

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ТУРБИННОГО МАСЛА

Дулов С.А.¹, Земляной А.В.¹, Ерунова Н.В.¹, Кузнецова Т.А.¹, Бородавко В.К.²,
Смуров А.В.², Карманов Е.Ю.¹, Барышева О.В.¹, Никулина О.С.¹

*1 - ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии
человека» ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Всеволожский район,
г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корп. № 93*

T/факс (812) 449-61-77; (812) 449-61-68; e-mail: gpech@fmbamail.ru; niigpech@rihophe.ru

*2 - Научно-исследовательский институт (кораблестроения и вооружения ВМФ) ВУНЦ
ВМФ «Военно-морская академия», 190013, г. Санкт-Петербург, ул. Чаная, д. 30.
Т. 8 (812) 405-07-00, e-mail: vunc-vmf-3fil@mil.ru*

Резюме: Проводили санитарно-химические и токсикологические исследования синтетического турбинного масла ТСМ-22.

Определена скорость испарения масла при эксплуатационном (60 °С) и аварийном температурных режимах (110 °С). Исследован компонентный состав газовой фазы паров масла при эксплуатационной температуре. Определены параметры острой токсичности, исследовано местное раздражающее действие. Определены порог и недействующая концентрация паров масла в условиях субхронического воздействия на лабораторных животных по физиологическим, гематологическим, биохимическим показателям. Определены порог запаха и раздражающего действия паров масла у человека. Обоснованы безопасные уровни воздействия паров масла в воздухе.

Ключевые слова: масло синтетическое турбинное, токсичность острая, субхроническое воздействие, опасность, компонентный состав газовой фазы, ингаляция, одориметрия, расчетное ПДК

EXPERIMENTAL SANITATION CHEMICAL AND TOXICITY STUDIES OF SYNTHETIC TURBINE OIL

Dulov S.A., Zemlyanoy A.V., Erunova N.V., Kuznetsova T.A., Borodavko V.K.,
Smurov A.V., Karmanov E.U., Barysheva O.V., Nikulina O.S.

Abstract: Sanitation chemical and toxicity studies of synthetic turbine oil were conducted by taking operating conditions. Rate of oil loss was measured under operational (60 degrees Celsius) and emergency temperature conditions (110 degrees Celsius). Compositional analysis of

oil vapors gaseous phase was studied at operation temperature. Acute toxicological parameters were estimated and topical irritation was studied. The threshold and no observed effect level of gas vapors under subchronic exposure in laboratory animals in terms of physiological, haematological and biochemical parameters were measured. Odor threshold and stimulation threshold of oil vapors for humans were measured. Reference doses of oil vapors into the atmosphere.

Key words: synthetic turbine oil, acute toxicity, subchronic exposure, danger, compositional analysis of the gaseous phase, inhalation, odorimetry, estimated MAC.

Введение

Значение гигиенического регламентирования факторов окружающей среды в общей системе обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения трудно переоценить [1, 2]. Известно, что на сегодняшний день около трети заболеваний связано с побочным воздействием на человека окружающей среды, измененной в процессе его производственной и хозяйственной деятельности [3]. В этой связи разработка мероприятий по охране труда и среды обитания человека от загрязнения парами турбинных масел, является актуальной задачей гигиенической науки и санитарной практики [4, 5]. Среди различных химических соединений, которые могут оказывать отрицательное влияние на здоровье человека, определенное место занимают синтетические масла, в частности турбинные [6, 7]. В связи с постоянным ростом производства и расширением сфер применения синтетических турбинных масел, повышается возможность поступления их в атмосферу корабельных и судовых производственных помещений и неблагоприятного влияния на здоровье обслуживающего персонала [8].

