

Д14-2005-45

А. В. Горбунов*, С. М. Ляпунов*,
О. И. Окина*, М. В. Фронтасьева, С. С. Павлов

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В БИОСУБСТРАТАХ РАБОЧИХ, ЗАНЯТЫХ В
ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ
АЗОТНО-ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

Направлено в журнал «Journal of Environmental Science
and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes»

* Геологический институт РАН, Москва

Распределение некоторых элементов в биосубстратах рабочих, занятых в производстве минеральных азотно-фосфорных удобрений

В работе приведены данные по содержанию элементов, характерных для производства азотно-фосфорных минеральных удобрений (F, Sr, РЗЭ), а также тяжелых и токсичных металлов в промпродуктах, воздухе рабочей зоны, питьевой воде и биосубстратах (моча, волосы) рабочего персонала предприятия. Показана взаимосвязь между содержанием F в моче и волосах рабочих; между уровнем содержания F в моче, рабочим стажем и возрастом работника. Оценена корреляционная зависимость между содержанием в биосубстратах F и ряда характерных для данного типа производства микроэлементов. Проведено сравнение уровня и характера заболеваемости рабочих предприятия и населения, не имеющего контакта с производством.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ и Геологическом институте РАН, Москва.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2005

Distribution of Some Elements in Biosubstrates of Workers Occupied
in the Production of Mineral Nitrogenous Phosphate Fertilizers

In this work the data on the content of elements typical for the production of nitrogenous phosphate fertilizers (F, Sr, REE), as well as heavy and toxic metals in industrial products, occupational air, drinking water and biosubstrates (urine, hair) of the factory workers are presented. The correlations between the content of fluorine in urine and hair of workers; between the content of fluorine, length of service and age, have been shown. The correlation dependence between the content of F in biosubstrates and a number of trace elements typical for the given type of production has been evaluated. The comparison of the morbidity and character of diseases of the factory workers and of the local residents unoccupied in the production has been made.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, and Geological Institute of RAS, Moscow.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2005

ВВЕДЕНИЕ

Рабочие вредных профессий производства минеральных фосфорных удобрений постоянно или периодически контактируют с целым рядом токсических веществ, среди которых наиболее важными являются неорганические соединения фтора (фтористый водород, фторид натрия, криолит, кремнефтористый натрий).

В организм фтор поступает через органы дыхания и желудочно-кишечный тракт. Фтористый водород при вдыхании полностью всасывается в кровь, где он циркулирует в комплексе с сывороточным альбумином. Кости и, в значительно меньшей степени, зубы и волосы являются депонирующей средой для поглощенного фтора.

Из организма соединения фтора выводятся очень медленно, преимущественно с мочой. При проникновении фтора в организм образуется токсичный фторид-ион, являющийся протоплазматическим и ферментным ядом многопланового действия. Он вызывает нарушение окислительно-восстановительных процессов и минерального обмена (особенно кальциевого и фосфорного). При этом в организме образуется трудно растворимый фторид кальция, что делает кальций биологически инертным. В принципе, фтор отрицательно влияет на все системы организма, но особенно важно его патологическое действие на костную, выделительную, иммунную и эндокринную системы, на органы дыхания и зрения. Действие фтора на нервную систему и развитие аллергических реакций считается вторичным.

Биомаркером воздействия фторида является сам фторид-ион [1, 2]. В большинстве случаев для диагностики его воздействия анализируют мочу и проводят сравнение полученных данных с физиологическим, допустимым и критическим уровнями фтора, принятыми для организма человека. Для диагностики интоксикации фтором на ранних стадиях в медицинской и санитарно-гигиенической литературе предлагаются следующие уровни фтора в моче: физиологический – 1,5 мг/л, допустимый – 2 мг/л, критический — 4 мг/л. В литературе отмечается, что волосы являются депонирующим биоматериалом для фтора [3]. Выявлена четкая зависимость содержания фтора в волосах от его концентрации в воздухе рабочей зоны. Установлено, что уровень концентрации фтора в волосах населения, не имеющего производственного контакта с фтором, но проживающего в зоне воздействия предприятия, составляет 80–100 мкг/г, а содержание фтора в волосах населения, не подверженного его воздействию, не превышает 10 мкг/г [4].

Помимо фтора, производство фосфорных удобрений характеризуется наличием ряда других микроэлементов в сырье и технологических продуктах [5–8]. Поведение этих микроэлементов в биосубстратах рабочих, связанных с вредным воздействием фтора, практически не исследовано. Представляется интересным изучение связи фтора с другими микроэлементами в биосубстратах: эта связь может отражать комплексное воздействие производства на здоровье рабочих.

Целью настоящего исследования является определение уровня воздействия фтора на рабочий персонал, занятый в производстве минеральных фосфорных удобрений, поиск связей фторидного воздействия с микроэлементным составом биоматериалов рабочих, оценка влияния воздействия фтора на уровень заболеваемости рабочего персонала. В качестве объекта исследований было выбрано предприятие «Воскресенские минеральные удобрения», г. Воскресенск Московской области.

При этом решались следующие задачи:

- определение диапазона концентраций фтора и других характерных микроэлементов в диагностических биосубстратах рабочего персонала предприятия;
- установление статистически значимых зависимостей между концентрациями фторид-иона и других микроэлементов в диагностических биосубстратах работников завода (моча, волосы);
- оценка связи между спецификой производства, стажем работы на производстве, возрастом рабочего и спецификой распределения фтора в биосубстратах рабочего персонала;
- оценка уровня и специфики заболеваемости работников завода по сравнению с населением, не связанным с производством.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Предприятие «Воскресенские минеральные удобрения» расположено на юго-восточной окраине г. Воскресенска и занимает территорию более 10 км². На предприятии в настоящее время действуют семь цехов: цеха экстракции фосфорной кислоты (ЭФК-1, 3, 4); цеха производства аммофоса (А-1, 2); цех осаждения фтористых солей (ОФС); цех производства фтористых солей (ПФС).

В цехах экстракции фосфорной кислоты апатитовое сырье обрабатывают серной кислотой, в результате чего образуется пульпа, состоящая из фосфогипса и фосфорной кислоты с примесью значительного количества фтористоводородной кислоты. В цехах производства аммофоса ведется аммонизация (взаимодействие фосфорной кислоты с аммиаком), грануляция и

сушка готовой продукции. Фтористоводородную кислоту, получаемую в качестве побочного продукта в цехах (ЭФК-1, 3, 4 и А-1, 2), используют для производства фтористых солей в цехах ОФС и ПФС. В связи с тем, что апатитовое сырье содержит до 3 % фтора, а аммофос – до 1–1,5 % фтора, на различных этапах технологической цепи возникает проблема его утилизации и сокращения выбросов в вентиляционную систему.

