



Разработка и совершенствование методических приемов мониторинга потенциально опасного высокотоксичного акрилонитрила в атмосферном и выдыхаемом воздухе

**Заведующий лабораторией методов газовой хроматографии,
доктор биологических наук
Нурисламова Татьяна Валентиновна**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
МЕДИКО-ПРОФИЛАКТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ УПРАВЛЕНИЯ РИСКОВ ЗДОРОВЬЯ
НАСЕЛЕНИЯ»**

Введение

- **Химический комплекс** является сегментом российской промышленности, от состояния и развития которого зависит уровень национальной конкурентоспособности и темпы роста экономики.
- **Химический комплекс** является одним из крупнейших загрязнителей окружающей среды.
- Каждый год в атмосферный воздух попадает свыше тысячи тонн промышленной пыли и вредных газообразных веществ, среди которых важное место занимает акриловая кислота и её производные, в частности **органический цианид— акрилонитрил**.



Выбросы предприятий химической промышленности г. Перми в 2014 г.

Вещества **I** и **II** класса опасности:

акролеин;

фенол;

фтористые соединения;

формальдегид;

акрилонитрил;

бензол;

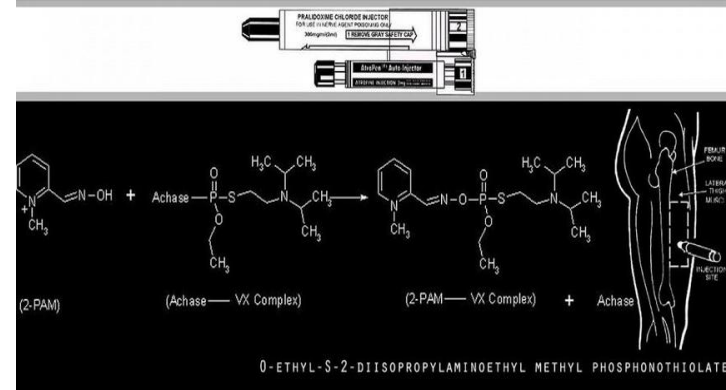
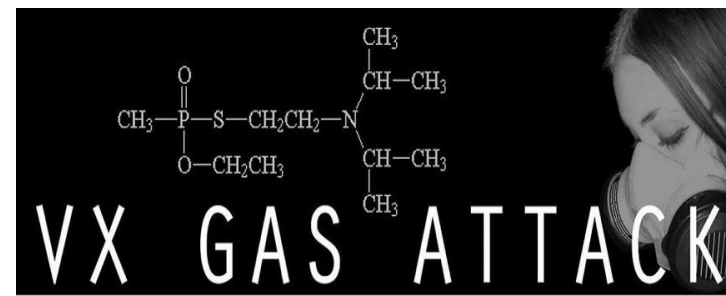
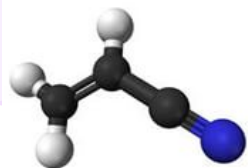
хлоранилин;

стирол;

бенз(а)пирен;

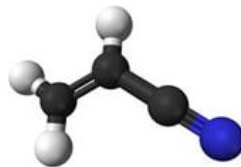
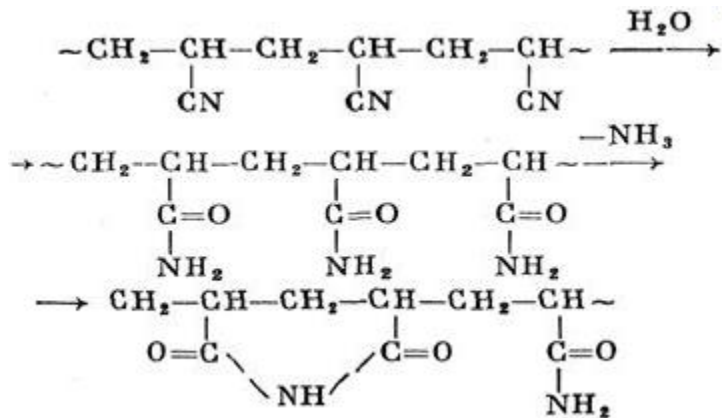
хлорэтилен;

хлороформ.