Турбинные нефтяные и многие синтетические масла с присадками являются малоопасными продуктами, по степени воздействия на организм человека относятся к 4-му классу опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 (DL_{50} для человека более 10 г/кг). Предельно допустимая концентрация паров углеводородов масел в воздухе рабочей зоны составляет 300 мг/м³. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 предельно допустимая концентрация масляного тумана в воздухе составляет 5 мг/м³.

Целью настоящего исследования явилось проведение санитарно-химических и токсикологических исследований заменителя масла Б-3В - синтетического турбинного масла ТСМ-22.

В состав ТСМ-22 (СТО 075 48712-010-2012) входит синтетическая базовая смесь БСТ по ТУ 0253-010-07548712-2012, состоящая из полиальфаолефинов (ТУ 0253-004-54409843-

2004) и полиэфира СТ базового (ТУ0253-011-07548712-2012). В состав композиции масла входят присадки:

- антиокислительные – алкиламинного и алкилфенольного типа в концентрации не более 2,0 %;
- ингибиторы коррозии – производные триазола и сукцинимидной кислоты – не более 0,2 %;
- противоизносные – сополимер альфаолефина и карбоновой кислоты – не более 2,1 % и экранированные боковыми цепями тионаты – не более 0,5 %;
- антипенная – не более 0,005 %.

Материалы и методы исследования

Работы проводили в соответствии с Методическими указаниями и рекомендациями по исследованию токсичности и опасности вредных химических веществ [8, 9].

Для определения летучести масла использовали гравиметрический метод. С целью определения химического состава летучих соединений масла и их способности мигрировать в равновесную фазу исследовали образцы масла как при термической обработке (60 0С; 110 0С), так и без термической обработки. Исследования проводили газохроматографическим методом с масс-селективным детектированием (ГХМС). Для идентификации соединений и определения концентраций в паровой фазе использовали газохроматографическое разделение на колонке PLOT – Q. Работу выполняли на хромато-масс-спектрометрическом приборном комплексе Focus GC с масс-спектрометром DSQ II, фирмы Thermo Scientific (США).

Исследование проб проводили в двух режимах:

- статический паровфазный анализ;
- твердофазная микроэкстракция с использованием двух типов микроволокон: 75 мкм Carboxen – PDMS, 100 мкм PDMS.

Токсикологические эксперименты выполняли на нелинейных белых мышах и крысах обоего пола. Исследовали параметры острой токсичности на лабораторных животных при внутрижелудочном введении, ингаляционной токсичности при 4 часовой экспозиции в статическом режиме, изучали местное раздражающее и кожно-резорбтивное действие, проводили оценку субхронической токсичности при внутрижелудочном введении, исследовали ингаляционную хроническую токсичность. На испытуемых-добровольцах проводили одориметрические исследования. Одориметрические исследования обеспечивают отбор материалов для кораблестроения из большого количества неконструкционных

неметаллических материалов тех образцов, величины обонятельных коэффициентов которых при заданных условиях не меньше $5,0 \pm 1,0$ см³. Образцы, не удовлетворяющие требованиям по обонятельному коэффициенту, не подлежат дальнейшим санитарно-химическим и токсикологическим исследованиям.

Состояние подопытных животных оценивали с помощью комплекса интегральных, физиологических, гематологических и биохимических методов исследования. Регистрировали поведенческие реакции и исследовательскую активность животных в тесте «открытое поле». Оценку состояния физической работоспособности животных проводили по методике «бег на тредбане» до отказа. Проводили оценку детоксицирующей функции печени на модели гексеналовой нагрузочной пробы. Оценивали состояние основных органов и систем организма животных – сердечно-сосудистой и мочевыделительной. В конце эксперимента проводили некропсию всех животных, макроскопические и морфометрические исследования внутренних органов.

Статистическая обработка полученных экспериментальных данных проведена с использованием параметрических или непараметрических методов. При подтверждении однородности использовали однофакторный дисперсионный анализ с последующим сравнением экспериментальных групп с помощью t-теста Бонферрони или q-теста Даннета. Парные сравнения производили, используя t-тест Стьюдента или тест Манна-Уитни. Расчет параметров токсикометрии производили методом пробит-анализа по Litchfield-Wilcoxon.

