

Г. Х. Косой, А. Я. Хесина

СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ КОКСОВАНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ И ВОЗДУХЕ

Кемеровский медицинский институт; Всесоюзный онкологический научный центр АМН СССР, Москва

Каменноугольный кокс и некоторые продукты коксования (каменноугольная смола — КС) признаны канцерогеноопасными для человека [12]. Высокая канцерогенность смолы подтверждена в эксперименте на животных [9, 10]. Доказано, что основную роль в канцерогенном эффекте продуктов пирогенетической переработки играет фракция 4—7-ядерных полиароматических углеводородов (ПАУ) [13], индикатором присутствия которых в исследуемых объектах служит бенз(а)-пирен — Б(а)П [8].

При изучении отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) автомобилей различных типов отмечено, что между Б(а)П и другими ПАУ наблюдаются определенные количественные соотношения, в результате чего по измеренному количеству Б(а)П можно вычислить концентрацию остальных ПАУ [5]. Позднее наличие корреляции между содержанием отдельных ПАУ показано для выброса коксовых батарей (КБ) различного типа [2, 7].

Состав ПАУ наряду с абсолютными концентрациями индивидуальных соединений может быть охарактеризован их относительными концентрациями, выраженными либо в процентах от суммы, либо в отношениях концентрации индивидуальных ПАУ к концентрации Б(а)П как индикаторного соединения. Такое описание носит название профиля ПАУ. При этом в профилях ПАУ автомобильного и коксохимического выбросов отмечены

характерные различия. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в выбросе из изученных ранее промышленных источников пирогенетической переработки относительно специфического и стабильного профиля ПАУ.

Поскольку фракция 4—7-ядерных ПАУ играет основную роль в канцерогенном эффекте продуктов пирогенетической переработки, представляет интерес возможность использования Б(а)П, с одной стороны, для приближенной количественной оценки индивидуальных соединений и всей совокупности ПАУ, образующихся при этих процессах, а с другой — для оценки их реального канцерогенного действия. В отношении последнего показано, что на долю Б(а)П приходится порядка 9,6 % канцерогенности конденсатов отработавших газов бензинового и 16,7 % — дизельного автомобильного двигателей; для автомобильного масла этот показатель составляет 18 % [13]. Судя по коэффициенту относительной канцерогенной эффективности, Б(а)П ответствен за 31 % канцерогенного действия КС [4].

В работе мы исследовали, насколько процесс коксования на КБ различных коксохимических производств и заводов (КХЗ) сопровождается образованием ПАУ сходного профиля и в какой мере этот профиль сохраняется при накоплении ПАУ в различных продуктах коксования и выбросе. ПАУ исследовали в КС, коксовом газе, готовом и неготовом коксе, пыли, взятой на боковой площадке с машинной стороны КБ, неорганизованном выбросе от дверей и планирных люков, в воздухе над верхней площадкой КБ в период циклической остановки и при проведении операций загрузки шихты и выдачи кокса, в воздухе промплощадки и атмосферном воздухе, отобранном в условиях, ограничивающих влияние других источников ПАУ. Пробы отбирали в различные периоды года на двух КХЗ и в прилегающих к ним жилых зонах в соответствии с принятыми рекомендациями [3]. С целью выяснения, насколько результат, полученный в эксперименте с отдельным образцом [4], может быть распространен на КС в целом, стабильность профиля ПАУ исследована на большом числе образцов КС, отобранных на трех КХЗ.

