметрический метод в связи с его низкой чувствительностью, что обуславливает необходимость экспериментального обоснования индикаторного показателя для осуществления лабораторного контроля.

Уровень концентраций металлов в отходящих дымовых газах ТЭС представлен в таблице 2. Как следует из таблицы, концентрации указан-

Таблица 3 – Суммарный выброс аэрозолей металлов (кг/сутки) при различных нагрузках на ТЭС

Режим работы ТЭС, %	Кол-во отходящих дымовых газов (нм ³ /сек)	Суммарный выброс веществ (кг/сутки)					
		V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃
100	761	565,3	171,0	151,2	111,7	17,1	16,4
50	380,5	282,65	85,5	75,6	55,9	8,55	7,23
30	230,6	169,34	51,8	45,8	33,9	5,18	4,38

ных веществ в отходящих газах не зависят от режима работы, типа энергетической установки и в среднем соотносятся как 1 : 0,3 : 0,27 : 0,2 : 0,03 : 0,025 соответственно. В этой связи при расчетах суммарного выброса металлов через устья труб в атмосферу мы исходили из величин, представленных в таблице 3.

Зная объем дымовых газов, образующихся при сжигании различных количеств мазута в единицу времени, определяли суммарный выброс аэрозолей металлов через устье труб при 100,50 и 30%-ной нагрузке на ТЭС (табл. 3).

Из представленной таблицы следует, что при максимальной нагрузке (190 тонн мазута в час – 100%) в атмосферу поступает свыше 1032 кг высокотоксичных аэрозолей металлов. Расчет зонального загрязнения приземного слоя воздуха показал, что при максимальном сжигании топлива на данной ТЭС максимальная приземная концентрация V₂O₅, Al₂O₃, Fe₂O₃, Ni₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂ составляет 3,5; 1,1; 0,9; 0,7; 0,11; и 0,06 мкг/м³ соответственно на расстоянии 2000 м от ТЭС.

При сопоставлении данных о содержании металлов в мазуте и отходящих дымовых газах установлено, что не более 10% окислов металлов сорбируется на стенках котла и в золоборнике, а остальные 90% выносятся через дымовую трубу в атмосферу.

Таким образом, установленное нами содержание металлов в дымовых газах ТЭС позволяет рассчитывать суммарный выброс веществ в атмосферу, определять расчетным путем степень загрязнения приземного слоя воздуха данными соединениями и регламентировать их норматив допустимого выброса (НДВ) в воздушный бассейн населенных мест с учетом конкретных особенностей для каждой энергетической установки (количества сжигаемого топлива, высоты трубы, температурной стратификации атмосферы и т.д.).

Экспериментальные животные, подвергавшиеся воздействию мазутной золы (10-0,01 мг/м³) и экибастузских углей (5-0,05 мг/м³), на протяжении всего эксперимента были здоровы,

активны, их внешний вид и поведение не отличались от контрольных.

Однако все вещества в изученных концентрациях вызывали функциональные изменения у подопытных животных. Так, при концентрации мазутной золы 10 мг/м³ у животных наблюдалось достоверное увеличение СПП, изменение активности ферментов – Na+K+ АТФ-азы и холинэстеразы, снижение содержания АТФ, БФГ, N-ацетилнейраминовой кислоты (p<0,05-0,001). При концентрациях 1 и 0,1 мг/м³ наступало увеличение содержания лейкоцитов, эритроцитов на 26 % (p<0,01) и 23% (P<0,05) соответственно. Концентрация 0,01 мг/м³ оказалась недействующей.

Учитывая, что низкая зольность мазута (0,1%) не позволяет применять для лабораторного контроля гравиметрический метод в связи с его малой чувствительностью, контроль за содержанием этой сложной композиции целесообразно осуществлять по V₂O₅ – ведущему компоненту мазутной золы.

Ингаляция золы экибастузских углей в концентрации 5 мг/м³ приводила к достоверному снижению Na+K+ АТФ-азы, увеличению содержания N- ацетилнейраминовой кислоты, СПП, эритроцитозу, лейкоцитозу (p<0,05-0,001), концентрация 0,5 мг/м³ также вызывала ряд изменений функционального состояния подопытных животных. При этом, начиная с 9-й недели ингаляции, наблюдалось снижение числа эритроцитов на 34% (p<0,01). Количество лейкоцитов опытных животных к 3-ей недели превышали уровень контроля в 2,5 раза (p<0,01). На 5 неделе ингаляции резко снизилась активность Na+K+ АТФ-азы и составила 63% (p<0,01) от уровня контроля.