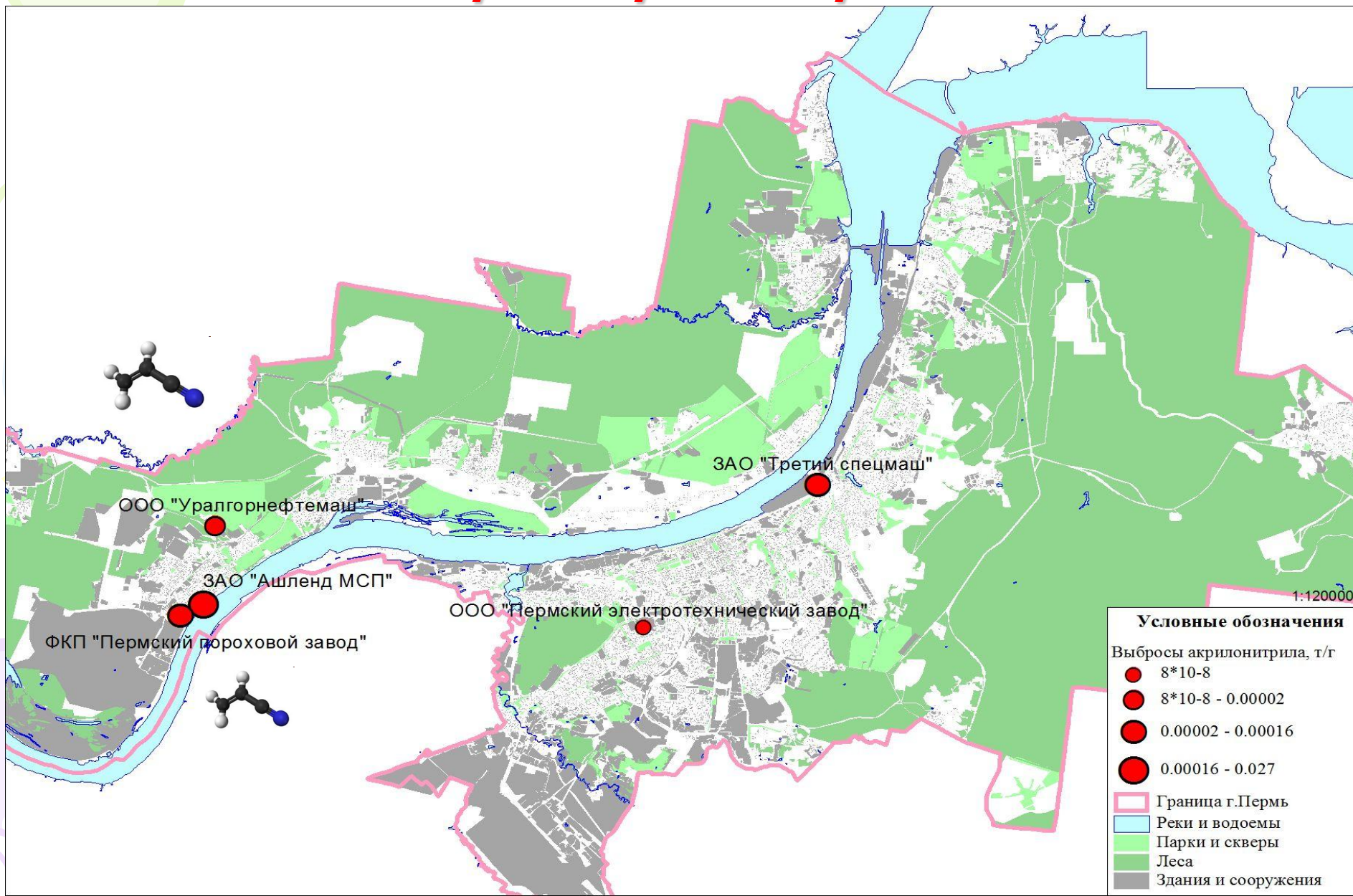


Физические и токсикологические свойства органического цианида -АКРИЛОНИТРИЛА

- Акрилонитрил - нитрил акриловой кислоты, винилцианид. Бесцветная летучая жидкость со своеобразным запахом.
 - Применяется для производства дивинилнитрильных каучуков, органических стекол с повышенной абразиво- и теплостойкостью, синтетических волокон - нитрона; для синтеза красителей и в качестве пестицида.
 - **Акрилонитрил является высокотоксичным соединением 2 класс опасности.**
 - Согласно классификации Международного агентства по изучению рака акрилонитрил канцероген группы 2А.
- При воздействии акрилонитрила наблюдается развитие опухолей центральной нервной системы.**