При получении фосфорной кислоты и аммофоса в воздух рабочей зоны и в санитарно-техническую вентиляцию выделяется газовая фаза, включающая в себя соединения фтора в виде HF, SiF₄ и амиака. В процессе транспортировки, механической переработки и складирования сырья и продукции в воздухе образуется пылевая фракция, которая содержит следующие элементы: фтор, РЗЭ и Sr.

В ходе проведения работ были отобраны образцы сырья (апатит), готовой продукции (аммофос) и отходов производства (фосфогипс), а также диагностических биосубстратов рабочего персонала. При обследовании работниками производства заполнялись анкеты, в которых указывались: возраст, стаж работы (общий и в цехе), профессия, адрес проживания. Характеристики статистической выборки рабочих вредных цехов приведены в табл. 1. Число женщин составило 23,6 %.

Таблица 1. Показатели возраста и стажа работников вредных цехов, прошедших обследование

Показатели	ЭФК -1, 3, 4	А 1, 2	ОФС, ПФС	Всего
Численность, чел	75	42	27	144
Женщины, чел	13	14	7	34
Возраст, лет	44	46	46	45
Стаж, лет	23	26	24	24
Стаж вредный, лет	13	15	15	14
С какого возраста работает, лет	21	19	22	21

В поликлинике медсанчасти завода была проанализирована распространенность 25 классов болезней и отдельных заболеваний среди работников комбината. Данные были взяты из официальных годовых отчетов медсанчасти предприятия за 1989–2001 гг.

Информация по предприятию сопоставлялась с данными по г. Воскресенску за те же годы. В статистический анализ вошли заболевания, которые могли бы быть связаны с профессией: новообразования; болезни крови; костно-мышечной, эндокринной и нервной систем; болезни глаз и уха; болезни системы кровообращения; органов дыхания, пищеварения; кожи, мочеполовой системы; а также травмы и отравления.

Анализ химического состава отобранных образцов осуществлялся в лабораториях ГИН РАН (Москва) и ОИЯИ (Дубна). Для определения химического состава образцов использовались следующие аналитические методы: нейтронный активационный анализ (Na, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Sb, Cs, La, Ce, Au, Hg, Th), рентгенофлуоресцентный (Ca, Ti, Cu, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U), потенциометрический (F), атомно-абсорбционный (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), масс-спектрометрический с индуктивно связанный плазмой (Al, Li, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy) [9–18, 19–22].

Качество результатов неоднократно подтверждалось в ходе сличительных аналитических тестов в рамках программ сотрудничества с МАГАТЭ [32–34].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения основных факторов воздействия технологических процессов на рабочих завода минеральных удобрений исследован состав основных компонентов технологической цепи производства: исходные перерабатываемые апатитовые руды, конечная технологическая продукция (аммофос, диаммофос, фтористые соли), отходы производства (фосфогипс). В табл. 2 приведено содержание фтора, фосфора и микроэлементов в апатите и технологической продукции воскресенского завода в 1997 [7] и 2001 гг. Сыре и продукция практически не содержат токсических элементов (As, Sb, U, Th) и тяжелых металлов (Pb, Cr, Cu, Zn). С 1997 г. по настоящее время в апатитовой руде отмечается снижение содержания урана, а в промышленных продуктах и аммофосе — лантаноидов. Мониторинг состава сырья и продукции в течение нескольких лет показал устойчивость их состава.

Повышенные концентрации валового и водорастворимого фтора наблюдаются во всех видах продукции и отходов предприятия. Видно, что доля легко усваиваемого водорастворимого фтора достаточно велика и составляет примерно 20 % его валового содержания. Этот факт представляется наиболее существенным при оценке воздействия фтора на природные среды и здоровье рабочих.

Основными параметрами, контролируемыми в воздухе рабочей зоны в соответствии с действующими санитарными нормами и правилами, являются содержание HF и пылевой фракции [23, 24].

Пункты контроля за загрязнением воздуха рабочей зоны располагаются в цехах в непосредственной близости от постоянных рабочих мест. Характеристика контролируемых на заводе показателей загрязнения воздуха рабочей зоны приведена в табл. 3. Данные по содержанию HF и пылевой нагрузке в цехах представлены в виде величин, усредненных за продолжительный интервал времени (10 месяцев 2001 г.).

Таблица 2. Химический состав сырья, готовой продукции и отходов производства, мг/кг

Элемент	Объект		
	Апатитовый концентрат	Аммофос	Диаммофос
Год производства	1997 г.	2001 г.	2001 г.
<i>F</i> , %	2,3±0,3	2,6±0,3	1,2±0,2
<i>F</i> в.раств., %	н.о.	н.о.	0,28±0,02
<i>P₂O₅</i> , %	40,7±1,0	41±1,0	65±1,0
Ca	30±1,0	40±1,0	0,75±0,01
Cr	<5	24±3	<5
Cu	100±10	120±10	50±10
Zn	70±10	130±10	40±10
As	1,0±0,1	1,5±0,1	<0,1
Sr	2,0±0,1	2,5±0,1	0,04±0,001
Ba	800±50	770±50	40±1
La	1900±100	2000±100	110±10
Ce	3000±100	3200±100	210±10
Sb	8,7±1,0	<0,5	<1
Th	23±3	18±3	12±2
U	9,4±1,0	1,3±0,2	<5
Pb	1,2±0,3	<1	<1

Таблица 3. Содержание HF и пыли в воздухе рабочей зоны

Цех	HF, мг/м ³			Пыль, мг/м ³			Баланс HF / пыль, %
	C(F)	Медиана	Min/Max	C(пыль) ср.	Медиана	Min/Max	
ЭФК-1	0,22	0,2	0,03–0,45	1,2	1,3	0,1–1,8	15 / 85
ЭФК-3	0,17	0,15	0,01–0,55	3	3,2	0,8–4,8	5 / 95
ЭФК-4	0,16	0,14	0,01–0,46	2,9	3,2	0,4–5,2	5 / 95
A-1	0,2	0,19	0,01–0,47	2,1	2,2	0,5–5,2	9 / 91
A-2	0,19	0,17	0,03–0,33	1,3	1	0,3–3,2	16 / 84
ПФС	0,11	0,11	0,01–0,32	0,7	0,6	0,1–1,9	14 / 86
ОФС	1,9	2,1	0,6–2,9	0,7	0,7	0,3–1,0	73 / 27
ПДК	0,5		10				

Средний уровень контролируемых показателей в цехах, за исключением цеха осаждения фтористых солей, не превышает предельно допустимых норм. Вместе с тем до 5 % частных анализов превышают нормативы.