Основные результаты работы

На основании анализа результатов по определению степени летучести масла при использовании гравиметрического метода, было сделано заключение, что основной вклад в снижение массы масла вносит вода, т.к. происходит уменьшение веса при нагреве и увеличение его при выдержке в открытой системе при комнатной температуре. Для перепроверки этого заключения был проведен анализ образцов масла на содержание воды (титрование по Фишеру). Полученные результаты по влагосодержанию масла хорошо согласуются с результатами, полученными при использовании гравиметрического метода.

Сделан вывод, что доля легколетучих компонентов за вычетом воды составляет не более 0,01 % весовых или не более 50 мг на килограмм масла, которые способны мигрировать в равновесную паровую фазу и обуславливать ингаляционную токсичность.

Основные идентифицированные летучие компоненты турбинного масла ТСМ-22 относятся к следующим группам химических соединений – предельные углеводороды алифатического ряда, циклические предельные углеводороды, эфиры карбоновых кислот,

спирты. По токсикологическим параметрам их можно отнести к малоопасным химическим соединениям - 4 класс опасности. Наибольшую опасность среди идентифицированных летучих соединений может представлять 2-метил-2-бутеналь, 2-бутанон, бутанол и 2-метил-2-пропанол (вещества III класса опасности). Установлено, что концентрации легколетучих соединений, как в режиме работы турбины, так и при ее остывании не превышают значения ПДК. Разработана модель ингаляционной аппликации паров турбинного масла. При этом был установлен следующий режим генерации паров масла: 4 ч нагрев до температуры 60°C и 8 ч остывание до комнатной температуры.

Исследование острой токсичности на нелинейных белых крысах и мышах показало, что исследуемый образец турбинного синтетического масла по параметрам острой токсичности относится к малотоксичным веществам (4 класс опасности). Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные данные:

- масло турбинное при его однократном внутрижелудочном введении в диапазоне доз 4000-10000 мг/кг мышам и обоего пола не приводило к гибели животных, не вызывало изменения внешнего вида, состояния, поведения, макроскопических изменений внутренних органов, а также раздражения в месте введения, не вызывало гиперволемического отека внутренних органов, что подтверждается величинами массовых коэффициентов;

- при остром ингаляционном воздействии турбинного масла на лабораторных животных в статическом режиме при насыщающей концентрации гибель животных отсутствовала. Внешний вид, поведение, реакции на внешние раздражители указывают на отсутствие токсического действия турбинного масла. Раздражающее действие паров и аэрозолей масла на слизистые органов дыхания (по результатам макроскопического исследования) отсутствовала.

При исследовании местного раздражающего действия после однократного закапывания турбинного масла в глаз кролика через 15 мин (быстрая реакция) наблюдали кратковременное сужение глазной щели. Через 24-48 ч (гиперчувствительность замедленного типа) наблюдения животные были спокойны, глаза открыты. В последующие сутки наблюдения внешний вид и поведение животных без особенностей. Глаз, в который проводили закапывание турбинного масла, без патологических изменений.

Однократные и повторные (5 раз в неделю) в течение 2 недель аппликации на кожу образцов масла ТСМ-22 не оказывали местного и кожно-резорбтивного токсического действия на организм подопытных животных. Проявление аллергенного действия по результатам кожного тестирования при повторных аппликациях крысам на кожу образцов

турбинного масла ТСМ-22 не выявлено.

