

ТОКСИКОЛОГИЯ ПЫЛИ ПРОКАЛЕННОГО НЕФТЯНОГО КОКСА

Кучерской С.А., Шкаева И.Е., Протасова Г.А., Кондрашов В.А.,

Дулов С.А., Земляной А.В.

ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии

человека» ФМБА России, 18663, Ленинградская область, Всеволожский район,

г.п. Кузьмоловский, Российская Федерация

Т/факс (812) 449-61-77; (812) 449-61-68; (812) 606-62-80; (812) 606-62-83;

e-mail: gpech@fmbamail.ru; niigpech@rihophe.ru

Резюме. Проведено исследование токсического действия прокаленного нефтяного кокса (ПНК). Установлен порог острого действия при интратрахеальном введении, оценено раздражающее действие, ингаляционное воздействие. Проведено изучение возможности выделения из ПНК легколетучих и среднелетучих соединений. Проведен элементный анализ ПНК.

Ключевые слова. Прокаленный нефтяной кокс (ПНК), острая токсичность, раздражающее действие, ингаляционное действие

TOXICOLOGY OF CALCINED PETROLEUM COKE DUST

Kucherskoj S.A., Shkaeva I.E., Protasova G.A., Kondrashov V.A.,

Dulov S.A., Zemlyanoj A.V.

Federal State Unitary Enterprise "Scientific-Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology"

Abstract: The study of toxic effects of calcined petroleum coke dust. The threshold of acute action during intratracheal administration was set, the irritant effect and inhalation effect were evaluated. The possibility of separating light-volatile and medium-volatile compounds from calcined petroleum coke was studied. Elemental analysis of calcined petroleum coke was performed.

Key words: Calcined petroleum coke (PNA), acute toxicity, irritant effect, inhalation effect

Введение.

Прокаленный нефтяной кокс (ПНК) является продуктом глубокой переработки нефти, широко применяется в промышленности. Нефтяные коксы представляют собой пористую твёрдую неплавкую и нерастворимую массу от темно-серого до черного цвета, состоят из высоко конденсированных, высоко ароматизированных полициклических углеводородов с небольшим содержанием водорода, а также других органических соединений. Сырьем для коксования служат тяжелые остатки вакуумной дистилляции нефти (гудрон, газойль) и остатки вторичной переработки: каталитического крекинга (тяжелый газойль), производства масел (деасфальтизат), тяжелые смолы пиролиза производства олефинов. Подготовленное сырье подвергают глубокому термическому крекингу на установках замедленного коксования. Элементный состав сырого (не прокалённого) нефтяного кокса (в %): С - 91-99,5; Н - 0,035 – 4,0; S - 0,5-8,0; (N+O) - 1,3-3,8; остальное - металлы [1- 3].

Нефтяной кокс имеет широкое применение, например, в алюминиевой промышленности, где кокс служит восстановителем (анодная масса) при выплавке алюминия из алюминиевых руд (бокситов); сырьём для изготовления электродов, используемых в сталеплавильных печах и других отраслях промышленности. Подготовительным этапом перед вовлечением кокса в производство является процесс прокаливании (кальцинации), при котором снижается количество летучих веществ, удаляется влага, уплотняется структура кокса, формируется кристаллическая решетка, повышается тепло- и электропроводность. Дополнительная обработка удаляет летучие вещества и увеличивает процент элементарного углерода, что приводит к снижению потенциала токсичности для прокалённого кокса [4, 5]. Большинство существующих исследований токсичности на животных были проведены с использованием зелёного кокса, который имеет более высокий выход летучих веществ, чем прокалённый нефтяной кокс.

Целью исследования явилось изучение острой токсичности прокаленного нефтяного кокса при различных путях поступления в организм лабораторных животных.

Материалы и методы исследования.

ПНК представляет собой черно-серый порошок без специфического запаха, плотность – 1,5 г/см³ (при 20 °С).

Работы проводили в соответствии с Методическими указаниями и рекомендациями по исследованию токсичности и опасности вредных химических веществ [6-10].

Проведено изучение возможности выделения из ПНК легколетучих и среднелетучих соединений. Работу выполняли на хромато-масс-спектрометрическом приборном комплексе Focus GC с масс-спектрометром DSQ II, фирмы Thermo Scientific (США).

