



Шаяхметов С.Ф., Меринов А.В., Лисецкая Л.Г., Мещаклова Н.М., Рукавишников В.С.

Уровни внешней экспозиции и содержание фторидов в моче работников при электролизе алюминия

ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований», 665827, Ангарск, Россия

Введение. В условиях широкомасштабной модернизации и интенсификации производства алюминия становится актуальной оценка реальных фтористых нагрузок и основных факторов, определяющих профессиональное воздействие фторидов на работников для анализа риска для здоровья.

Материалы и методы. Выполнены мониторинговые исследования содержания гидрофторида и аэрозолей фтористых солей в воздухе электролизных цехов при традиционной и модернизированной технологиях получения алюминия, а также фтора в моче у 108 работников основных профессий и 35 человек контрольной группы. Определение концентрации фторидов проводили фотометрическим, а фтора в моче — ионометрическим методами.

Результаты. Суммарные концентрации фтористых соединений в воздухе модернизированных цехов были в 1,4–2,1 раза ниже значений в традиционных цехах. Содержание фтора в моче у работников данных цехов составляло от 0,8 до 4,7 мг/л, превышая в 1,1–6,7 раза уровень контрольной группы и в 1,1–2,3 раза предельное значение биологического индекса экспозиции. Наибольшие внешние и внутренние нагрузки фторидов и связанный с ним риск для здоровья обнаружены у работников, занятых обслуживанием электролизёров и анодов. Выявлена более тесная заметная ($r = 0,644$) корреляционная связь между содержанием фтора в моче и уровнями газообразного гидрофторида в воздухе, свидетельствующая о его преобладающем воздействии на работников по сравнению с другими детерминантами (суммарная концентрация фторидов, стаж, возраст).

Заключение. Результаты проведённых исследований свидетельствуют о высокой дополнительной информативной ценности и надёжности биомониторинга содержания фтора в моче, который в сочетании с анализом загрязнённости воздуха фторидами даёт полную объективную оценку риска воздействия на работников. Наличие высоких уровней гидрофторида в воздушной среде электролизных цехов формирует более высокий профессиональный риск нарушения здоровья работников.

Ключевые слова: гидрофторид; фтористые соли; воздух рабочей зоны; моча; производство алюминия

Для цитирования: Шаяхметов С.Ф., Меринов А.В., Лисецкая Л.Г., Мещаклова Н.М., Рукавишников В.С. Уровни внешней экспозиции и содержание фторидов в моче работников при электролизе алюминия. *Гигиена и санитария*. 2021; 100(12): 1391–1396. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-12-1391-1396>

Для корреспонденции: Шаяхметов Салим Файзыевич, доктор мед. наук, профессор, вед. науч. сотр. Восточно-Сибирского института медико-экологических исследований, 665827, Ангарск. E-mail: salimf53@mail.ru

Участие авторов: Шаяхметов С.Ф. — концепция и дизайн исследования, написание текста; Меринов А.В. — сбор материала и обработка данных, статистическая обработка; Лисецкая Л.Г. — сбор материала и обработка данных; Мещаклова Н.М. — сбор данных литературы; Рукавишников В.С. — редактирование. Все авторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Работа выполнена в рамках средств, выделяемых для выполнения государственного задания ФГБНУ ВСИМЭИ.

Поступила: 02.08.2021 / Принята к печати: 25.11.2021 / Опубликована: 30.12.2021

Salim F. Shayakhmetov, Alexey V. Merinov, Lyudmila G. Lisetskaya, Nina M. Meschakova, Victor S. Rukavishnikov

External exposure levels and fluoride content in the urine of workers at aluminium electrolysis

East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research, Angarsk, 665827, Russian Federation

Introduction. In the context of large-scale modernization and intensification of aluminium production, it becomes relevant to assess the actual fluoride loads and the main factors that determine the occupational exposure of workers to fluorides for health risk analysis.