Исследование кумулятивного действия турбинного масла ТСМ-22 при внутрижелудочном введении проведено на белых нелинейных крысах обоего пола. Исследуемый образец турбинного масла ТСМ-22 вводили ежедневно в течение 15 суток внутрижелудочно в дозе 1000 мг/кг атравматичным зондом. При этом гибели животных не отмечено. Динамика массы тела животных всех экспериментальных групп статистически значимо не отличалась от массы тела животных контрольной группы. Половых различий не обнаружено. В ходе изучения кумулятивных свойств исследуемого образца турбинного масла исследовали детоксицирующую функцию печени белых крыс на модели гексеналовой нагрузочной пробы. Значимых изменений в продолжительности гексеналового сна экспериментальных животных не выявлено, половых различий не обнаружено.

Введение исследуемого образца масла в течение 15 суток не влияло на порог возбудимости крыс при исследовании суммационной способности ЦНС крыс, не приводило к выраженным изменениям гематологических и биохимических показателей. Отсутствовали изменения выделительной и функциональной активности почек (по секреции фенол-красного), не влияло на систолическое артериальное давление, не вызывало изменений как частоты сердечных сокращений, так и характера ЭКГ.

По данным вскрытия и макроскопического исследования изучаемых внутренних органов различий между экспериментальными и контрольными группами животных не установлено. Отсутствие изменений ни по одному из изучаемых показателей, также свидетельствует о малой токсичности турбинного масла ТСМ-22 при воздействии в течение 15 суток.

На основании проведенных исследований субхронической (45 суток) ингаляционной токсичности паров турбинного масла ТСМ-22 при заданном режиме воздействия (4 ч – нагрев до 60°C, 8 ч – остывание до комнатной температуры) показало, что исследуемый образец по параметрам токсичности относится к малотоксичным веществам. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные данные:

- масло турбинное ТСМ-22 при его субхроническом ингаляционном воздействии на лабораторных животных не приводило к гибели животных, не вызывало изменения внешнего вида, общего состояния, поведения, макроскопических изменений внутренних органов, а также раздражения слизистых оболочек глаз и дыхательных путей. Кроме того, не вызывало изменений функций основных органов и систем организма животных, не оказывало токсического действия на системы гомеостаза, гематологические и

биохимические показатели;

- на основании проведенного анализа результатов оценки физиологических, гематологических, биохимических и морфометрических показателей состояния животных после субхронического ингаляционного воздействия турбинным маслом не были выявлены специфические маркеры его токсического действия, что свидетельствует о малоопасности исследуемого турбинного масла;

- определение пороговой концентрации турбинного масла ТСМ-22 в заданном режиме генерации паров при субхроническом воздействии на лабораторных животных не представляется возможным.

На основании проведенных исследований ингаляционной токсичности паров турбинного масла ТСМ-22 в концентрациях, превышающих установленный ПДК в воздухе рабочей зоны в 5 и 10 раз (25 и 50 мг/м³) при режиме воздействия 2 раза в сутки ингаляция по 4 ч при температуре 20±2°C, показало, что исследуемый образец масла по параметрам токсичности относится к малотоксичным веществам. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные данные.

При проведении одориметрических исследований установлено, что масло ТСМ-22 обладает умеренным ароматическим запахом. При этом с увеличением температуры (60°C) запах усиливался и обладал слабым раздражающим действием. Усиление запаха с последующим раздражающим действием вероятно связано с нарастающей концентрацией альдегидов, кетонов и спиртов (в частности, 2-метил-2-бутенала, 2-бутанона, бутанола и 2-метил-2-пропанола), входящих в состав паров турбинного масла ТСМ-22. Нарастание запаха в герметично замкнутом объекте может служить одним из критериев возможной разгерметизации трубопроводов и емкостей в системе, обеспечивающих смазку турбин.

Оценивая возможное токсическое действие летучих соединений масла, следует отметить, что реальное содержание их в воздушной среде (общая сумма всех летучих соединений) при моделировании в режиме - 4 ч нагревание до 60°C и 8 ч остывание, как показали проведенные эксперименты, составляет не более 0,01 %, что исключает вероятность хронического отравления синтетическим турбинным маслом ТСМ-22.