Источники загрязнения атмосферного воздуха г. Перми акрилонитрилом



Условные обозначения

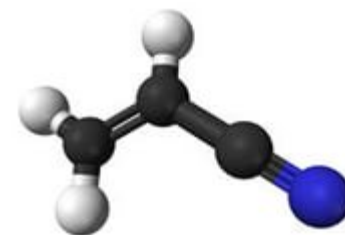
Выбросы акрилонитрила, т/г

- 8*10-8
- 8*10-8 - 0.00002
- 0.00002 - 0.00016
- 0.00016 - 0.027

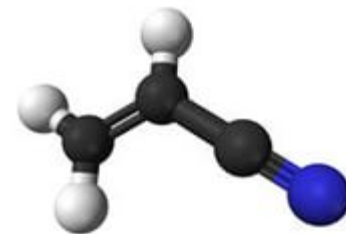
- Граница г.Пермь
- Реки и водоемы
- Парки и скверы
- Леса
- Здания и сооружения

Долевой вклад предприятий в загрязнение атмосферного воздуха г.Перми акрилонитрилом

Предприятие	Доля, %
ЗАО «Ашленд МСП» (Кировский район)	98,96
Пермский пороховой завод (Кировский район)	0,59
Уралгорнефтемаш (Кировский район)	0,074
ОАО Мотовилихинские заводы (Третий спецмаш)	0,37
ООО «Промышленно-производственная группа «ИОЛЛА»	0,0003



Цель работы

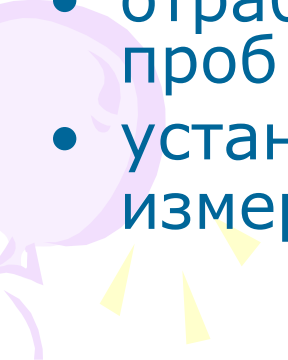


- Вышеизложенное определило **актуальность** настоящих исследований и позволило сформулировать **цель работы** – разработка высокочувствительных и селективных методов определения акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации и выдыхаемом воздухе в качестве неинвазивного диагностического теста.



Разработка методических приемов

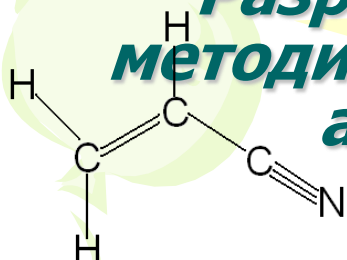
Разработка методов определения акрилонитрила в атмосферном и выдыхаемом воздухе базировалась **на следующих принципах:**

- изучении физико-химических свойств;
 - установлении хроматографического поведения вещества в условиях анализа (по критериям разделения), использовании ТИД;
 - выборе оптимальных условий пробоподготовки (сорбция) и количественного определения;
 - изучении полноты извлечения способом «введено-найдено» на стандартных растворах;
 - отработки эффективных приемов и методов отбора проб атмосферного воздуха;
 - установлении метрологических характеристик измерительного процесса.
- 

Разработка высокочувствительной и селективной методики определения токсичного акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации

- **$RfC=0,002$ мг/м³, ПДК=0,03 мг/м³**

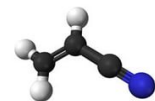
- Количественная характеристика экспозиции включает определение концентраций химических соединений, воздействующих на человека в течение всего периода, включая низкие концентрации при хроническом ежедневном поступлении на уровне референтных.
 - Развитие этих задач предъявляет новые и более жесткие требования к инструментальным методам анализа объектов среды обитания для получения достоверной информации об экспозиции населения и оценки степени загрязнения воздуха.
 - К основным требованиям следует отнести повышение чувствительности методов определения химических соединений в атмосферном воздухе до уровня референтных концентраций (RfC), используемых при оценке риска здоровью населения.
-
- **Р 2.1.10.1920-04 Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду.**



Разработка высокочувствительной и селективной методики определения токсичного акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации

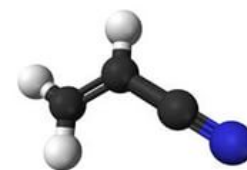
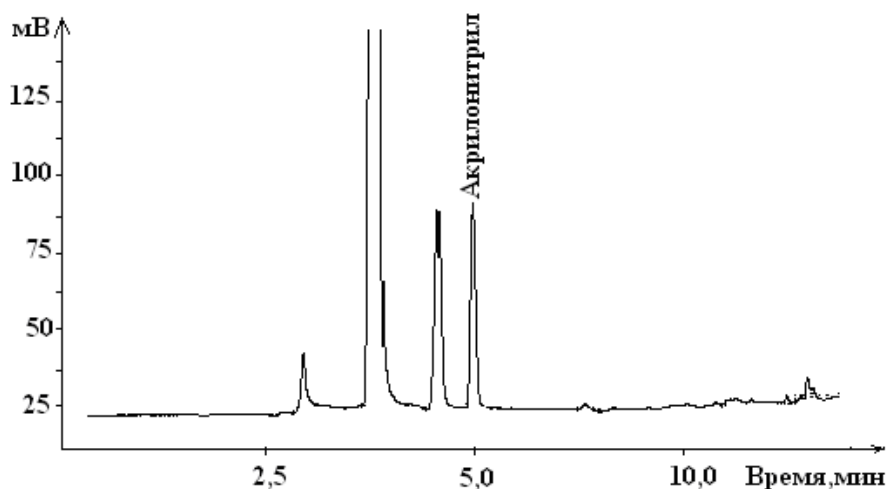
• **RfC=0,002 мг/м3**