Микроэлементный состав пылевой фракции представлен в табл. 4. Как видно из таблицы, он характеризуется значительными вариациями концентраций отдельных элементов.

В них превалируют Fe (1–48 мкг/г, Sr (0,2–65 мкг/м³), La (0,02–13 мкг/м³), Ce (0,03–22 мкг/м³), т. е. главные микрокомпоненты, содержащиеся в перерабатываемом сырье и выпускаемой продукции. Их концентрации в воздухе рабочей зоны не превышают допустимых норм [23, 25, 26]. Концентрации тяжелых и токсичных металлов низки и не представляют опасности.

Другим фактором, который может оказывать непосредственное влияние на здоровье рабочих, является питьевая вода, которая используется в системе водоснабжения на заводе. Микроэлементный состав питьевой воды, поступающей на завод из городских водозаборов и распределительной сети, показан в табл. 5. Он характеризуется низкими концентрациями токсичных элементов и тяжелых металлов. Концентрации микроэлементов не превышают предельно допустимых норм для питьевой воды [27].

В табл. 6 приведены статистические данные по содержанию фтора в моче и волосах обследованных работников вредных цехов в зависимости от технологических особенностей цеха, а также среднее содержание фтора в моче и волосах работников цехов — мужчин и женщин. Наибольшие средние концентрации фтора характерны для рабочих цехов ЭФК-1, 3, 4. Вероятно, это связано с максимальными уровнями суммарной нагрузки (HF + пыль) в воздухе рабочей зоны этих цехов.

Наблюдается также общая тенденция к уменьшению средних концентраций фтора в биоматериалах рабочих цехов по производству аммофоса, осаждения и получения фтористых солей.

Таблица 4. Содержание микроэлементов в воздухе рабочей зоны, нг/м³

Цех	Sc	Cr	Fe, мкг/г	Co	As	Br	Sr	Sb	Cs	La	Ce	W	Hg	Au	Th	Pb
ЭФК-1	<0,1	140	8	5	<0,5	50	65000	4,5	<1	600	990	<5	<5	1,2	<1	<20
ЭФК-3	0,9	90	48	20	<0,5	30	2700	<1	<1	12800	21900	<5	<5	1,4	120	<20
ЭФК-4	0,2	20	9	5	<0,5	<10	530	6,8	<1	2000	3470	0,3	23	0,3	23	6,8
A-1 т.1	1	190	24	15	<0,5	60	310	4,9	<1	440	760	0,4	66	0,4	66	4,9
т.2	0,3	20	17	10	<0,5	15	380	15	<1	200	310	0,6	30	0,6	30	15
A-2 т.1	0,4	<10	1	12	<0,5	9200	240	12	<1	250	420	1,8	8	1,8	8	12
т.2	<0,1	<10	<1	6	<0,5	860	300	3,2	<1	20	35	2,2	4,3	2,2	4,3	3,2
ОФС т.1	<0,1	200	7	15	<0,5	60	1400	2,5	<1	100	180	47	60	1,1	4,2	<20
т.2	3,3	60	22	13	<0,5	60	210	4,5	<1	160	310	14	10	0,7	5,9	<20
ПФС	<0,1	<10	<1,05		<0,5	4600	240	140	<1	30	66	<5	200	2,5	<1	<20
ПДК	-	1·10 ⁶	-	5·10 ⁵	3000	5·10 ²	-	-	-	-	-	6·10 ³	50000	-	5·10 ⁴	7000

Таблица 5. Содержание фтора и микроэлементов в питьевой воде, поступающей на предприятие, мкг/л

Цех	F, мг/л	Cu	Fe	Co	Ni	Cr	Mn	Pb	Zn	Cd	Sr, мг/л
A-1	0,62	3	45	<0,7	5,6	<0,7	80	<0,7	5	<0,06	0,7
A-2	0,6	6	46	<0,7	5,9	<0,7	81	<0,7	7,4	<0,06	0,73
ПФС	0,61	0,4	47	<0,7	5,8	<0,7	79	<0,7	<2	<0,06	0,63
ОФС	0,59	2,6	100	<0,7	5,5	<0,7	59	1,3	4,6	<0,06	0,75
ЭФК-1	0,76	0,3	17	<0,6	6,1	<0,6	78	<0,6	1,2	<0,06	0,71
ЭФК-4	0,66	1,2	10	<0,7	6	<0,7	83	<0,7	<2	<0,06	0,7
Столовая	0,69	0,7	57	<0,7	5,3	<0,7	78	<0,7	<2	<0,06	0,61
ПДК	1,5	1000	300	100	100	50	100	30	5000	1	7

Таблица 6. Содержание фтора в моче и волосах работников предприятия

Цех	Моча, мг/л		Волосы , мкг/г	
	C(F) среднее	Кол-во	C(F) среднее	Кол-во
ЭФК-1	2,1±1,1	10	1200±1100	7
ЭФК -3	3,6±2,4	30	1300±1200	18
ЭФК - 4	4,9±4,2	33	2700±2300	19
A-1	2,1±1,4	16	180±150	12
A-2	2,1±1,7	24	90±75	10
ОФС	3,1±1,9	12	60±40	9
ПФС	2,4±0,8	14	130±100	10
Женщины	2,5±1,9	24	330±800	21
Мужчины	3,4±2,2	115	1400±1700	64
Физиологический уровень	1,6		–	
Допустимый уровень	2		–	
Критический уровень	4		–	

Исключение составляет содержание фтора в моче рабочих в цехе осаждения фтористых солей (ОФС). На рис. 1 приведены графики распределения общего загрязнения воздуха рабочей зоны и концентрации F в моче и волосах рабочих различных цехов производства. Следует отметить существенное различие в накоплении F в моче и волосах для цеха ОФС. В этом цехе преобладающей в загрязнении воздуха является газовая составляющая (табл. 3). Следовательно, можно сделать вывод о том, что при накоплении фтора в моче основную роль играет содержание в воздухе газообразной HF, а при накоплении F в волосах основную роль играет пылевая фракция воздуха. Следует отметить превышение критического уровня среднего содержания фтора в моче рабочих цеха ЭФК-4. Превышения критического уровня фтора в моче найдены и у отдельных рабочих в цехе ЭФК-3. В остальных цехах критический уровень фтора в моче не превышен.