Элементный анализ ПНК был проведен с помощью CHSN-анализатора (Flash 2000, США). Определяли содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода в жидких и твердых образцах. Однородные и неоднородные пробы анализировали в диапазоне концентраций от 100 ppm до 100 %.

Эксперименты выполнены на нелинейных животных (белые крысы с начальной массой тела 220 – 250 г, мыши 20 – 25 г). Для экспериментальных исследований животных распределяли по массе тела на однородные группы, по 8 - 10 особей. Маркировку лабораторных животных соблюдали индивидуальную.

Токсические свойства ПНК изучали в условиях однократного и повторного воздействия. Опасность острых отравлений ПНК определяли при внутрижелудочном, внутрибрюшинном, интратрахеальном, ингаляционном и накожном путях поступления в организм.

Экспериментальные исследования по изучению местного раздражающего и кожно-резорбтивного действия ПНК проводили на крысах при однократных и повторных аппликациях. В соответствии с методическими указаниями и рекомендациями основным видом лабораторных животных являлись крысы, на спине которых выстригали участок площадью 16 см², с последующим однократным и повторным нанесением вещества и равномерным распределением на участке аппликации при помощи стеклянной лопаточки.

Во время аппликации подопытные животные находились 4 часа в вытяжном шкафу в фиксированном положении при следующих условиях микроклимата: скорость удаляемого воздуха составляла 0,5 м/сек, температура воздуха колебалась в пределах 20 – 22 °С, относительная влажность – 40 – 60 %.

Для оценки раздражающего действия ПНК на слизистые оболочки в конъюнктивальную полость правого глаза крысы вносили ПНК стеклянной лопаткой. Левый глаз служил контролем.

Моделирование ингаляционного воздействия проводили в камерах объемом 150 дм³. Подопытных животных подвергали воздействию аэрозоля ПНК в концентрации 650 мг/м³ при однократных 4-часовых экспозициях и 300 мг/м³ в подостром эксперименте.

Эксперименты проводили в динамическом режиме в герметичной затравочной камере, оборудованной набором патрубков для подачи аэрозоля, для отбора проб и вывода избытка аэрозоля в поглотительный сосуд с водой.

При отборе проб из затравочной камеры были использованы фильтры АФА-ВП-20 с рабочей поверхностью 20 см², обладающие высокой задерживающей способностью, сохраняющейся при скоростях аспирации воздуха до 100 л/мин, малым аэродинамическим сопротивлением, незначительной собственной массой.

Для отбора проб использовали автоматический пробоотборник воздуха модели «ОП-442ТЦ» (Россия). Воздух отбирали на 2 фильтра, помещенные в фильтродержатели, соединенные последовательно, со скоростью 10 л/мин. Для определения концентраций аэрозоля ПНК отбирали после 6, 10, 15, 30 и 60 минут с начала эксперимента. Массу фильтров определяли до и после отбора проб на аналитических весах ЕР-214С (фирма Ohaus, США) с точностью до 0,1 мг. Массу аэрозоля рассчитывали по приросту массы фильтров.

Время экспозиции при однократном ингаляционном воздействии для крыс - 4 часа, для мышей - 2 часа.

Срок наблюдения при проведении острых экспериментов – 14 суток после воздействия ПНК. Оценивали общее состояние животных, поведение, внешний вид, реакцию на внешние раздражители. Регистрировали клиническую картину отравления. После окончания срока наблюдения проводили necropsy, макроскопические и морфометрические исследования внутренних органов.

При определении порога однократного ингаляционного воздействия для обеспечения более точного дозирования ПНК, крысам вещество вводили интратрахеально под легким эфирным наркозом с помощью атравматичного зонда с последующим расчетом введенной дозы на концентрацию вещества.

С целью изучения кумулятивного эффекта проводили подострый ингаляционный эксперимент, в котором подопытных крыс подвергали воздействию ПНК в концентрации 300 мг/м³ в течение 14 суток (по 4 часа ежедневно).

О состоянии подопытных животных судили по комплексу интегральных, физиологических, гематологических и биохимических показателей, позволяющих выявить изменения на различных структурно-функциональных уровнях организма.