- В процессе исследований был выбран и обоснован метод анализа акрилонитрила-капиллярная газовая хроматография.
- Изучены условия разделения стандартных смесей акрилонитрила с другими углеводородами на капиллярных колонках с различными характеристиками неподвижных жидких фаз – DB-624-30m*0,32mm*1,80 μm, HP-FFAP-50m*0,32mm*0,5μm, GasPro-25m*0,32mm*0,5μm и PoraPlot Q -25m*0,53mm*0,5μm.
- Полнота разделения достигнута на капиллярной колонке DB-624-30m*0,32mm*1,80 μm.
- Оптимальную температуру газохроматографического анализа определяли путем подбора, ориентируясь на температуру кипения и летучесть исследуемого соединения и свойства сорбента капиллярной колонки.



Хроматограмма стандартного раствора акрилонитрила с другими углеводородами при оптимально отработанных параметрах газохроматографического анализа

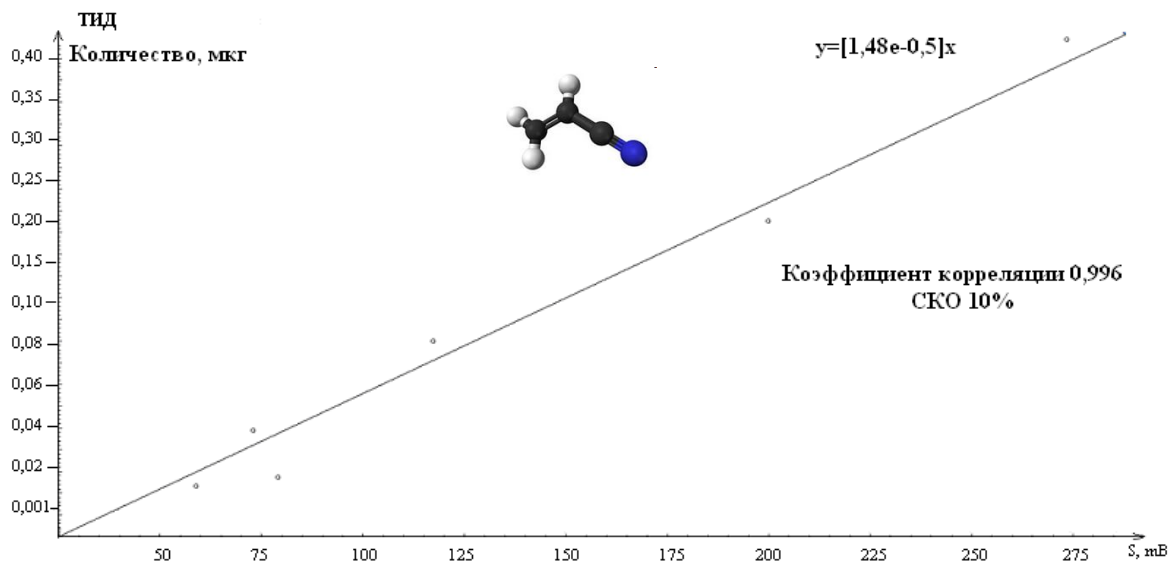
Режим	Температура, °C		Расход газа-носителя, мл/мин	Деление потока азот:воздух
	колонка	Скорость нагрева, °C/мин		
1	50–200	10	20	1:14
2	70–160–180	15	30	1:20
3	70–160–200	25	30	1:0



Хроматограмма стандартного раствора акрилонитрила $C=0,03$ мг/м³

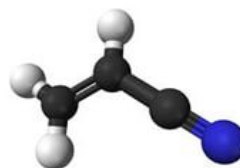
Градуировочная характеристика

- Для количественного определения акрилонитрила в атмосферном воздухе использовали метод абсолютной градуировки.
- На каждом из 5 уровней концентраций акрилонитрила в диапазоне 0,002–1,0 мг/м³ проводили по пять измерений.
- Градуировочный график линейен с коэффициентом корреляции 0,996, стандартное квадратическое отклонение (СКО) 10%.