В отобранных пробах анализировали 15 ПАУ, относящихся к числу приоритетных по принципу распространения в окружающей среде и степени канцерогенной и мутагенной опасности [1, 13]. Количественное определение ПАУ проводили на

Таблица 1
Характеристика спектров исследованных ПАУ

Соединение	Аббревиатура	Длина волны (в нм) в спектре	
		воз- буж- дения	флюорес- ценции
Пирен	П	338	372
Флуорантен	Фл	362	406,5
Бенз(а)антрацен	Б(а)А	292	384,5
Хризен	Х	272	361
Бенз(б)флуорантен	Б(б)Фл	304	396
Бенз(к)флуорантен	Б(к)Фл	310	403
Перилен	Пл	414,5	443,9
Бенз(а)пирен	Б(а)П	298	403
Бенз(е)пирен	Б(е)П	334	388
Дибенз(а, h)антрацен	ДБ(а, h)А	301	394,2
Дибенз(а, с)антрацен	ДБ(а, с)А	291	375
Бенз(g, h, i)перилен	Б(g, h, i)Пл	303	419,6
Дибенз(а, i)пирен	ДБ(а, i)П	398	431,7
Дибенз(а, h)пирен	ДБ(а, h)П	313	448,
Коронен	К	307	443,8

Содержание ПАУ в продуктах коксования каменного угля ($M \pm m$)

ПАУ	Объект исследования (количество измерений)			
	КС, мг/кг (33)	аэрозоль коксового газа, мкг/м ³ (9)	кокс готовый литейный, мкг/кг (9)	кокс неготовый, мкг/кг (9)
П	17 540 \pm 2480	29 387 \pm 6540	24,2 \pm 5,4	208 \pm 20
Фл	29 285 \pm 3375	48 563 \pm 7027	28,0 \pm 7,1	340 \pm 46
Б(а)А	9 940 \pm 945	15 550 \pm 493	11,8 \pm 3,3	116 \pm 8
Х	20 310 \pm 2085	26 944 \pm 9200	20,3 \pm 6	231 \pm 85
В(в)Фл	21 750 \pm 2235	31 500 \pm 7830	28,8 \pm 6,7	286 \pm 46
В(к)Фл	7 920 \pm 630	12 690 \pm 3878	10,7 \pm 2,8	131 \pm 22
Пл	2 700 \pm 450	5 275 \pm 865	4,2 \pm 0,8	40 \pm 3
Б(а)П	5 020 \pm 565	8 680 \pm 2054	6,5 \pm 1,6	69 \pm 4
Б(е)П	5 245 \pm 805	10 075 \pm 3327	7,4 \pm 1,6	78 \pm 2
ДБ(а, h)А	5 210 \pm 640	6 503 \pm 1948	5,6 \pm 2,3	55 \pm 11
ДБ(а, с)А	4 850 \pm 520	9 515 \pm 2410	8,8 \pm 1,2	47 \pm 6
Б(g, h, i)Пл	10 470 \pm 730	18 520 \pm 4820	15 \pm 3,1	149 \pm 18
ДБ(а, i)П	350 \pm 40	530 \pm 150	0,43 \pm 0,16	7 \pm 1,4
ДБ(а, h)П	280 \pm 60	440 \pm 126	0,23 \pm 0,05	3 \pm 0,5
К	3 840 \pm 805	8 066 \pm 2277	5,7 \pm 1,5	65 \pm 6

спектрофлуориметре MRF-44 с низкотемпературной приставкой для флуоресцентного анализа. Квазилинейчатые спектры анализировали при селективном возбуждении индивидуальных ПАУ методом добавок эталонных растворов известной концентрации с предварительной экстракцией химически чистым бензолом на ультразвуковой бане и выделением фракций ПАУ с помощью тонкослойной хроматографии в незакрепленном слое нейтральной окиси Al (II) степени активности по Брокману [6]. Длины волн аналитических линий в спектрах возбуждения и люминесценции исследованных соединений представлены в табл. 1.

Всего проведено 147 измерений проб. Результаты определения ПАУ в продуктах коксования каменного угля представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, изучаемый набор ПАУ присутствует во всех объектах, что подтверждает

его типичность для процесса коксования каменного угля.