При проведении экспериментальных исследований в условиях моделирования аварийной ситуации в случае разгерметизации турбины с выбросом большого количества турбинного масла в рабочее помещение обнаружены летучие соединения – бутан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, додекан, ундекан, относящиеся к 4 классу опасности. Среди идентифицированных летучих соединений наибольшую опасность может представлять 2-

метил-2-бутеналь, 2-бутанон, бутанол и 2 метил-2-пропанол (вещества 3 класса опасности). Концентрации соединений, обнаруженных в воздухе затравочных камер, ориентировочно в 1000 раз ниже их ПДК, что свидетельствует об отсутствии вероятности возникновения острых отравлений летучими компонентами турбинного масла ТСМ-22.

В аварийных условиях, при массивных проливах и высоких температурах (с образованием продуктов термодеструкции) синтетическое турбинное масло ТСМ-22 следует отнести к классу умеренно опасных веществ (3 класс опасности).

Таким образом, по результатам проведенных комплексных экспериментальных исследований установлено, что синтетическое турбинное масло ТСМ-22, применительно к нормальным условиям его эксплуатации и при соблюдении санитарных норм, может быть отнесено (ГОСТ 12.1.007-76) к малоопасным соединениям (4 класс опасности).

В соответствии с «Гигиеническими критериями для обоснования необходимости разработки ПДК И ОБУВ (ОДУ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест, воде водных объектов» (ГН 1.1.701-98) [8, 9], объем необходимых для ускоренного обоснования гигиенических нормативов в воздухе рабочей зоны может быть сокращен в следующих случаях:

- при принадлежности вещества к гомологическому ряду, представители которого имеют утвержденную величину ПДК для воздуха рабочей зоны, предельно допустимая концентрация устанавливается на основе сопоставления известных параметров токсикометрии;

- для веществ III класса опасности со слабо выраженной кумуляцией (по методу Ю.С. Кагана и В.В. Станкевича $K_{cum} > 5$, по методу Лима $K_{cum} > 6$), не обладающих избирательной токсичностью, цитогенетическим эффектом *in vivo*, а также сенсibiliзирующими свойствами по данным краткосрочных тестов (внутрикожных и кожных), гигиенические нормативы устанавливаются путем расчета по формулам, утвержденным органами Госсанэпиднадзора в установленном порядке.

Результаты токсикологических исследований показали, что изученный образец турбинного синтетического масла ТСМ-22 по параметрам острой, подострой и хронической токсичности относится к малоопасным веществам - 4 класс опасности. По гомологичному ряду турбинное масло ТСМ-22 относится к маслам минеральным нефтяным, для которых утверждена величина ПДК_{р.з.} (CAS 8042-47-5) на уровне 5 мг/м³. Данный уровень может быть рекомендован в качестве безопасного уровня турбинного масла ТСМ-22 в воздухе рабочей зоны.

Для подтверждения выбранной величины ПДК, в соответствии с «Рекомендациями для предварительной оценки токсичности химических веществ», ускоренным методом по физико-химическим свойствам была рассчитана LC_{50} , значения которой находятся в диапазоне от 1800 мг/м^3 до 29000 мг/м^3 , то есть в области практически недостижимых в реальных условиях концентраций.

В соответствии с «Методическими указаниями по установлению ориентировочных безопасных уровней воздействия вредных веществ в воздухе рабочей зоны (МУ 4000-85) на основе расчетных значений LC_{50} был определен диапазон ОБУВ турбинного масла ТСМ-22 в воздухе рабочей зоны, составивший от $1,8 \text{ мг/м}^3$ до 29 мг/м^3 , что подтверждает обоснованность безопасной величины турбинного масла ТСМ-22 на уровне 5 мг/м^3 .

Обоснование величины безопасного уровня воздействия турбинного масла ТСМ-22 для периодов непрерывного воздействия 5, 15, 30, 90 и 120 суток проводили исходя из следующих положений:

- ПДК химического соединения в воздухе рабочей зоны устанавливается при условии работы человека 5 дней в неделю;
- в аварийных условиях возможен пролив турбинного масла в рабочее помещение и распространение паров масла в смежные помещения.