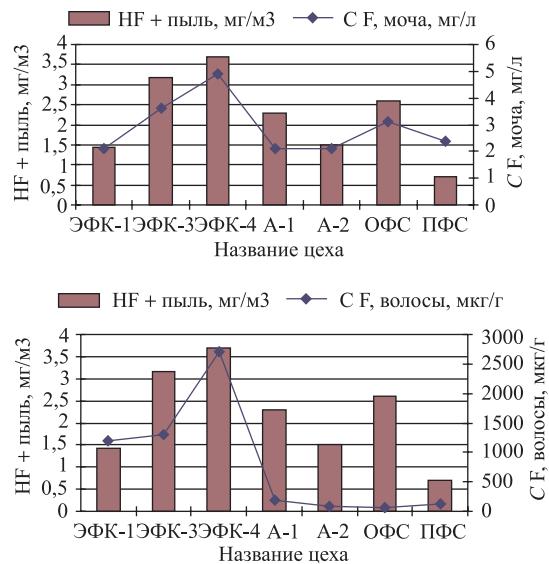


Рис. 1. Распределение общего загрязнения воздуха рабочей зоны и средних концентраций F в моче и волосах рабочих по цехам

Среднее содержание фтора в моче у мужчин примерно в 1,3 раза выше, чем у женщин. В принципе эта разница мала и находится в пределах статистической погрешности. Среднее содержание фтора в волосах мужчин в 4,2 раза превышает аналогичное значение у женщин. Как уже отмечалось выше, концентрация фтора в волосах в большей степени определяется наличием пылевой составляющей в воздухе рабочей зоны. Мужчины на данном производстве в большей степени заняты в тех звеньях технологической цепочки, где превалирует пылевое загрязнение воздуха (разгрузка апатитового концентрата, погрузка и транспортирование фосфогипса и т. д.). Отсюда, видимо, и более высокие концентрации фтора в волосах.

Полученные данные по содержанию фтора в волосах практических всех рабочих завода в 5–100 раз превышают уровень содержания фтора в волосах населения, не подверженного его воздействию.

Разброс величин концентрации фтора в волосах в пределах одного цеха может составлять почти два порядка. Наибольшая средняя и максимальная концентрации фтора в волосах найдены также у рабочих цеха ЭФК-4. Вероятно, это связано с недостаточной эффективностью систем очистки воздуха рабочей зоны в этом цехе (информация представителей предприятий).

Зависимость концентрации фтора в моче и волосах рабочих от стажа работы на предприятии и возраста показаны на рис. 2. Оценка распределения

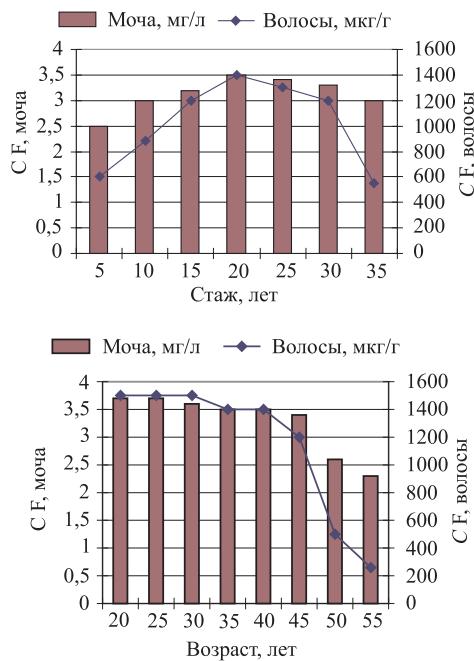


Рис. 2. Зависимость концентрации F в моче и волосах рабочих от возраста и стажа работы

ния среднего содержания фтора в моче и волосах рабочих в зависимости от их стажа показала инверсионную зависимость с максимумом концентрации фтора, выводимого мочой при стаже 15–25 лет.

У рабочих в возрасте до 50 лет наблюдается устойчивое и относительно высокое среднее содержание фтора как в моче, так и в волосах. После 50 лет его содержание в обоих биоматериалах резко падает.

Вероятно, это связано с особенностями физиологической реакции организма работника на воздействие данной группы элементов, а также с уменьшением темпов выведения фтора вследствие значительного понижения обмена веществ с возрастом [28].

По данным исследователей после 50 лет происходит преимущественное накопление фтора в костной ткани [29].

По результатам данной работы охарактеризовать различия в концентрации фтора в моче и волосах для представителей различных профессий не представляется возможным. Это связано с трудностями по оценке реального времени нахождения работников разных профессий в соприкосновении с вредными факторами.

Работники часто совмещают и меняют профессии, даже большинство руководящих работников многие годы проработали непосредственно в цехах.

На рис. 3 показана степень корреляции между средним содержанием фтора в моче и соответствующим средним содержанием фтора в волосах. Высокая

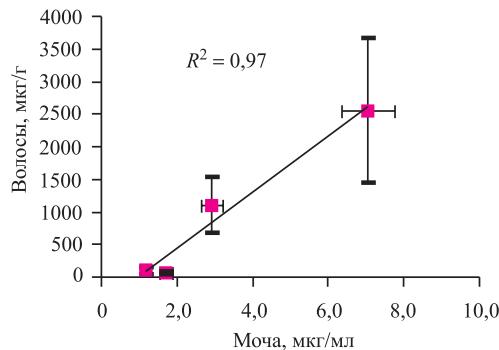


Рис. 3. Корреляционная зависимость между содержаниями фтора в моче и волосах рабочего персонала

степень корреляции ($R^2 = 0,92$) подтверждает обоснованность и эффективность использования среднеинтервальных концентраций фтора в моче и волосах при оценке фторидного воздействия на рабочих вредных производств.

В задачу исследований также входил поиск микроэлементов, связанных с фтором и отражающих реакцию организма рабочего на вредное воздействие.

В первую очередь это относится к Sr, La и Ce, постоянно присутствующим в повышенных концентрациях в пылевой фракции воздуха цехов.

В табл. 7 приведено содержание микроэлементов в моче рабочих вредных цехов.

По отношению к содержанию микроэлементов в моче населения, не связанного с производством минеральных удобрений (фон), наблюдается более высокое среднее содержание стронция у рабочих всех цехов, причем максимальное его содержание (3000 мкг/л) найдено у рабочего (сменный электрик) цеха ЭФК-3. Содержание остальных элементов находится на уровне фоновых значений.