Среднее содержание Б(а)П в КС, отобранной на КБ различного типа, составляет 5020 ± 565 мг/кг. Следует отметить, что в отдельных образцах количество данного вещества колебалось от 2800 до 8760 мг/кг. Полученные результаты близки к данным других авторов [10]. Готовность кокса определяли по содержанию в нем летучих веществ, которое для литейного каменноугольного кокса не должно превышать 1,2 % (ГОСТ 3340—71). Содержание Б(а)П в концентрации $6,5 \pm 1,6$ мкг/кг подтверждает, что для изучения взяты образцы готового кокса [2]. Пыль, отобранная с машинной стороны на боковой площадке КБ, по зольности и содержанию летучих веществ представляет собой пыль неготового кокса и содержит Б(А)П в концентрации 69 ± 4 мкг/кг.

Таблица 3

Профиль ПАУ в продуктах коксования каменного угля ($M \pm m$)

ПАУ	Относительная концентрация ПАУ				
	КС	аэрозоль коксового газа	кокс готовый	кокс неготовый	средняя величина
П	3,5 \pm 0,5	3,4 \pm 0,75	3,7 \pm 0,8	3 \pm 0,3	3,4 \pm 0,6
Фл	5,8 \pm 0,67	4,4 \pm 0,8	4,3 \pm 1,1	4,9 \pm 0,7	4,85 \pm 0,8
Б(а)А	2 \pm 0,18	1,8 \pm 0,05	1,8 \pm 0,5	1,7 \pm 0,1	1,8 \pm 0,2
Х	4 \pm 0,4	3,1 \pm 1,05	3,1 \pm 0,9	3,3 \pm 1,2	3,4 \pm 0,9
Б(в)Фл	4,3 \pm 0,45	3,6 \pm 0,9	4,4 \pm 1	4,1 \pm 0,7	4,1 \pm 0,8
Б(к)Фл	1,6 \pm 0,12	1,5 \pm 0,4	1,6 \pm 0,4	1,9 \pm 0,3	1,65 \pm 0,3
Пл	0,54 \pm 0,09	0,6 \pm 0,1	0,65 \pm 0,1	0,58 \pm 0,04	0,6 \pm 0,08
Б(а)П	1	1	1	1	1
Б(е)П	1,04 \pm 0,16	1,15 \pm 0,4	1,14 \pm 0,2	1,13 \pm 0,03	1,1 \pm 0,2
ДБ(а, h)А	1,03 \pm 0,12	0,75 \pm 0,2	0,86 \pm 0,3	0,8 \pm 0,16	0,86 \pm 0,2
ДБ(а, с)А	0,97 \pm 0,1	1,1 \pm 0,3	1,35 \pm 0,2	0,7 \pm 0,1	1,03 \pm 0,2
Б(g, h, i)Пл	2,1 \pm 0,14	2,1 \pm 0,55	2,3 \pm 0,48	2,2 \pm 0,26	2,2 \pm 0,35
ДБ(а, i)П	0,07 \pm 0,01	0,06 \pm 0,02	0,07 \pm 0,02	0,1 \pm 0,02	0,07 \pm 0,02
ДБ(а, h)П	0,05 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,4 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01
К	0,76 \pm 0,16	0,93 \pm 0,26	0,88 \pm 0,23	0,94 \pm 0,1	0,88 \pm 0,2
Всего...	28,76 \pm 3,11	25,54 \pm 5,79	27,19 \pm 6,2	26,39 \pm 4,1	26,99 \pm 4,9

Содержание ПАУ в неорганизованном выбросе КБ и воздухе ($M \pm m$)