У подопытных животных с помощью установки «открытое поле» регистрировали параметры норковой активности, вертикального и горизонтального компонентов двигательной активности, спонтанную (суммарную) двигательную активность.

Состояние сердечно-сосудистой системы животных оценивали по показателям ЭКГ, которые регистрировали с помощью электрокардиографа Schiller AT-1 (США).

Исследование гематологических показателей проводили на автоматическом анализаторе Coulter LH 500 (Beckman Coulter Inc., США).

Биохимические показатели сыворотки крови животных определяли на автоматизированном клиническом анализаторе SAPPHERE-400 (Tokyo Boeki Ltd., Япония).

Патоморфологическое исследование включало в себя некропсию, макроскопическое исследование, взвешивание внутренних органов и вычисление массовых коэффициентов.

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 [11]. Парные сравнения производили, используя t-тест Стьюдента или тест Манна-Уитни [12]. Расчёт параметров токсикометрии производили методом пробит-анализа по Litchfield-Wilcoxon.

Результаты и обсуждение.

При исследовании газовой фазы образца ПНК при температуре 20 °С, времени выдержки – 24 часа, летучие вещества не выявлены.

Качественный и количественный состав газовой фазы смеси ПНК при температуре 70 °С, времени выдержки – 24 часа представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Количественное содержание идентифицированных соединений в газовой фазе образца ПНК, выдержанного при 70 °С в течение 24 ч

№ п/п	Rt, мин	Идентифицированные соединения	Количественное содержание, мг/м ³	Класс опасности
1	8,62	ацетальдегид	$1,2 \times 10^{-11}$	3
2	11,31	этанол	$6,2 \times 10^{-11}$	4
3	11,57	ацетонитрил	$1,4 \times 10^{-11}$	3
4	12,76	ацетон	$5,3 \times 10^{-12}$	4
5	13,52	изопропанол	$1,1 \times 10^{-11}$	3

Экспериментальные данные показали, что при температуре 70 °С из ПНК выделяется незначительное количество легколетучих соединений, относящихся к 3 и 4 классам опасности.

Качественный состав газовой смеси ПНК при температуре 200 °С и времени выдержки – 24 часа представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Идентифицированные соединения в газовой смеси ПНК, выдержанного при 200 °С в течение 24 ч

№ п/п	Rt, мин	Идентифицированные соединения	Класс опасности
1	4,80	карбонилсульфид (COS)	3
2	7,45	диоксид серы	3
3	10,14	2-метилпропен	3
4	12,73	сероуглерод	2
5	16,63	уксусная кислота	4
6	16,90	3-метилпентан	4
7	17,20	бензол	2

Экспериментальные данные показали, что при температуре 200 °С из ПНК выделяется незначительное количество легколетучих соединений, относящихся к 2 - 4 классам опасности.

В результате исследований, проведенных с помощью CHSN-анализатора, определен качественный и количественный состав ПНК (таблица 3).

Таблица 3 - Качественный и количественный состав ПНК

Наименование вещества	Количество, %
Углерод	94,48847351
Сера	2,036935759
Азот	1,069515538
Водород	0,480765212

Результаты экспериментальных исследований острой токсичности свидетельствуют, что внутрижелудочное введение ПНК в максимальной дозе - 6000 мг/кг и внутрибрюшинное введение в дозе 3000 мг/кг гибели подопытных животных и признаков интоксикации не вызывает. В течение последующих 14 суток по внешнему виду, массе тела и поведению подопытные животные не отличались от контрольных.

При ингаляционном воздействии аэрозоля ПНК в концентрации 650 ± 80 мг/м³ в течение 4 часов у подопытных крыс и в течение 2 часов у подопытных мышей случаев гибели животных не зарегистрировано.

По результатам проведенных исследований ПНК при однократном воздействии относится к малоопасным веществам.

При изучении кожно-резорбтивного действия было установлено, что ПНК не обладает выраженным кожно-резорбтивным токсическим и местным раздражающим действием на кожу. При однократном и повторном нанесении ПНК в дозе 2000 мг/кг на выстриженный участок кожи подопытных крыс гибели или признаков интоксикации не обнаружено. В течение 2-недельного наблюдения поведение, внешний вид и масса тела подопытных животных не отличались от контрольной группы.