Распределение средних содержаний микроэлементов в моче рабочих в зависимости от стажа работы и возраста приведены в табл. 8 и 9. Следует отметить наличие достаточно сложных закономерностей распределения микроэлементов в моче рабочего персонала. Например, распределение Ca и Rb в зависимости от стажа в целом повторяет распределение F. Распределение Zn, Sr и Ba имеет явную тенденцию к уменьшению концентраций с увеличением

Таблица 7. Содержание микрэлементов в моче рабочего персонала предприятия, мкг/л

Цех	Ca, мг/л	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Ag	Cd	Cs	Ba
ЭФК-3 (n=13)	140±70	0,64±0,35	114±5,8	260±290	1300±570	1200±1400	0,17±0,11	0,66±0,70	5,2±2,1	5,4±9,5
ЭФК-4 (n=15)	69±30	0,76±0,58	18±16	310±280	1200±620	780±550	0,15±0,07	0,74±0,7	4,6±2,6	<3
A-1 (n=2)	120±23	0,66±0,29	15±2,5	250±280	1400±420	690±100	<0,1	0,37±0,3	3,8±2,0	8,6±6,2
A-2 (n=8)	71±26	0,37±0,17	10±5,6	140±150	1000±320	720±500	0,14±0,17	0,43±0,2	3,4±1,3	7,0±5,3
ОФС+ПФС (n=3)	60±46	0,24±0,08	15±9,0	580±650	1200±600	<0,1	0,23±0,12	2,8±0,3	2,8±0,3	19±30
Ccp (n=41)	93	0,6	15	280	1200	920	0,14	0,59	4,4	14
Медиана	77	0,5	13	190	1100	650	0,13	0,34	3,7	13
Max	240	1,9	61	1300	3100	5400	0,54	2,58	14	84
Min	27	0,1	<5	<100	520	220	<0,1	<0,1	1,1	<3
Фон	80-250 [10] 0,46 [28] 11,7 [28] 50-100 [10]	1900	[26]	200-500	[26]		0,38 [28]	9 [26]	50 [26]	

Таблица 8. Зависимость содержания микрэлементов в моче рабочего персонала предприятия от рабочего стажа, мкг/л

Стаж, лет	Ca, мг/л	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Ag	Cd	Cs	Ba
<10 (n=3)	98±59	0,86±	18±5,9	660±560	1260±400	2000±880	0,22±0,11	0,24±0,06	4,5±1,2	53±31
11-20 (n=13)	83±49	0,46±0,16	16±15	330±320	1410±660	940±1350	0,16±0,08	0,43±0,40	5,0±2,8	12±8,9
21-30 (n=13)	100±61	0,72±0,51	12±5,3	270±220	1110±540	890±530	0,12±0,09	0,69±0,74	3,8±1,2	8,8±7,3
>30 (n=12)	95±61	0,57±0,46	16±10	250±230	1050±340	676±380	0,14±0,15	0,71±0,67	4,2±2,5	12±12

Таблица 9. Зависимость содержания микрэлементов в моче рабочего персонала предприятия от возраста, мкг/л

Возраст, лет	Ca, мг/л	Co	Cu	Zn	Rb	Sr	Ag	Cd	Cs	Ba
19-30 (n=3)	120±23	0,89±0,72	11,6±5,5	250±200	1000±100	1400±100	0,20±0,12	0,19±0,10	4,5±1,2	35±43
31-40 (n=12)	80±48	0,47±0,16	15,1±0,08	220±160	1400±720	1100±140	0,15±0,08	0,45±0,35	4,7±3,0	12,0± 8,1
41-50 (n=19)	97±65	0,71±0,53	16,0±9,0	310±390	1200±480	850±630	0,14±0,1	0,71±0,65	4,3±1,7	14,2±14
>50 (n=7)	92±51	0,41±0,25	11,6±6,8	310±260	1100±420	660±370	0,13±0,18	0,66±0,86	3,9±2,3	8,1±11

стажа работы, в то время как содержание Cd в моче увеличивается почти втрое. Характерно, что при максимуме концентрации фтора в моче при стаже 11–20 лет и возрасте 31–40 лет наблюдается минимум концентрации кальция. Следует отметить общую тенденцию к уменьшению концентраций в моче Ca, Sr и Ba и более чем трехкратное увеличение концентрации Cd с увеличением возраста рабочих. Для других микроэлементов явных тенденций в распределении их в моче рабочего персонала не наблюдается.

Распределение средних содержаний РЗЭ, U и Th в моче рабочих отдельных цехов приведено на рис. 4. Существенно повышенные содержания фтора и РЗЭ наблюдаются у рабочих цехов экстракции фосфорной кислоты. Возможно, это связано с технологическими процессами, при которых перерабатывается сырье (апатит) и получаются отходы (фосфогипс), обогащенные лантаноидами (табл. 2). Различий в содержаниях U и Th не найдено.

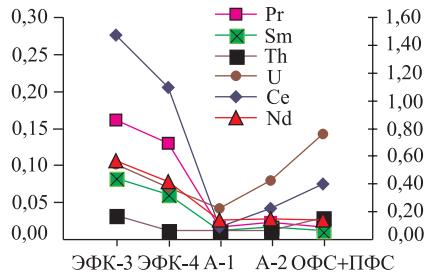


Рис. 4. Распределение содержаний РЗЭ, Th и U в моче рабочего персонала отдельных цехов, мкг/л

Основываясь на полученных среднеинтервальных содержаниях фтора в моче, оценили его связь с микроэлементами. Содержание стронция в моче рабочих значительно превышает фоновый уровень и вполне могло бы служить биомаркером воздействия. Для него установлена инверсионная зависимость от содержания фтора (рис. 5), возможно, связанная с минерализующим эффектом фторидов [28–30].

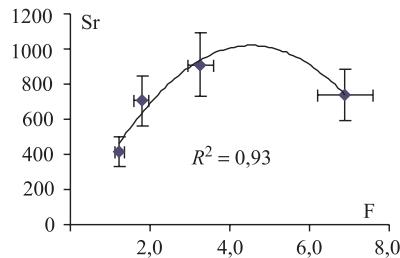


Рис. 5. Распределение концентрации Sr в моче в зависимости от концентрации F, мг/л

На рис. 6 и 7 показаны корреляционные зависимости между содержаниями различных микроэлементов в моче.

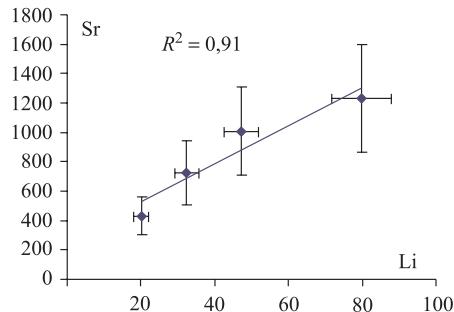


Рис. 6. Связь между средними содержаниями Li и Sr в моче, мг/л

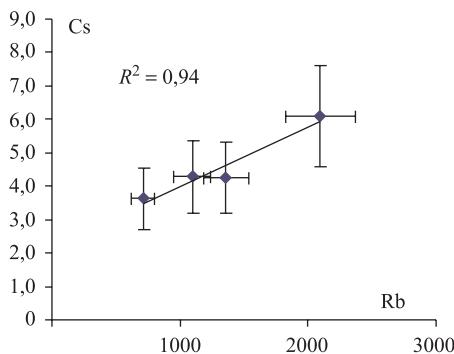


Рис. 7. Связь между средними содержаниями Rb и Cs в моче, мкг/мл

Для Li и Sr, Cs и Rb, а также для группы редкоземельных элементов установлены высокие значения парных корреляций ($R^2 = 0,91\text{--}0,94$).