ПАУ	Неорганизованный выброс, мкг/100 м ³			Воздух, мкг/100 м ³	
	от дверей и планирных люков (9)	верхняя площадка (9)	верхняя площадка, цикл (9)	промплощадка (21)	жилая зона (39)
П	19 550 \pm 1750	3770 \pm 184	173 \pm 26	70 \pm 10	1,68 \pm 0,4
Фл	32 500 \pm 1940	7570 \pm 1950	369 \pm 49	152 \pm 49	3,02 \pm 0,7
Б(а)А	20 700 \pm 700	2630 \pm 440	100 \pm 32	50 \pm 11	1,03 \pm 0,2
Х	24 320 \pm 3070	3075 \pm 745	284 \pm 55	120 \pm 44	2,6 \pm 0,4
Б(б)ФЛ	46 210 \pm 4570	6240 \pm 1370	339 \pm 60	113 \pm 36	2,8 \pm 0,7
Б(к)Фл	8 340 \pm 1260	3280 \pm 580	106 \pm 11	50 \pm 17	0,98 \pm 0,3
Пл	3 990 \pm 350	1020 \pm 265	40 \pm 5	16 \pm 4,5	0,42 \pm 0,07
Б(а)П	7 860 \pm 600	1480 \pm 325	79 \pm 12	29 \pm 9,4	0,6 \pm 0,12
Б(е)П	6 890 \pm 440	1490 \pm 325	75 \pm 12	28 \pm 8,4	0,69 \pm 0,14
ДБ(а, h)А	5 970 \pm 1400	1230 \pm 205	100 \pm 20	24 \pm 8	0,53 \pm 0,2
ДБ(а, с)А	8 880 \pm 410	1315 \pm 210	77 \pm 14	23 \pm 5,4	0,66 \pm 0,23
Б(g, h, i)Пл	16 380 \pm 1380	2860 \pm 490	136 \pm 24	70 \pm 19,7	1,31 \pm 0,32
ДБ(а, i)П	260 \pm 85	120 \pm 31	7 \pm 0,9	2,4 \pm 0,5	0,04 \pm 0,008
ДБ(а, h)П	245 \pm 50	72 \pm 9	4 \pm 0,6	3 \pm 1,3	0,023 \pm 0,005
К	6 335 \pm 430	1275 \pm 55	65 \pm 11	25 \pm 9,6	0,46 \pm 0,12

Примечание. Здесь и в табл. 5 фон верхней площадки КБ с учетом выбросов при загрузке шихты и выдаче кокса.

При этом подтверждается крайне низкое содержание данного вещества в готовом коксе и минимальный вклад последнего в загрязнение ПАУ внешней среды [2]. В аэрозоле коксового газа, отобранного из открытого стояка, количество Б(а)П составило 8680 ± 2054 мкг/м³. Таким образом, для изучения отобраны типичные по содержанию Б(а)П образцы продуктов коксования каменного угля. Профиль ПАУ в этих продуктах, рассчитанный в отношениях концентрации индивидуальных соединений к концентрации Б(а)П, представлен в табл. 3.

Результаты экспериментально-онкологических исследований [1] свидетельствуют о том, что среди приоритетных ПАУ большинство соединений обладает канцерогенной активностью: к сильным

канцерогенам относятся Б(а)П, ДБ(а, h)А, ДБ(а, i)П, ДБ(а, h)П, средней силы — Б(б)Фл, Б(к)Фл, к слабым — Б(а)А, Х, Б(е)П, ДБ(а, с)А. Как видно, из табл. 3, отношения концентраций индивидуальных соединений к концентрации Б(а)П, определяющие профиль ПАУ, имеют для КС, аэрозоля коксового газа, готового и неготового кокса близкие значения. Это подтверждает относительную стабильность профиля ПАУ (правая графа табл. 3), характерного для процесса коксования каменного угля. Особенности профиля [примерно равная концентрация высококанцерогенных Б(а)П и ДБ(а, h)А, более низкое содержание ДБ(а, i)П и ДБ(а, h)П (0,07 и 0,04 от Б(а)П), концентрация Б(б)Фл в 4,1 раза более высокая, чем Б(а)П] отличают его от профиля

Таблица 5

Профиль ПАУ в неорганизованном выбросе КБ и воздухе ($M \pm m$)