Обсуждение

Результаты, полученные при изучении содержания 2,3 ДФГ в крови, показали достоверно (p<0,01) высокие уровни этого соединения у по-

допытных животных. Указанное обусловлено тем фактом, что в процессе гликолиза в эритроцитах происходит переключение метаболизма глюкозы с основного пути – образование макроэргических связей для синтеза АТФ, на побочный синтез 2,3 ДФГ. Содержание АТФ, начиная с 3 недели ингаляции, было в 2-3 раза ниже ($p < 0,01$), чем у контрольных. Концентрация золы экибастузских углей на уровне $0,05 \text{ мг/м}^3$ оказалась недействующей по всем изученным показателям и рекомендована нами в качестве среднесуточной ПДК в атмосферном воздухе по общетоксическому действию.

Результаты эксперимента показали, что зола мазута и экибастузских углей при поступлении в организм оказывает политропное действие и вызывает функциональные изменения со стороны ЦНС, крови, ферментных систем, нарушения проницаемости мембран, снижение энергетического потенциала клетки. При этом величины пороговых и подпороговых концентраций обусловлены качественным и количественным компонентным составом золы. В частности, для золы, мазута ($\sum K_i = 5,769$) пороговой оказалась концентрация $0,1 \text{ мг/м}^3$, а подпороговой – $0,01 \text{ мг/м}^3$, для золы экибастузских углей ($\sum K_i = 0,388$) – $0,5$ и $0,05 \text{ мг/м}^3$, соответственно.

Заключение

Установленная зависимость между уровнями подпороговых концентраций и величиной $\sum K_i$ позволяет осуществлять предварительную гигиеническую оценку различных видов золы в процессе проведения исследований по нормированию этих сложных композиций в атмосфере. Загрязнение атмосферного воздуха в районах размещения ТЭС многокомпонентно и представляет собой сложный газоаэрозольный состав, включающий помимо основных компонентов (SO_2 , NO_2 , NO), различные в качественном и количественном отношении металлы, ведущим из которых является V_2O_5 . Установлено, что уровни загрязнения воздуха обусловлены как величиной выброса, так и характером рассеивания.

Разработана классификация золы мазута и углей с учетом комплексного интегрального показателя $\sum K_i$, в основу которого положено

определение качественного и количественного содержания металлов в золе, теплотворной способности и зольности топлива, КПД золоуловителей, относительной молекулярной массы металлов в топливе и продуктах сгорания, предельно допустимой концентрации металлов. Согласно разработанной классификации наиболее высокая $\sum K_i = 5,769$ у золы мазута, наименьшая – $0,388$ у золы экибастузских углей. Разработанная классификация может быть использована для предварительной гигиенической оценки золы с целью сокращения объема исследований по обоснованию ПДК для различных ее видов на основе определения интегрального показателя.

Зола мазута и экибастузских углей при непрерывном ингаляционном поступлении в организм (4 месяца) обладает политропным действием. Установленные уровни пороговых и подпороговых концентраций зависят от величины суммарного интегрального показателя $\sum K_i$. Для золы мазута ($\sum K_i = 5,769$) пороговой концентрацией является $0,1 \text{ мг/м}^3$, для золы экибастузских углей ($\sum K_i = 0,388$) – $0,5$ и $0,05$ соответственно. С учетом содержания V_2O_5 в мазутной золе обоснована ее среднесуточная ПДК на уровне $0,002 \text{ мг/м}^3$.

Литература

1. Внуков, А. К. Кинетика окисления NO в NO_2 молекулярным кислородом / А. К. Внуков // Изв. вузов. Энергетика. – 1978. – № 1. – С. 62–65.
2. Рахманин, Ю. А. Актуализация проблем экологии человека и гигиены окружающей среды и пути их решения / Ю. А. Рахманин // Гигиена и санитария. – 2012. – № 5. – С. 4–8.
3. Задачи гигиены атмосферного воздуха и пути их решения на современном этапе / С. М. Соколов [и др.] // Здоровье и окружающая среда : сб. науч. тр. : в 2 т. – Минск, 2014. – Т. 1, вып. 24. – С. 29–32.
4. Гуревич, И. Г. Расчетное определение равновесного давления насыщенных паров при нормировании выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух / И. Г. Гуревич // Охрана атмосфер. воздуха. Атмосфера. – 2011. – № 3. – С. 41–42.
5. Соколов, С. М. К вопросу о классификации золы углей различных месторождений в зависимости от химического состава / С. М. Соколов, И. С. Позняк, Т. Д. Гриценко // Актуальные проблемы гигиены : сб. науч. ст. Респ. науч.-практ. конф. и 26-й науч. сес. Гомел. гос. мед. ун-та (Гомель, 3-4 нояб. 2016 г.). – Гомель : ГомГМУ, 2016. – С. 719–721.