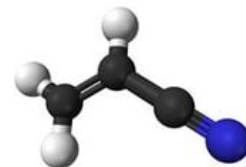
Градуировочная характеристика определения акрилонитрила в атмосферном воздухе

диапазон концентраций 0,002–1,0 мг/м³



ПРОБООТБОР

- важнейшая часть аналитической процедуры определения токсичных соединений в атмосферном воздухе.

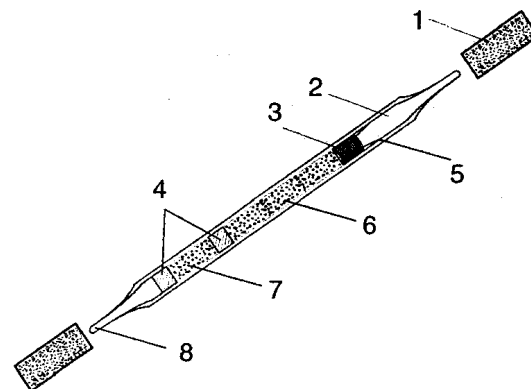


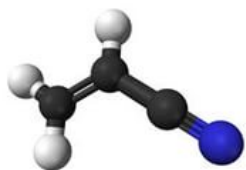
главными моментами пробоотбора являются:

- накопление в ловушке-концентраторе достаточного для аналитического определения количества определяемого соединения;
- получение представительной пробы.

Ловушка-концентратор для сорбции акрилонитрила из атмосферного воздуха

Сорбент Tenax TA

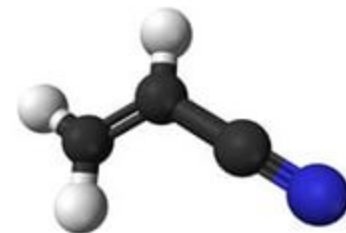
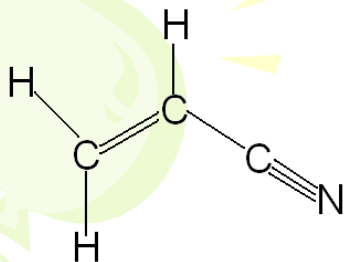




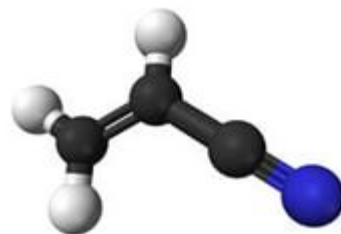
Средние значения степени десорбции акрилонитрила

установлены с применением ряда сорбентов, рекомендованных
Национальным стандартом ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007

Сорбент,	Введено, мг	Найдено, мг	Степень десорбции, %
1. Молекулярное СИТО	0,0015±0,00011	0,00135±0,00011	90,0
2. Chromosorb 106	0,0015±0,000125	0,00128±0,00009	85,0
3. Sherocarb TM	0,0015±0,000115	0,00142±0,000117	95,0
4. Carboxen 1000/Carboxen 1000	0,0015±0,000117	0,00143±0,00012	95,6
5. Porapak N	0,0015±0,000123	0,00144±0,000126	96,0
6. Tenax TA	0,0015±0,000127	0,00145±0,00013	97,0



- Высокая чувствительность определения акрилонитрила на уровне референтной концентрации **RfC=0,002 мг/м3**, при погрешности метода 25% достигнута путем сорбции изучаемого соединения из атмосферного воздуха на сорбент **Tenax TA** в сочетании с оптимальными условиями пробоподготовки, термодесорбции и применением капиллярной газовой хроматографии.
- Степень термодесорбции акрилонитрила при оптимальных параметрах составила **97,0%.**



Метрологическая аттестация методики выполнена в соответствии с Государственным стандартом Российской Федерации ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»

Метрологические показатели качества методики точность, прецизионность (повторяемость, воспроизводимость), правильность

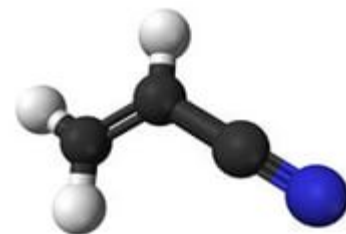
Показатель точности, $\pm \delta, \%$	Показатель повторяемости, $\sigma r, \%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma R, \%$	Показатель правильности, %
24,85	1,89	2,79	6,86

Методика выполнения измерений МУК 4.1.3038-12 «Определение массовых концентраций акрилонитрила в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии»:

- **метрологически аттестована** Центром метрологии и сертификации «Сертимет» Учреждения Российской академии наук Уральского отделения РАН,
- **занесена в Федеральный реестр ФР.1.31.20011.09886,**
- **утверждена** Руководителем Федеральной службы **Главным государственным санитарным врачом РФ.**

Разработка высокочувствительной и селективной методики определения токсичного акрилонитрила в **выдыхаемом воздухе**

- Высокочувствительная и селективная методика определения акрилонитрила в выдыхаемом воздухе является **неинвазивным диагностическим тестом** и может быть использована для обследования населения при воздействии акрилонитрила



Разработка высокочувствительной и селективной методики определения токсичного акрилонитрила **в выдыхаемом воздухе**

Особенности метода отбора проб выдыхаемого воздуха:

- накопление пробы выдоха в пластиковый пакет,
- нагрев в течение 30 минут при температуре 50-60⁰С,
- концентрирование паровоздушной смеси на сорбционные трубки (сорбент- Tenax TA) с помощью аспиратора,
- термодесорбция,
- газохроматографический анализ

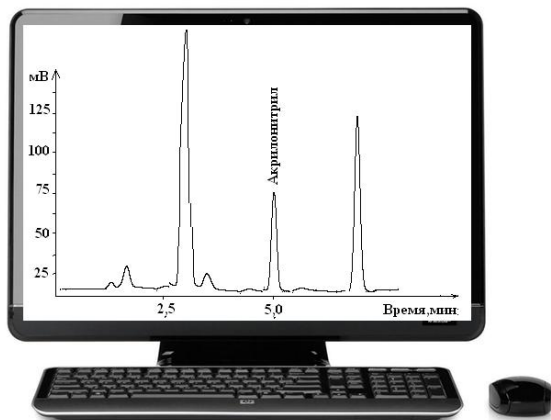


Схема отбора и анализ проб выдыхаемого воздуха

Разработка высокочувствительной и селективной методики определения токсичного акрилонитрила в выдыхаемом воздухе

Полнота десорбции акрилонитрила, установленная с применением ряда сорбентов, рекомендованных **Национальным стандартом ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007**

Сорбент	Введено, мкг	Найдено, мкг	Степень десорбции, %
1. Молекулярное сито	0,0024	0,00218	91,0
2. Chromosorb 106	0,0024	0,00209	87,0
3. Sherocarb TM	0,0024	0,00227	94,5
4. Carboxen/Carbosieve S-III/Carboxen	0,0024	0,00232	96,6
5. Porapak N	0,0024	0,00233	97,2
6. Tenax TA	0,0024	0,00234	98,0



Хроматограмма пробы выдыхаемого воздуха, содержащей **акрилонитрил** при оптимальном сочетании аналитических параметров

**Федеральная служба по интеллектуальной
собственности (Роспатент)**

Патент №2473905 Россия

Способ определения
количественного
содержания
акрилонитрила в
выдыхаемом воздухе
методом газовой
хроматографии
(RU 2473905):

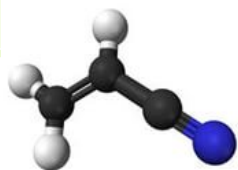


Апробация комплекса разработанных методик для задач социально-гигиенического и медико-биологического мониторинга