ПАУ	Относительная концентрация ПАУ						
	неорганизованный выброс				воздух		среднее для всех объектов
	от дверей	верхняя площадка	верхняя площадка, цикл	средняя величина	промпло- щадки	жилой зоны	
П	2,5±0,2	2,5±0,1	2,2±0,3	2,4±0,2	2,4±0,3	2,8±0,7	2,5±0,4
Фл	4,1±0,25	5,1±1,3	4,7±0,8	4,6±0,8	5,2±1,7	5±1,2	4,9±1,2
Б(а)А	2,6±0,1	1,8±0,3	1,3±0,4	1,9±0,3	1,7±0,4	1,7±0,3	1,8±0,3
Х	3,1±0,4	2,1±0,5	3,6±0,7	2,9±0,5	4,1±1,5	4,3±0,7	3,8±0,9
Б(б)Фл	5,9±0,6	4,2±0,9	4,3±0,8	4,8±0,8	3,9±1,2	4,7±1,2	4,5±1,1
Б(к)Фл	1,1±0,16	2,2±0,4	1,3±0,1	1,5±0,2	1,7±0,6	1,6±0,5	1,6±0,4
Пл	0,51±0,05	0,7±0,18	0,51±0,06	0,57±0,1	0,55±0,15	0,7±0,1	0,6±0,12
Б(а)П	1	1	1	1	1	1	1
Б(е)П	0,88±0,06	1±0,2	0,95±0,2	0,94±0,15	0,97±0,3	1,15±0,2	1,02±0,2
ДБ (а, h) А	0,76±0,18	0,83±0,14	1,3±0,25	0,96±0,2	0,83±0,3	0,88±0,3	0,89±0,3
ДБ(а, с)А	1,1±0,05	0,9±0,14	0,97±0,18	1±0,1	0,8±0,2	1,1±0,4	0,96±0,2
Б(g, h, i)Пл	2,1±0,2	1,9±0,3	1,7±0,3	1,9±0,3	2,4±0,7	2,2±0,5	2,2±0,5
БД(а, i)П	0,03±0,01	0,08±0,02	0,09±0,01	0,07±0,01	0,08±0,02	0,07±0,01	0,07±0,01
БД(а, h)П	0,03±0,006	0,05±0,006	0,05±0,007	0,04±0,006	0,1±0,04	0,04±0,008	0,06±0,02
К	0,8±0,05	0,86±0,04	0,82±0,14	0,83±0,08	0,86±0,3	0,77±0,2	0,82±0,2
Всего...	26,51±2,3	25,22±4,5	24,79±4,2	25,41±3,7	26,59±7,7	28,01±6,3	26,72±5,85

ПАУ в выбросах других источников, в частности ДВС [5].

Оценка валового выброса Б(а)П на КБ различного типа выявила преимущественный вклад в вал и приземную концентрацию неорганизованных источников [2, 3, 7, 11]. Полученные данные позволили ранжировать источники выбросов Б(а)П коксового цеха, при этом ведущими оказались потери от дверей и планирных люков. Интегральная интерпретация КБ как площадного источника выбросов с концентрацией вредных веществ, рассчитанной на верхней площадке батареи в периоды загрузки, выдачи и циклической остановки, облегчает оценку валового выброса Б(а)П. В связи с этим для изучения ПАУ в неорганизованном выбросе отобраны пробы от дверей и на верхней площадке КБ. Пробы воздуха взяты на территории КХЗ на различном расстоянии от обследованных КБ и в прилегающей жилой зоне в условиях, ограничивающих влияние других факторов. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Судя по концентрациям Б(а)П, обследованные КБ характеризуются средним уровнем выброса.