Поступила 21.06.2018 г.

Принята в печать 25.09.2018 г.

References

1. Vnukov AK. Kinetics of oxidation of NO to NO₂ by molecular oxygen. *Izv Vuzov Energetika*. 1978;(1):62-5. (In Russ.)
2. Rakhmanin YuA. Actualization of problems of human ecology and environmental hygiene and ways to solve them. *Gigiena Sanitariia*. 2012;(5):4-8. (In Russ.)
3. Sokolov SM, Suvorova IV, Gritsenko TD, Pshegroda AE, Gan'kin AN. Problems of atmospheric air hygiene and ways to solve them at the present stage. V: *Zdorov'e i okruzhaiushchaia sreda: sb nauch tr: v 2 t*. Minsk, RB; 2014. T 1, vyp 24. P. 29-32. (In Russ.)
4. Gurevich IG. Calculation of the equilibrium pressure of saturated vapors in the regulation of emissions of pollutants into the air. *Okhrana Atmosfer Vozdukha Atmosfera*. 2011;(3):41-2. (In Russ.)
5. Sokolov SM, Poznyak IS, Gritsenko TD. On the classification of coal ash from different fields depending on the chemical composition. V: *Aktual'nye problemy gigieny: sb nauch st Resp nauch-prakt konf i 26-i nauch ses Gomel gos med un-ta (Gomel', 3-4 noiab 2016 g.)*. Gomel, RB: GomGMU; 2016. P. 719-21. (In Russ.)

Submitted 21.06.2018

Accepted 25.09.2018

Сведения об авторах:

Соколов С.М. – д.м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории факторов среды обитания и технологий анализа рисков здоровью, Научно-практический центр гигиены;

Федорович С.В. – д.м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных проблем гигиены пищевых продуктов, Научно-практический центр гигиены;

Гриценко Т.Д. – к.б.н., ведущий научный сотрудник лаборатории факторов среды обитания и технологий анализа рисков здоровью, Научно-практический центр гигиены;

Ганькин А.Н. – к.м.н., научный сотрудник лаборатории факторов среды обитания и технологий анализа рисков здоровью, Научно-практический центр гигиены;

Позняк И.С. – к.м.н., старший научный сотрудник научно-методического испытательного отдела, Научно-практический центр гигиены.

Information about authors:

Sokolov S.M. – Doctor of Medical Sciences, professor, principal research officer of the Laboratory of Environmental Factors and Health Risk Analysis Technologies, Scientific-Practical Centre of Hygiene;

Fedorovich S.V. – Doctor of Medical Sciences, professor, principal research officer of the Laboratory of Complex Problems of Food Products Hygiene, Scientific-Practical Centre of Hygiene;

Gritsenko T.D. – Candidate of Biological Sciences, leading research officer of the Laboratory of Environmental Factors and Health Risk Analysis Technologies, Scientific-Practical Centre of Hygiene;

Gankin A.N. – Candidate of Medical Sciences, research officer of the Laboratory of Environmental Factors and Health Risk Analysis Technologies, Scientific-Practical Centre of Hygiene;

Poznyak I.S. – Candidate of Medical Sciences, senior research officer of the Research-and-Methodology Trial Department, Scientific-Practical Centre of Hygiene.

Адрес для корреспонденции: Республика Беларусь, 220012, г. Минск, ул. Академическая, 8, Научно-практический центр гигиены, лаборатория факторов среды обитания и технологий анализа рисков здоровью. E-mail: risk.factors@rspch.by – Соколов Сергей Михайлович.

Correspondence address: Republic of Belarus, 220012, Minsk, 8 Akademicheskaya str., Scientific-Practical Centre of Hygiene, Laboratory of Environmental Factors and Health Risk Analysis Technologies. E-mail: risk.factors@rspch.by – Sergey M. Sokolov.