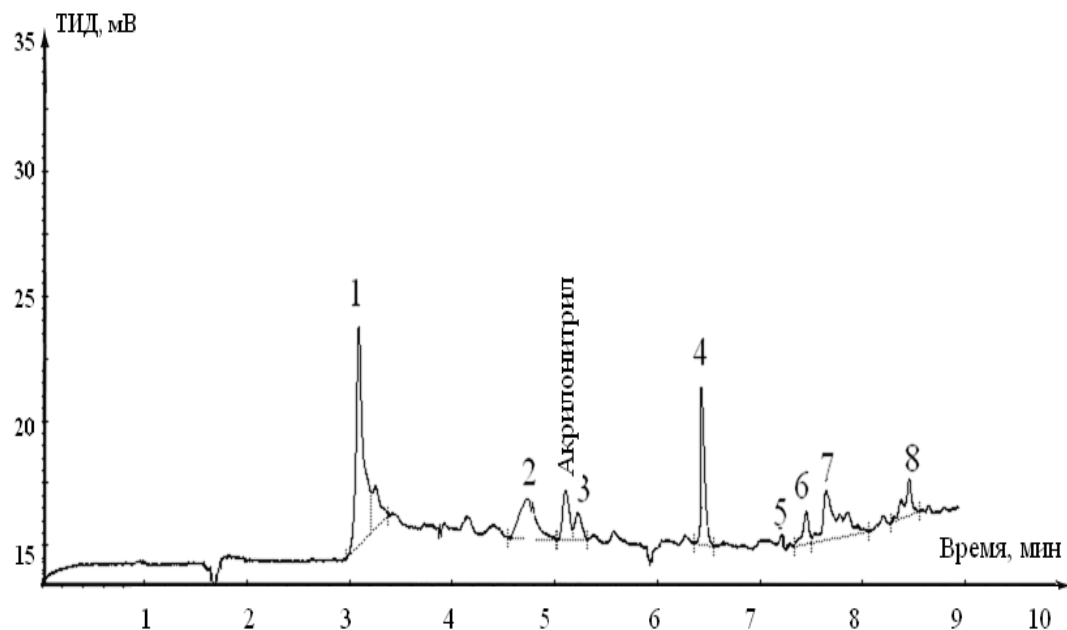
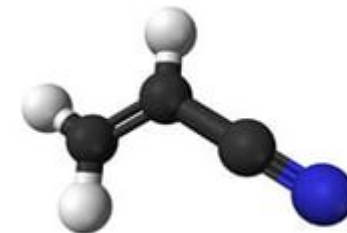
- Разработанный комплекс методик был апробирован для оценки уровня экспозиции акрилонитрила на примере санитарно-гигиенической ситуации в зоне размещения предприятия химической промышленности г. Перми.
- В процессе исследований выполнено определение акрилонитрила в атмосферном и выдыхаемом воздухе у детей, проживающих в зоне действующего предприятия.
- Для сравнительной оценки уровней акрилонитрила в выдыхаемом воздухе обследуемой группы детей (n=25) использовали содержание токсиканта контрольной группы (n=25), проживающей вне зоны антропогенного воздействия.

Апробация и внедрение методики определения акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации



- В период наблюдений в атмосферном воздухе исследуемого предприятия обнаружен акрилонитрил в концентрациях, превышающих референтную **(R_{fc}) в 1,2 раза.**
- По результатам исследований качества атмосферного воздуха в санитарно-защитной зоне промышленного предприятия акрилонитрил зарегистрирован в **100% проанализированных проб в диапазоне концентраций 0,002-0,024 мг/м³.**
- Контроль качества атмосферного воздуха населенных мест выполнен в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01-86 «ОХРАНА ПРИРОДЫ. АТМОСФЕРА. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов».

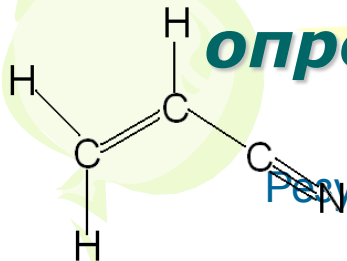
Апробация и внедрение методики определения акрилонитрила в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации



Хроматограмма пробы атмосферного воздуха, содержащей акрилонитрил (**САН=0,0024 мг/м³**), отобранной в санитарно-защитной зоне предприятия химической промышленности г. Перми.

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 – неидентифицированные пики, соответствующие специфике предприятия и не представляющие интереса для поставленной цели.