Статистические данные по содержанию микроэлементов в волосах рабочих отдельных цехов и предприятия в целом приведены в табл. 10.

Значительное превышение средних уровней над фоновыми наблюдается для Fe, Sr, La. Из этих данных видно, что распределение средних содержаний микроэлементов по цехам в волосах аналогично распределению фтора. В основном это касается тех микроэлементов, которыми обогщено сырье и отходы производства: Ca, Sc, Mn, Sr, La, Th. Отчетливых различий в среднем содержании микроэлементов в волосах рабочих в зависимости от стажа и возраста не установлено.

Таблица 10. Содержание микрэлементов в волосах рабочего персонала, мкг/г

Цех	Na	Al	Ca	Sc	Mn	Fe	Ni	Co	Cu
ЭФК-1(n=13)	38±27	17±12	1900±1020	0,011±0,01	2,2±1,4	50±18	1,3±1,2	0,093±0,095	18±7,1
ЭФК-3(n=31)	40±28	37±45	2400±2270	0,023±0,02	2,6±2,2	52±34	0,61±0,73	0,076±0,022	17±5,4
ЭФК-4(n=27)	48±38	42±71	3000±2640	0,023±0,01	3,6±3,7	78±76	0,73±0,70	0,098±0,095	20±12
A-1(n=17)	50±22	24±14	1800±930	0,014±0,00	2,7±1,6	53±45	2,1±1,1	0,092±0,10	20±8,7
A-2(n=21)	17±15	11±6,0	1600±1500	0,011±0,01	2,3±1,8	27±20	1,4±2,3	0,073±0,038	22±9,6
ОФС(n=13)	44±14	15±8,4	1300±900	0,007±0,00	1,9±1,2	48±30	1,4±0,78	0,094±0,055	18±4,8
ПФС(n=12)	31±12	35±39	720±860	0,012±0,00	1,4±2,1	31±38	1,0±0,72	0,070±0,080	14±6,6
Cср.	39	28	2000	0,016	2,6	51	1,1	0,085	19
Медиана	33	16	1600	0,01	1,8	37	1	0,07	18
Макс	150	360	11000	0,13	18	300	11	0,5	62
Мин	7	1	140	0,002	0,25	7	0,11	0,0065	7
Фон [21]	17-670		113-2890	0,002-0,13	0,08-2,41	4-9-23	0,11-1,6	0,002-0,063	8,5-96
Цех	Zn	As	Se	Br	Sr	Sb	La	Hg	
ЭФК-1(n=13)	180±34	0,04±0,03	0,6±0,2	0,9±0,4	25±14	0,11±0,22	0,41±0,62	0,59±0,30	
ЭФК-3(n=31)	130±39	0,12±0,22	0,5±0,1	1,7±1,9	42±57	0,066±0,15	1,45±2,2	0,69±0,36	
ЭФК-4(n=27)	160±29	0,09±0,07	0,6±0,1	1,2±1,1	52±50	0,098±0,19	1,59±3,3	0,62±0,44	
A-1(n=17)	160±56	0,07±0,05	0,5±0,2	1,0±0,76	18±8	0,054±0,054	0,17±0,13	0,40±0,23	
A-2(n=21)	160±36	0,08±0,07	0,5±0,2	1,5±1,4	27±44	0,035±0,036	0,09±0,07	0,52±0,33	
ОФС(n=13)	150±41	0,03±0,03	0,5±0,2	1,2±1	22±25	0,11±0,13	0,16±0,23	0,48±0,37	
ПФС(n=12)	170±28	0,12±0,08	0,6±0,1	1,9±1,2	13±13	0,031±0,021	0,07±0,05	0,72±0,39	
Cср.	150	0,085	0,55	1,4	32	0,071	0,75	0,58	
Медиана	150	0,063	0,55	0,98	21	0,033	0,19	0,53	
Макс.	340	1,2	0,94	9,9	300	0,88	16	1,8	
Мин.	67	<0,05	0,17	0,18	1,8	0,0067	<0,10	<0,10	
Фон [21]	68-198	0,034-0,319	0,48-1,84	5,6-221	0,14-5,54	0,007-0,122	0,0046-0,106	0,053-0,927	

В волосах установлены высокие значения парных корреляций между содержаниями Ca и F, Th и Al, Th и La (рис. 8 и 9). Все эти элементы присутствуют в повышенных концентрациях в промышленных продуктах и отходах производства.

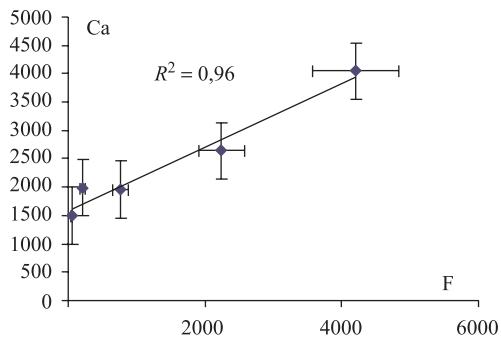


Рис. 8. Взаимосвязь концентраций фтора и кальция в волосах, мкг/г

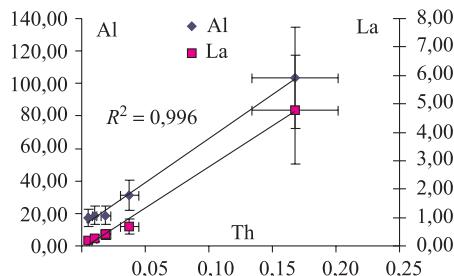


Рис. 9. Связь между средними содержаниями Th и Al, La в волосах, мкг/г

Оценка заболеваемости работников предприятия

Воскресенск — центр Воскресенского района Московской области. В нем проживает три четверти населения района (в среднем от 75,9 % в 1999–2000 гг). Количество детей и подростков за указанное десятилетие снизилось с 26 % (достаточно благоприятный демографический показатель) до 21 % (малоблагоприятный); по области — с 24,2 % до 19,5 % (неблагоприятный уровень). На конец 2000 г. женщины репродуктивного возраста составляли 28,2 % всего населения (в среднем по области — 26,9 %).