Увеличение количества проб при усреднении результатов от отдельных источников в значительной степени сближает профиль ПАУ неорганизованного выброса с таковым в воздухе (табл. 5). Поскольку показано, что загрязнение последнего идет за счет неорганизованного выброса КБ [2, 3, 7], т. е. в указанных в табл. 5 объектах ПАУ имеют единый генез, в правой графе представлен общий для них профиль. Сравнение профилей ПАУ в выбросах КХЗ и других типов КБ, а также КБ различного типа [7] с профилем ПАУ, характерным для продуктов коксования (см. табл. 3), свидетельствует об их практическом тождестве. Различие наблюдается лишь в отношении пирена, что, возможно, связано с его меньшей устойчивостью в атмосфере.

Выводы. 1. В исследовании, выполненном на КБ различного типа, показано, что процесс коксования каменного угля сопровождается образованием 4—7-ядерных ПАУ. При этом в продуктах коксования, неорганизованном выбросе и воздухе индивидуальные ПАУ определяются в различных концентрациях, имеющих стабильные взаимные отношения. Таким образом, в процессе коксования каменного угля образуются смеси ПАУ характерного профиля.

2. Установление стабильных отношений между концентрациями ПАУ, образующихся при коксовании, позволило рассчитать их индивидуальные коэффициенты по отношению к Б(а)П как нормируемому соединению, т. е. использовать его не только для качественной, но и для количественной индикации ПАУ.

3. Наличие общего профиля ПАУ в различных объектах коксования и неорганизованном выбросе КБ дает возможность результаты изучения канцерогенного эффекта одного из объектов, выраженные в эквивалентных дозах Б(а)П, распространить на все остальные, т. е. использовать их для характеристики процесса в целом.

4. На основе устойчивого и характерного для коксования профиля ПАУ можно определить по величине корреляции вклад этого промышленного источника в загрязнение канцерогенами атмосферного воздуха. Таким образом, контроль выбросов и расчеты рассеивания могут проводиться по Б(а)П, связанному со всем комплексом ПАУ выявленными закономерностями.

Литература

1. Канцерогенные вещества: Справочник. Материалы МАИР / Под ред. В. С. Турусова. — М., 1987. — С. 275—314.
2. Косой Г. Х., Хесина А. Я., Чирков Н. В. // Бюл. Сиб. отд. АМН СССР. — 1986. — № 4. — С. 113—117.
3. Методические рекомендации по исследованию выбросов канцерогенных углеводородов в атмосферу от коксохимического производства / Янышева Н. Я. и др. — Киев, 1978.
4. Турусов В. С., Косой Г. Х., Парфенов Ю. Д. // Вопр. онкол. — 1987. — № 10. — С. 62—67.
5. Хесина А. Я., Смирнов Г. А., Шабад Л. М. и др. // Гиг. и сан. — 1978. — № 1. — С. 44—48.
6. Хесина А. Я., Хитрово И. А., Геворкян Б. З. // Журн. приклад. спектроскопии. — 1983. — № 6. — С. 928—934.
7. Хесина А. Я., Толчеев Ю. Д., Чиковани Г. Р., Хитрово И. А. // Эксперим. онкол. — 1985. — № 2. — С. 26—28.
8. Шабад Л. М. // Гиг. и сан. — 1978. — № 2. — С. 121—122.
9. Шабад Л. М. // Эволюция концепций бластомогенеза. — М., 1979. — С. 96—138.
10. Янышева Н. Я. // Калюжный Д. Н., Костовецкий Я. И., Янышева Н. Я. Санитарная охрана атмосферного воздуха и водоемов от выбросов и отходов предприятий черной металлургии. — М., 1968. — С. 137—203.
11. Eisenhut W., Langer E. // Erdöl Kohle Erdgas-Petrochemie. — 1981. — Bd 34, N 9. — S. 412—414.
12. Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. — Lyon, 1982. — Vol. 1, Suppl. 4. — P. 14—15.
13. Grimmer G., Misfeld J. // Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / Ed. G. Grimmer. — Boca Raton, 1983. — P. 1—26.

Поступила 06.03.89