Materials and methods. Monitoring studies of the content of hydrofluoride and aerosols of fluoride salts in the air of electrolysis shops were carried out with traditional and modernized technologies for producing aluminium and fluorine in urine in 108 workers of the primary professions and 35 people in the control group. Determination of the concentration of fluorides was carried out by photometric methods, and fluorine in urine — by ionometric methods.

Results. The total concentration of fluoride compounds in the air of the modernized shops was 1.4–2.1 times lower than the values in traditional shops. The fluoride content in the urine of workers in these workshops ranged from 0.8 to 4.7 mg/L, 1.1–6.7 times higher than the level of the control group and 1.1–2.3 times the limit value of the biological exposure index. The highest external and internal fluoride loads and associated health risks are found in workers who maintain electrolyzers and anodes. A closer, noticeable ($r = 0.644$) correlation was found between the content of fluoride in urine and the levels of gaseous hydrofluoride in the air, indicating its predominant effect on workers compared to other determinants (total concentration of fluorides, seniority and age).

Conclusion. The studies' results indicate a high additional informative value and reliability of biomonitoring of fluoride in urine, which, combined with analysis of air pollution with fluorides, provides a completely objective assessment of the risk of exposure to workers. The presence of high levels of hydrofluoride in the air of electrolysis shops creates a high occupational health risk for workers.

Keywords: hydrofluoride; fluoride salts; working area air; urine; aluminium production

For citation: Shayakhmetov S.F., Merinov A.V., Lisetskaya L.G., Meschakova N.M., Rukavishnikov V.S. External exposure levels and fluoride content in the urine of workers at aluminium electrolysis. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2021; 100(12): 1391–1396. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-12-1391-1396> (In Russ.)

For correspondence: Salim F. Shaykhmetov, MD, PhD, DSci., professor, leading researcher of the Laboratory of analytical ecotoxicology and biomonitoring of the East-Siberian institute of Medical and Ecological Research, Angarsk, 665827, Russian Federation. E-mail: salimf53@mail.ru

Information about authors:Shayakhmetov S.F., <https://orcid.org/0000-0001-8740-3133>Lisetskaya L.G., <https://orcid.org/0000-0002-0876-2304>Rukavishnikov V.S., <https://orcid.org/0000-0003-2536-1550>

Merinov A.V.,

<https://orcid.org/0000-0001-7848-6432>

Meshchakova N.M.,

<https://orcid.org/0000-0002-9772-0199>

Contribution: *Shayakhmetov S.F.* — the concept and design of the study, writing a text; *Merinov A.V.* — collection and processing of material, statistical processing; *Lisetskaya L.G.* — collection and processing of material; *Meshchakova N.M.* — a collection of literature data; *Rukavishnikov V.S.* — editing the article. *All authors* are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement. Financing of the work was carried out at the expense of funds allocated for the state assignment of the East-Siberian Institute of Medical and Ecological Research.

Received: August 2, 2021 / Accepted: November 25, 2021 / Published: December 30, 2021

Введение

Металлургические предприятия по производству первичного алюминия занимают лидирующие позиции в мировой экономике в связи с широким использованием его в различных отраслях промышленности. В России производство алюминия осуществляется на крупных алюминиевых заводах компании RUSAL, большая часть которых расположена на территории Сибири. Сегодня особое внимание уделяется реконструкции и технической модернизации алюминиевых заводов на основе внедрения новой техники и технологии [1]. Эти заводы наряду с используемой традиционной технологией Содерберга с самообжигающимися анодами оснащаются новыми высокопроизводительными электролизёрами с предварительно обожжёнными анодами с автоматической подачей сырья и компьютеризованного управления.