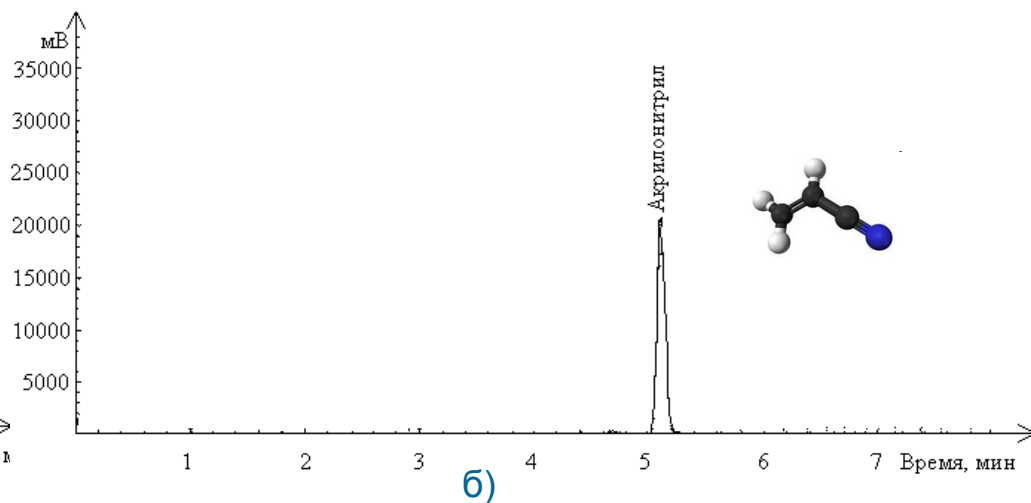
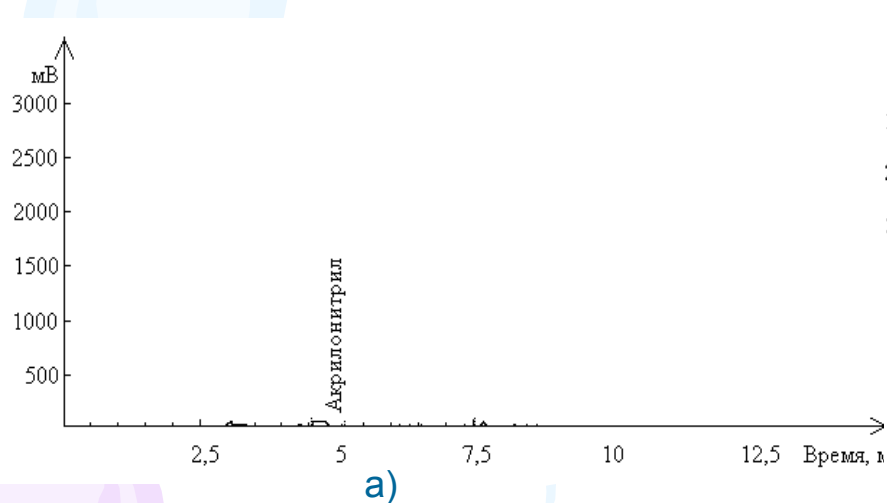
Апробация и внедрение методики определения акрилонитрила в выдыхаемом воздухе



Результаты химического анализа образцов выдыхаемого воздуха на содержание акрилонитрила **обследуемой** и контрольной группы детей ($p < 0,01$)

Контрольная группа детей ($n=25$)	Среднегрупповая концентрация ($M \pm m$) мкг/см ³
	0,00016 $\pm$ 0,00009

Обследуемая группа детей ($n=25$)	Среднегрупповая концентрация ($M \pm m$) мкг/см ³
	0,0011 $\pm$ 0,0005

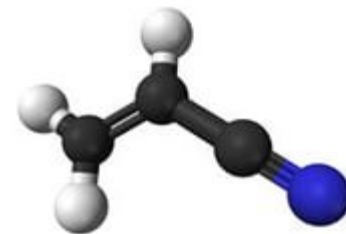


Хроматограммы проб выдыхаемого воздуха:

(а) пациент контрольной группы **САН=0,00016 мкг/см³**

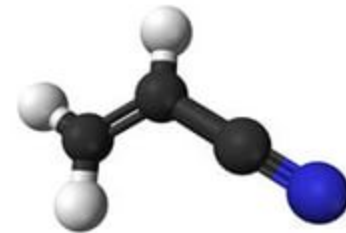
(б) пациента, проживающего в зоне экспозиции **САН=0,0046 мкг/см³**

ВЫВОДЫ

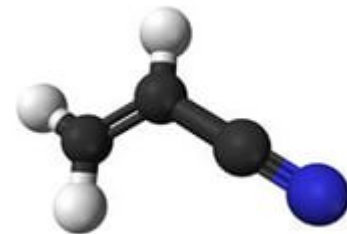


- Предлагаемый комплекс методик вносит практический вклад в решение проблемы методического обеспечения социально-гигиенического и медико-биологического мониторинга содержания **высокотоксичного акрилонитрила** в атмосферном воздухе и биологических средах (выдыхаемый воздух) и может быть использован:
 - в рамках социально-гигиенического мониторинга,
 - практике санитарно-гигиенических исследований и экспертиз,
 - в научных исследованиях при выполнении работ по оценке риска,
 - для доказательства неблагоприятного воздействия химических факторов окружающей среды и оценки закономерностей формирования нарушений здоровья.

ВЫВОДЫ



- Разработанный газохроматографический метод определения следовых количеств **акрилонитрила в выдыхаемом воздухе** является актуальным и перспективным подходом для развития новых неинвазивных диагностических методов исследования.
- Методика позволяет адекватно диагностировать акрилонитрил **в выдыхаемом воздухе детей**, что является **доказательным звеном** воздействия химических факторов окружающей среды на здоровье.
- Методика может быть введена в практику медицины труда в качестве диагностического теста при скрининговых обследованиях здоровья работающих в условиях воздействия химических факторов производственной среды.



БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!