В период 5 суток санитарно-гигиенический регламент турбинного масла ТСМ-22 в воздухе рабочей зоны не может превышать утвержденную ПДКр.з. и должен составлять 5 мг/м^3 . На основании проведенных исследований и учитывая ограниченное время для 15-суточного периода воздействия, санитарно-гигиенический регламент турбинного масла ТСМ-22 в воздухе рабочей зоны должен составлять 5 мг/м^3 .

При длительном воздействии турбинного масла ТСМ-22, с учетом возможного аварийного выброса (принцип аналогий, обоснованный Л.А. Тиуновым) необходимо использовать коэффициент 0,5.

С учетом этих обстоятельств величина расчетного ПДК для 30-суточного непрерывного воздействия составит $2,5 \text{ мг/м}^3$. Соответственно ПДК для 45 суток - $1,5 \text{ мг/м}^3$. Для 90 суток расчетное ПДК составит 1 мг/м^3 .

Принимая во внимание, что турбинное масло ТСМ-22 не обладает выраженной токсичностью и отдаленными последствиями, можно утверждать, что при длительном воздействии турбинного масла ТСМ-22 не будет регистрироваться неблагоприятного эффекта на уровне, рекомендуемом для 90-суточного периода воздействия. Следовательно,

расчетное ПДК турбинного масла ТСМ-22 для 120-суточного периода воздействия должен составлять 1 мг/м³.

Вывод

На основании проведенных исследований санитарно-гигиенический регламент турбинного синтетического масла ТСМ-22 в воздухе для 5, 15-суточного периода непрерывного воздействия должен составлять 5 мг/м³, 30-суточного - 2,5 мг/м³, 45 суточного - 1,5 мг/м³ и для 90-120 суток ПДК составит 1 мг/м³.

Литература

1. Онищенко Г.Г. Критерии опасности загрязнения окружающей среды // Гигиена и санитария. – 2003. – № 6. – С. 3 - 4.
2. Рахманин Ю.А., Русаков Н.В. Приоритетные направления и критерии оценки загрязнения окружающей среды // Гигиена и санитария. – 2003. – № 6. – С. 14 - 16.
3. Онищенко Г.Г., Новиков С.М., Рахманин Ю.А., Авалиани С.Л., Буштуева К.А. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду / Под ред. Ю.А. Рахманина, Г.Г.Онищенко. М., 2002. – 408 с.
4. Красовский Г.Н., Жолдакова З.И., Егорова Н.А. Новые аспекты концепции санитарной охраны водоемов // Окружающая среда и здоровье населения. – М., 2002. – С. 193 - 200.
5. Рахманин Ю.А., Румянцев Г.И., Новиков С.М. Методологические проблемы диагностики и профилактики заболеваний, связанных с воздействием факторов окружающей среды // Гигиена и санитария. – 2001. – № 5. – С. 3 - 7.
6. Балтрукова Т.Б. Токсикологическая характеристика турбинных масел // Медико-биологические проблемы современного промышленного производства. Л.: ЛСГМИ, 1990. – С. 1 - 14.
7. Балтрукова Т.Б. Токсиколого-гигиенические аспекты производства смазочно-охлаждающих технологических средств // Автореф. дис. докт. мед. наук, 1998. – 32 с.
8. Общая токсикология / Под ред. А.О. Лойта. СПб.: ЭЛБИ-СПб., 2006. – с. 224.
9. Тиунов Л.А., Румянцев А.П. Обоснование предельно и максимально допустимых концентраций химических веществ для герметично замкнутых объемов // Вопросы токсикологии и сан. химии синтетических материалов: сб. тр. НИИ ГМТ. – Л. – 1978. – Вып. 1. – 234 с.