Использование расплавленного криолита (Na_3AlF_6), глинозёма (Al_2O_3) и разных солевых добавок (NaF , CaF_2 , AlF_3 и др.) для получения алюминия является основным источником выбросов в производственную среду вредных фтористых соединений — газообразного фтористого водорода и аэрозолей солей фтористоводородной кислоты. Длительное воздействие фторидов может создавать угрозу для здоровья работников, вызывая острые раздражающие эффекты, заболевания сердечно-сосудистой, нервной и эндокринной систем, формирование профессиональных патологий органов дыхания и костно-мышечной системы, накопление фтора в костях и тканях организма [2–7]. Экскреция поглощённого и задержанного в организме фтора происходит преимущественно (до 80%) через почки с мочой. Поэтому многие исследователи считают, что определение уровня содержания фтора в моче работников может быть использовано в качестве экспозиционного теста для оценки риска для здоровья [8–12]. Американской ассоциацией государственных промышленных гигиенистов (ACGIH) были установлены предельные значения биологического индекса экспозиции (BEI) по содержанию фтора в моче перед началом рабочей смены (2 мг/л) и после смены (3 мг/л) (ACGIH, 2020) [13].

На сегодняшний день степень химической безопасности работы на производстве определяется на основании измерения концентраций вредного вещества в воздухе рабочей зоны и сопоставления с нормативными значениями. Однако данные о загрязнении рабочей среды, даже при индивидуальном отборе проб, могут значительно занижать или переоценивать фактически поглощённую внутреннюю дозу химического вещества у работников. Напротив, использование биомониторинга для оценки воздействия токсических веществ имеет ряд преимуществ, поскольку может указывать на истинный уровень воздействия, индивидуальную экспозиционную нагрузку, многократное воздействие, недавнее и прошлое воздействие, а также экскрецию из организма [14–17]. Вместе с тем, несмотря на указанные достоинства, метод оценки содержания фторида в моче используется на практике крайне редко, в основном при установлении у работников диагноза профессионального за-

болевания. Более того, среди имеющихся в отечественной и зарубежной литературе различных разрозненных публикаций отсутствуют сведения, касающиеся сравнительной гигиенической оценки уровней содержания фторидов в воздухе и в моче у рабочих основных профессий при традиционной и модернизированной технологиях получения алюминия. В условиях проводимой модернизации и интенсификации производства алюминия становится важным выполнение мониторинговых исследований по определению реальных фтористых нагрузок и основных факторов, влияющих на профессиональное воздействие фторидов для оценки риска для здоровья работников.

Цель работы — сравнительная гигиеническая оценка уровней внешней и внутренней экспозиции фтористыми соединениями у работников электролизных цехов при традиционной и модернизированной технологиях производства алюминия.

Материалы и методы

Исследования проводили в электролизных цехах на крупнейшем алюминиевом заводе в Восточной Сибири, использующем электролизёры малой мощности (75–85 кА) с традиционной технологией самообжигающихся анодов (ТТСА), и новые сверхмощные электролизёры (300 кА и более) с модернизированной технологией предварительно обожжённых анодов (МТОА). Процесс плавки алюминия в цехах происходит при температуре около 960 °С. Удаление отходящих газов от электролизёров старого типа осуществляется с помощью верхней системы сборов газов. Новые электролизёры оборудованы укрытиями, местной вытяжной вентиляцией и установками автоматической подачи глинозёма и фторсолей в ванну расплавленного криолита.

В цехах с ТТСА основными рабочими профессиями являются электролизники, анодчики и машинисты кранов. Электролизники выполняют операции по пробивке вручную поверхности электролита, добавлению глинозёма и фторсолей, подтягиванию осадка. Анодчики осуществляют загрузку анодной массы, перестановку штырей, перетяжку анодных рам, замену анодов. Машинисты штырьевых кранов выполняют грузоподъёмные операции и транспортировку грузов. В цехах с МТОА применяется бригадный метод механизированного процесса обслуживания новых мощных высокопроизводительных электролизёров. Здесь работают операторы по обслуживанию электролизных ванн (операторы-электролизники), операторы по перетяжке анодных рам (операторы-рамщики) и операторы грузоподъёмных механизмов (операторы-крановщики), выполняющие аналогичные технологические операции, как в цехах с ТТСА. Стандартный рабочий день для персонала электролизных цехов — 12 ч в смену. Рабочие для защиты от воздействия пылегазовых аэрозолей используют респираторы.