Исследование местно-раздражающего действия порошка ПНК на слизистую глаза проводили путём однократного нанесения ПНК в конъюнктивальную полость глаза в виде порошка массой 10 мг, что соответствует расчётной дозе 40 мг/кг. Патологических симптомов воздействия ПНК на оболочки глаза крыс не было в течение всего периода 2-недельного наблюдения. Сразу после нанесения порошка ПНК отмечена кратковременная гиперемия слизистой оболочки глаза, сужение глазной щели. Данные изменения отмечены в течение первых суток наблюдения. Общее состояние подопытных животных оставалось без изменений в течение всего периода наблюдения.

Полученные результаты исследования показали, что порошок ПНК не оказывает выраженного раздражающего действия на слизистые оболочки глаз подопытных животных.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволяют сделать вывод, что ПНК не представляет существенной опасности при контакте с кожей и слизистыми оболочками глаз.

С целью определения порога однократного ингаляционного действия ПНК изучали следующие концентрации вещества: 98 мг/м³ (1 группа крыс); 490 мг/м³ (2 группа крыс); 2451 мг/м³ (3 группа крыс) (в пересчёте с доз при интратрахеальном введении 2, 10 и 50 мг на 200 г массы тела крысы), 4 группа животных использована в качестве контрольной. Обследование подопытных животных проводили в динамике – через 4, 24 и 72 часа после ингаляционного воздействия ПНК.

При оценке поведенческих реакций было установлено статистически значимое снижение горизонтальной двигательной активности (ГДА) крыс 2 и 3 группы на 49 и 44 %

соответственно - через 4 часа после воздействия ПНК и снижение ГДА крыс 2 и 3 группы на 50 и 44 % - через 24 часа.

При оценке функционального состояния дыхательной системы было выявлено снижение частоты дыхания на 31 % через 4 часа после воздействия ПНК у крыс 3 группы.

Функциональное состояние сердечно-сосудистой системы характеризовалось снижением частоты сердечных сокращений (ЧСС) через 4 часа на 24 % у крыс 3 группы и на 13 % - 2 группы.

Гематологические показатели подопытных крыс всех групп через 24 и 72 часа после однократного ингаляционного воздействия ПНК не отличались от контрольных.

Анализ результатов биохимических исследований не выявил достоверных отличий показателей сыворотки крови подопытных крыс в сравнении с группой контроля.

Анализ показателей кислотно-основного состояния крови показал, что однократное ингаляционное воздействие ПНК вызывало у подопытных животных 3 группы увеличение избытка оснований внеклеточной жидкости в 2,9 раза.

Показатели газового состава крови подопытных крыс достоверно не отличались от контрольных животных.

Анализ значений массовых коэффициентов внутренних органов не выявил статистически значимых различий подопытных животных всех групп по сравнению с контролем, кроме массовых коэффициентов лёгких крыс 3 группы, который характеризовался повышением на 54 % через 24 часа после введения ПНК по сравнению с контрольной группой.

Макроскопический анализ внутренних органов выявил у подопытных крыс 3 группы через 24 и 72 часа гипертрофию лёгких, участки острой эмфиземы и точечные скопления ПНК.

При микроскопическом исследовании лёгких были обнаружены деструктивные изменения дыхательных путей, которые характеризовались десквамацией эпителиальных клеток бронхов, скоплением частиц кокса преимущественно в паренхиматозной части лёгких, вызывавших полиморфноклеточные инфильтраты в зонах расположения кокса, острой альвеолярной эмфиземой различной степени выраженности с участками кровоизлияний в паренхиму лёгких. Наибольшие изменения после однократного введения кокса были выявлены у подопытных животных 3 группы.

Интра трахеальное введение кокса не вызывало патологических изменений легочной системы у крыс 3 группы, морфологическая картина лёгких у подопытных животных не отличалась от контрольных животных.

Таким образом, проведенные результаты исследований показали, что воздействие ПНК (концентрация 2451 мг/м³) вызывало у подопытных животных 3 группы нарушение центральной, сердечно-сосудистой, дыхательной систем, отдельных показателей кислотно-основного состояния, изменения массовых коэффициентов легких и морфологические изменения в легких при макроскопическом и микроскопическом исследовании. Полученные данные позволяют считать данную концентрацию действующей. У подопытных животных 2 (концентрация 490 мг/м³) группы зарегистрировано менее выраженное изменение поведенческих реакций и дыхательной системы. Подопытные животные 1 группы (концентрация 98 мг/м³) достоверно не отличались от контроля по всем изученным показателям. Полученные экспериментальные данные позволяют расценить концентрацию 490 мг/м³ близкой к пороговой.