Тем не менее показатели естественного движения численности населения в районе за последнее десятилетие ухудшились значительно больше, чем по области (табл. 11).

Таблица 11. Коэффициенты естественного движения населения (В — Воскресенский р-н; О — среднеобластные показатели на 1000 чел)

Годы	Местность	Рождаемость	Смертность общая	Естественный прирост	Младенческая смертность
1989–1990	В	11,1	11,85	-0,75	17,4
	О	9,55	12,25	-2,75	14,75
1999–2000	В	7,65	17,85	-10,25	23,25
	О	7,05	17	-9,95	14,65

Рождаемость в Воскресенском районе снижалась, а общая смертность увеличивалась с большей интенсивностью, чем в среднем по Московской области. Младенческая смертность (количество детей, умерших в возрасте до одного года на 1000 родившихся в данном году), практически не изменившаяся в среднем по области, в Воскресенском районе увеличилась в 1,34 раза. В результате естественная убыль населения увеличилась в районе в 12 раз, а по области только в 3,7 раза.

На главном промышленном предприятии города — воскресенском комбинате минеральных удобрений — производство значительно сократилось, что привело к сокращению работников комбината более чем в два раза (при мерно с 15000 до 5800). Этот фактор следует рассматривать как мощную стрессовую ситуацию социально-экономического характера для всего города, которая является ведущей в комплексе причин отрицательных демографических показателей.

Нами была проанализирована распространенность 25 классов болезней и отдельных заболеваний среди работников комбината по официальным годовым отчетам медсанчасти предприятия за 1989–2001 гг., которая сопоставлялась с подобной информацией по г. Воскресенску за те же годы (табл. 12). Этот анализ показал, что в течение последних лет заболеваемость по обращаемости в лечебно-профилактические учреждения города и МСЧ предприятия была стабильной, а заболеваемость рабочих предприятия в общем была даже ниже, чем у прочего населения города. Заболеваний флюорозом не зафиксировано ни у работников предприятия, ни у жителей города. Следует отметить повышенную заболеваемость (в 2–2,5 раза) хроническим фарингитом, синуситом и артрозом на предприятии, а также более высокий травматизм.

ВЫВОДЫ

При проведении данной работы нами был разработан комплексный подход для оценки воздействия производства азотно-фосфорных минеральных

удобрений на окружающую среду и человека. Этот подход состоит из нескольких этапов и содержит в себе определение круга загрязняющих элементов, оценку воздействия их на транспортирующие и депонирующие природные среды, оценку воздействия на население прилегающих к предприятию районов (включая анализ биосубстратов и сравнительный анализ медицинской статистики) и биоту, анализ воздействия на рабочий персонал предприятия с выделением групп повышенного риска. Некоторые результаты применения этого подхода нами были опубликованы ранее [5–7]. Мы считаем предлагаемый подход достаточно универсальным при изучении воздействия на окружающую среду и человека производства с любыми особенностями технологии. Отдельные части этого подхода использовались и используются в настоящее время при оценке свинцового загрязнения окружающей среды и воздействия его на здоровье детского населения различных городов центральных регионов России. В настоящей работе приведены результаты по воздействию данного типа производства на здоровье рабочего персонала, полученные на заключительном этапе реализации нашей методики.

Таблица 12. Средние показатели распространенности заболеваемости среди взрослого населения г. Воскресенска и рабочих предприятия за 1989–2001 гг. на 1000 чел

Классы и отдельные болезни	Заболеваемость (средняя 1989–2001 гг.), число случаев	
	по городу	по предприятию
<i>Всего</i>	842,6	666
Новообразования	34,2	10,5
Болезни крови	4,1	3,5
Болезни эндокринной системы	27	12,9
Болезни нервной системы	33,5	29
Болезни глаза	35,2	17,1
Болезни уха	18,7	23,3
Болезни системы кровообращения	102,8	63,3
Болезни органов дыхания, из них:	252,3	272,9
хронические бронхиты и пневмонии	16,2	7,9
хронические фарингиты, синуситы	4,7	11,2
Болезни органов пищеварения	53,5	33,8
Болезни кожи	50	8,9
Болезни костно-мышечной системы, из них:	62,4	79,5
артрозы	5,9	13,8
Болезни мочеполовой системы	50,6	21,2
Травмы и отравления	36,6	60,6

По результатам данной работы можно сделать следующие выводы:

1. Исследование воздуха рабочей зоны в цехах производства показало,

что в целом средний уровень концентрации HF не превышает допустимых норм. Однако данные по цеху осаждения фтористых солей и около 5 % частных анализов по остальным цехам превышают ПДК.

2. Концентрации тяжелых металлов в воздухе рабочей зоны цехов производства не превышают нормативных показателей.

3. В питьевой воде, используемой на производстве, концентрация F и тяжелых металлов не превышает ПДК.

4. Подтверждено наличие вредного воздействия фтора – одного из основных элементов-примесей в сырье, используемом для производства минеральных удобрений (апатит). Поступление фтора в организм рабочих происходит, в основном, при вдыхании фтороводорода и фторсодержащей пыли, содержащихся в воздухе рабочей зоны в повышенных концентрациях. Среднее содержание фтора в моче и волосах рабочих отдельного цеха является отражением состояния воздуха (суммарной нагрузки фтороводорода и пыли) в этом цехе.

5. Подтверждена высокая информативность содержания фтора в моче и волосах рабочих при исследовании вредных факторов производства. Более половины обследованных рабочих имеют уровень фтора в моче выше допустимого для населения, не связанного с производством; группу риска составляют 10 %. Установлена высокая степень корреляции между содержаниями фтора в моче и волосах рабочих. Обоснована возможность и эффективность использования среднеинтервальных оценок содержаний фтора в биосубстратах при исследовании его вредного воздействия на рабочих производства фосфорных удобрений.

6. Выявлена зависимость выведения F из организма от возраста рабочих и установлено, что в пятидесятилетнем возрасте выведение F из организма резко падает.

7. Исследован микроэлементный состав биосубстратов рабочих (моча, волосы). Найден потенциальный биомаркер воздействия производства фосфорных удобрений на здоровье рабочих — стронций. Выявлено его существенно повышенное содержание в моче рабочих всех цехов по сравнению с уровнями для населения, не связанного с производством. Максимальное найденное значение превышает фоновое в 10 раз.