Гигиеническую оценку содержания фтористого водорода и аэрозолей фтористых солей в производстве алюминия проводили по данным измерений санитарно-промышленной лаборатории предприятия и собственных исследований за пятилетний период. Отбор проб и последующие лабора-

Таблица 1 / Table 1

Среднесменные концентрации фтористых соединений в воздухе рабочей зоны основных профессий электролизных цехов при использовании ТТСА и МТОА ($M \pm SD$, Min–Max, мг/м³)**Average shift concentrations of fluoride compounds in the air of the working area of the main occupations of electrolysis shops when using TTSA and MTBA ($M \pm SD$, Min–Max), mg/m³)**

Technology type	Профессия Profession	Гидрофторид (ПДКсс = 0.1) Hydrofluoride (MPCsa = 0.1)	Фтористые соли (ПДКсс = 0.5) Fluorine salts (MPCsa = 0.5)	Сумма концентраций фторидов Sum of fluoride concentrations
ТТСА TTSA	Электролизник / Electrolyzer	0.22 ± 0.06 (0.15–0.28)	0.68 ± 0.26 (0.40–1.11)	0.90 ± 0.23** (0.65–1.26)
	Анодчик / Anode operator	0.16 ± 0.06• (0.10–0.26)	0.35 ± 0.25 (0.12–0.63)	0.51 ± 0.30 (0.23–0.89)
	Машинист крана / Crane manipulator	0.19 ± 0.03 (0.14–0.21)	0.39 ± 0.06* (0.33–0.48)	0.58 ± 0.04+•** (0.53–0.62)
МТОА MTBA	Оператор электролизник-рамщик Electrolyzer-baked anode operator	0.30 ± 0.05*• (0.23–0.37)	0.36 ± 0.18* (0.19–0.64)	0.66 ± 0.19* (0.48–0.95)
	Оператор-крановщик / Crane operator	0.17 ± 0.03* (0.15–0.21)	0.11 ± 0.04*• (0.07–0.15)	0.28 ± 0.02+• (0.25–0.30)

Примечание. •, *, ♦, +, ▲, ** – различия сравниваемых показателей, обозначенных одинаковыми символами, статистически значимы при $p < 0,05$.

Note. •, ♦, +, ▲, ** – differences between the compared indices, denoted by the same symbols, are statistically significant at $p < 0.05$.

торные анализы были выполнены в соответствии с методическими указаниями^{1,2}. Пробы воздуха отбирали с помощью портативного пробоотборника на рабочих местах основных профессий в течение всей рабочей смены. Определение концентраций фтористых соединений выполняли фотометрическим методом. По результатам анализа проб рассчитывали средневзвешенные по времени величины концентрации фторидов, которые сравнивали с предельно допустимыми среднесменными концентрациями гидрофторида (0,1 мг/м³) и солей фтористоводородной кислоты (0,5 мг/м³)³.

В состав группы биомониторинговых исследований входили 108 работников основных профессий цехов, использующих традиционную и модернизированную технологии получения алюминия (средний возраст 37,9–38,2 года и средний стаж 8,4–9,5 года). Контрольную группу составили 35 человек, не работающих на этом заводе и не имеющих контакта с фторидами. Лица, включённые в исследование, получили информацию о целях обследования и подписали информированное согласие, выданное в соответствии с Хельсинкской декларацией Всемирной медицинской ассоциации (2000 г.).

Для более точной оценки хронического воздействия фторидов на работников взятие проб мочи проводили в пропиленовые контейнеры перед началом следующей рабочей смены. Концентрацию фторид-иона в моче определяли ионометрическим методом по соответствующей методике⁴ с использованием иономера «Мультистест» ИПЛ-211 (Россия). Результаты измерений фтора в моче сравнивали со средним уровнем контрольной группы (0,7 мг/л) и с предельным значением BEI ACGIH фтора в моче перед началом рабочей смены, который составляет 2 мг/л [13].