Литература

1. Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1992. - 80 с.
2. Яблокова М.А., Пономаренко Е.А., Георгиевский Н.В. Современные технологии и оборудование для утилизации мелких нетоварных фракций нефтяного кокса (обзор) // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2016. - № 34. - С. 67-78.
3. Petroleum Coke Category Analysis And Hazard Characterisation. American Petroleum Institute Petroleum HPV Testing Group consortium registration. – 2007. - December 28. – 35 p.
4. Бутенко А.А., Гордеев Д.В., Ерохина О.О. Повышение качества прокаленного нефтяного кокса // Вопр. технических наук в свете современных исследований: сб. ст. по матер. IV междунар. науч.-практ. конф. № 4(3). – Новосибирск: СибАК, 2017. – С. 78-83.
5. HLS (Huntingdon Life Sciences). 2006. Study No. 03-4246. Petroleum Coke: Reproduction/Developmental Toxicity Screening Study in Rats via Nose-Only Inhalation Exposures.
6. Методические указания по установлению ориентировочно безопасного уровня воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населённых мест МУ 2630 - 82.- М.- 82.
7. Методические указания к постановке исследований для обоснования санитарных стандартов вредных веществ в воздухе рабочей зоны (№ 2163-80).-М., 1980.- 20 с.
8. Методические рекомендации по использованию поведенческих реакций животных в токсикологических исследованиях для целей гигиенического нормирования (2166-80).-М.: Киев.-1980.- 46 с.
9. Лойт А.О., Архипова М.Б. Расчетные методы гигиенического нормирования вредных веществ в разных средах: СПб.: - 1997.-38 с.
10. Смирнов В.Г., Маймулов В.Г., Нечипоренко С.П., Лойт А.О., Лоянич А.А., Колбасов С.Е. Расчетные методы гигиенического нормирования вредных веществ в объектах окружающей среды: СПб.- 2002.
11. Glantz S.A. Primer of Biostatistics / 3-d ed., McGraw-Hill, Inc. - NY-Toronto.- 1992.- P. 1-440.
12. Zar J.H. Biostatistical Analysis / 2d ed., Prentice Hall, New Jersey. - 1984.- P. 224-246.

References

1. Gimaev R.N., Kuzeev I.R., Aby`zgil`din Yu.M. Petroleum coke M.: Chemistry, 1992. - 80 с. [In Russian]
2. Yablokova M.A., Ponomarenko E.A., Georgievskij N.V. Modern technologies and equipment for utilization of small non -commodity fractions of petroleum coke (overview)// Izvestiya SPbGTI(TU). – 2016. - № 34. - С. 67-78. [In Russian]
4. Butenko A.A., Gordeev D.V., Erošina O.O. Improving the quality of calcined petroleum coke / / Vopr. technical Sciences in the light of modern research: collection of articles in mater. IV international. science.- prakt. Conf. No. 4(3). Novosibirsk: SibAK, 2017. – С. 78-83. [In Russian]
6. Guidelines for determining the approximate safe level of exposure (ASL) of pollutants in the atmospheric air of populated areas MU 2630 - 82.- М.- 82. [In Russian]
7. Guidelines for setting up studies to justify the sanitary standards of harmful substances in the air of the working area (№ 2163-80).-М., 1980.- 20 p. [In Russian]
8. Methodological recommendations for the use of animal behavioral responses in Toxicological studies for the purposes of hygienic regulation (2166-80).-М.: Kiev.-1980.- 46 p.
9. Lojt A.O., Arxipova M.B. Calculation methods of hygienic regulation of harmful substances in different environments: SPb.- 1997.-38 p. [In Russian]
10. Smirnov V.G., Majmulov V.G., Nechiporenko S.P., Lojt A.O., Lohanich A.A., Kolbasov S.E. Calculated methods of hygienic regulation of harmful substances in environmental objects: SPb.- 2002. [In Russian]