8. В моче рабочих цехов, находящихся в начале технологической цепочки переработки сырья, найдено повышенное содержание РЗЭ, в волосах — Ca, Sr, La, Th. Содержание этих элементов в соответствующих биосубстратах рабочих цехов, составляющих продолжение технологической цепочки производства, резко уменьшается. Распределение среднего содержания Ca, Sr, РЗЭ, Th в волосах рабочих по отдельным цехам аналогично распределению фтора. В моче, аналогично фтору, происходит уменьшение содержания ряда микроэлементов (Sr, Ba) с увеличением возраста и стажа работы.

9. Для микроэлементов установлены корреляции в моче между Li и Sr, Cs и Cu, Cs и Rb; в волосах — между Th и Al, Th и La с высокими значениями достоверности аппроксимации R^2 (0,7–0,99).

10. Заболеваний флюорозом среди работников предприятия и населения города не зафиксировано. Однако на предприятии отмечен повышенный уровень заболеваемости хроническим фарингитом, синуситом и артрозом. По остальным классам болезней уровень заболеваемости работников предприятия либо такой же, либо ниже общегородского.

Работа выполнена при поддержке гранта Программы 5 ЕС (Коперникус), контракт ICA2-CT-2000-10025, и Координационной программы МАГАТЭ, контракт 11927/R0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride and Fluorine (F), U.S. Department of Health and Human Services, USA, 1993.
2. Schamschula R. G. et al. Physiological indicators of fluoride exposure and utilization: An epidemiological study. // *Community Dent. Oral. Epidemiol.* 1985. V. 13. P. 104–107.
3. Скрининговые методы для выявления групп повышенного риска среди рабочих, контактирующих с токсичными химическими элементами. Методические рекомендации, Министерство здравоохранения СССР, 1989.
4. Габович Р.Д., Селюченко А.И. Определение содержания ксенобиотиков в волосах при биомониторинге, как критерий риска токсического действия. НИИ гигиены питания Республиканского научного гигиенического центра Минздрава УССР, Киев, 1991.
5. Voloch A. A., Gorbunov A. V., Gundorina S. F., Revich B. A., Frontasyeva M. V., Chen Sen Pal. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. // *Sci. Tot. Environ.* 1990. V. 95. P. 141–148.
6. Gorbunov A. V., Gundorina S. F., Onischenko T. L., Frontasyeva M. V. Development of a Combined Method to Carry out a Multielement Analysis for Environment Preservation. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1989. V. 129, No. 2. P. 443–451.
7. Горбунов А. В., Голубчиков В. В., Ляпунов С. М., Онищенко Т. Л., Окина О. И., Кистанов А. А., Фронтасьева М. В., Ракчеева Л. В. Воздействие производства азотно-фосфорных минеральных удобрений на окружающую среду и человека. // Экологическая химия. 2001. № 10(4), С. 255–268.
8. Hamamo H., Landsberger S., Harbottle G., Panno S. Studies of Natural Radioactivity and Heavy Metals in Phosphate Fertilizer. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995. V. 194, No. 2. P. 331–336.

9. Sampling and Analytical Methodologies for Instrumental Neutron Activation Analysis of Airborne particulate matter, IAEA, 1992.
10. ISO 10381. Soil quality.
11. ISO-5667. Water quality.
12. *Cornelis R. et al.* Sample collection guidelines for trace elements in blood and urine IUPAC. // *Pure and Apply Chem.* 1995. V. 67, No. 8–9, P. 1575–1608.
13. Use of research reactors for neutron activation analysis. Report of an Advisory Group meeting held in Vienna, 22-26 June 1998, IAEA-TECDOC-1215, April 2001.
14. Quality aspects of research reactor operations for instrumental neutron activation analysis. Report of an Advisory Group meeting held in Accra, Ghana, 18-22 October 1999, IAEA-TECDOC-1218, May 2001.
15. PND F 16.1:2.5-97. Determination of heavy metals in soils and ground by XRF analyser a sort of X-MET (METOREX, Finland).
16. *Reimann C., de Caritat P.* Chemical elements in the environment. Berlin: Springer, 1998.
17. ISO 10359 – 1:1992. Water quality — Determination of fluoride — Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water.
18. *Tusl J.* Direct determination of fluoride in human urine using fluoride electrode. // *Clin. Chim. Acta.* 1970. V. 27. P.216–218.
19. *Бебешко Г. И., Розе В. П., Хализова В. А.* Прямой потенциометрический метод определения фтора с фторидным электродом в минеральном сырье различного состава. // *Журн. аналит. химии.* 1979. Т. 34, № 3. С. 501–506.
20. ISO 8288:1986. Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods.
21. ISO 11446. Soil quality — Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods.
22. Rodushkin Ilia, Axelsson Mikael D., Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. // *Sci. Tot. Environ.* 2000. V. 262. P. 21–36.
23. ГОСТ 12.1.005-88.
24. Air Pollution control according to International standards. Handbook by Dr. Fomin G. S. and Dr. Fomina O. N., Moscow, 2002.
25. *Рыбальский Н.Г., Жакетов О.Л., Ульянова А.Е., Шепелев Н.П.* Экологические аспекты экспертизы изобретений. М.: ВНИИПИ, 1989.

26. *Фомин Г. С., Фомина О. Н.* Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам. М., 2002. С. 422.
27. *Г. С. Фомин.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М., 2000. С. 839.
28. *Москалев Ю. И.* Минеральный обмен. М., 1985.
29. *Ериков Ю. А., Плетенева Т. В.* Механизмы токсического действия неорганических соединений. М., 1989.
30. *White M.A., Sabbioni E.* Trace element reference value in tissues from inhabitants of the European Union. A study of 13 elements in blood and urine of a United Kingdom population. // The Science of Total Environment. 1998. V. 216. P. 253–270.
31. *Саев Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др.* Геохимия окружающей среды. М., 1990.
32. *Bleise A., Smodis B.* Intercomparison run NAT-3 for the determination of trace and minor elements in urban dust artificially loaded on air filters Nahres-43, IAEA. Vienna, August 1999.
33. *Wyse E. J., Asemard S., de Mora S. J.* World-wide intercomparison exercise for the determination of trace elements and methylmercury in fish homogenate IAEA-407. IAEA/AL/144, IAEA/MEL/72, IAEA Marine Environment Laboratory, February 2003.
34. *Wyse E. J., Asemard S., de Mora S. J.* World-wide intercomparison exercise for the determination of trace elements and methylmercury in marine sediment IAEA-433. IAEA/AL/147, IAEA/MEL/75, IAEA Marine Environment Laboratory, July 2004.

Получено 11 апреля 2005 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 23.06.2005.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,84. Тираж 200 экз. Заказ № 54932.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@pds.jinr.ru
www.jinr.ru/publish/