Статистическую обработку полученных результатов осуществляли с помощью программы Microsoft Excel и Statistica 6.1. Проверку нормальности распределения количественных показателей выполняли с использованием критерия Шапиро–Уилка. Межгрупповые сравнения

количественных показателей осуществляли с использованием непараметрического критерия Манна–Уитни с поправкой Бонферрони и без неё, коэффициент корреляции Спирмена – для проверки связи между переменными.

Результаты

Исследования показали, что среди технологических процессов производства первичного алюминия наиболее сложным и неблагоприятным для здоровья работников является процесс электролитического разложения глинозёма (Al_2O_3), растворённого в расплавленном криолите (Na_3AlF_6) с различными соевыми добавками (NaF , CaF_2 , AlF_3) при высокой температуре (950–965 °C) и силе постоянного тока от 75 до 350 кА. Мониторинг загрязнения воздуха электролизных цехов выявил наличие высоких уровней воздействия на работников фтористых соединений (табл. 1). Среднесменные концентрации гидрофторида в воздухе рабочей зоны электролизников, анодчиков и машинистов кранов в цехах с ТТСА варьировали от 0,12 до 0,28 мг/м³, превышая ПДК в среднем в 1,6–2,2 раза. Наблюдалась небольшая разница уровней воздействия гидрофторида между основными группами рабочих профессий (в среднем в 1,2–1,4 раза). Самые высокие концентрации твёрдых фторидов, превышающие ПДК в 1,4 раза, отмечались в рабочей зоне электролизников в цехах ТТСА, в то время как у представителей других профессий это не наблюдалось. Поэтому общая сумма концентраций фтористых соединений (газ + твёрдые частицы) во вдыхаемом воздухе у электролизников была значительно выше, чем у других групп рабочих ($p < 0,05$).

В цехах с МТОА содержание твёрдых фторидов на рабочих местах операторов практически не превышало ПДК и было в среднем в 1,9–3,5 раза ниже, чем в цехах с ТТСА. Однако концентрации газообразного гидрофторида здесь регистрировались на таких же высоких уровнях (0,15–0,37 мг/м³), как в цехах с ТТСА, превышая ПДК в среднем в 1,7–3 раза. Кроме того, среднесменные уровни гидрофторида, твёрдых фторидов и их суммарные концентрации в воздухе рабочей зоны операторов-электролизников и рамщиков были в 1,8–3,3 раза выше, чем у операторов-крановщиков ($p < 0,05$). В целом суммарные уровни фтористых соединений на рабочих местах операторов при МТОА были ниже значений соответствующих групп рабочих в цехах с ТТСА.

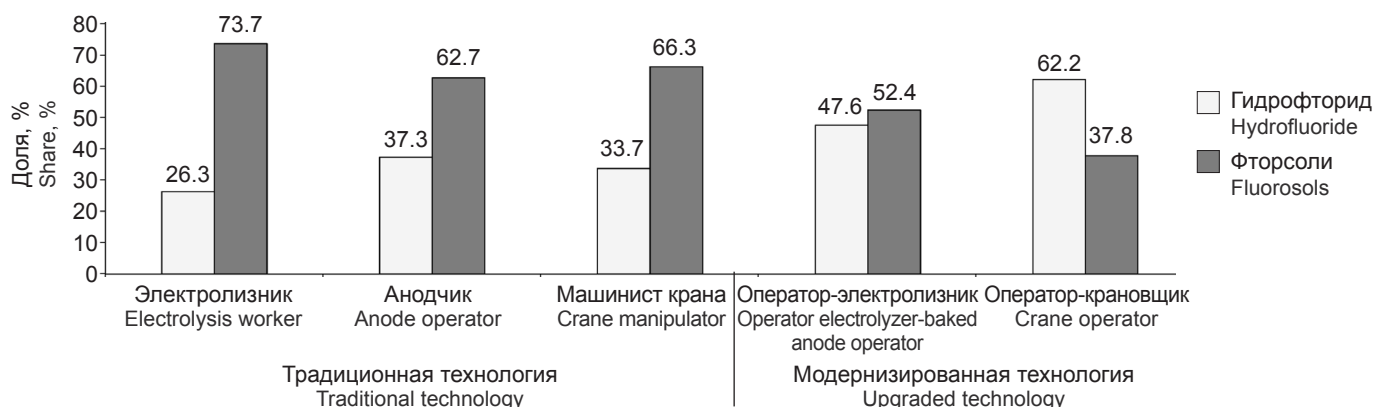
На рисунке показано процентное соотношение концентраций газообразного гидрофторида и твёрдых фторидов от общего содержания фтористых соединений в воздухе рабочей зоны при применении ТТСА и МТОА. Как видно из рисунка, в цехах с ТТСА на рабочих местах основных профессий существенно преобладали твёрдые фракции фторидов,

¹ МУ 2247-80 Методические указания на фотометрическое определение растворимых и нерастворимых в воде солей фтористоводородной кислоты в воздухе. В кн.: *Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Выпуск XVI*. М.: 1980: 169–76.

² МУК 4.1.1342-03 Измерение массовой концентрации гидрофторида (фтористого водорода) в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом. В кн.: *Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Сборник методических указаний. Выпуск 40*. М.: 2006: 12–22.

³ ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. М.: Минздрав России, 2003. – 268 с.

⁴ МУК 4.1.773-99 Количественное определение ионов фтора в моче с использованием ионселективного электрода. В кн.: *Определение химических соединений в биологических средах: Сборник методических указаний МУК 4.1.763-4.1.779-99*. М.: 2000: 97–105.



Процентное соотношение содержания газообразного гидрофторида и твёрдых фторидов в воздухе рабочих мест при ТТСА и МТОА.
Percentage ratio of the content of gaseous hydrofluoride and solid fluorides in the air of workplaces at TTSA and MTBA.

Таблица 2 / Table 2

Концентрации фторид-иона в моче рабочих основных профессий электролизных цехов с ТТСА и МТОА
Concentrations of fluoride ion in urine in workers of the main occupations of electrolysis shops with TTSA and MTBA

Technology type	Профессия Profession	n	M ± SD, мг/л (mg/L)	Min–Max, мг/л (mg/L)	Доля проб, превышающих BEI (2 мг/л), % The proportion of samples exceeding the BEI (2 mg/L), %
ТТСА TTSA	Все работники / All worker	108	1.9 ± 0.8*	0.8–4.7	33.3
	Электролизник / Electrolyzer	46	2.1 ± 0.9**	0.9–4.7	43.5
	Анодчик / Anode operator	28	1.9 ± 0.8	0.85–3.8	42.9
	Машинист крана / Crane manipulator	34	1.6 ± 0.5**	0.8–2.75	11.8
МТОА MTBA	Все работники / All worker	35	2.2 ± 0.7*	0.9–3.6	51.4
	Оператор электролизник Operator-electrolyzer	17	2.2 ± 0.8	0.9–3.5	58.8
	Оператор-рамщик Baked anode operator	8	2.4 ± 0.6	1.75–3.6	62.5
	Оператор-крановщик / Crane operator	10	1.9 ± 0.6	1.0–3.0	30.0
Контрольная группа / Control group		35	0.7 ± 0.3	0.3–1.2	—

Примечание. Различия сравниваемых показателей статистически значимы: * — при $p < 0,05$; ** — при $p < 0,017$.

Note: Differences compared indicators are statistically significant: * — at $p < 0,05$; ** — at $p < 0,017$.

на долю которых приходилось 62,7–73,7%. Вместе с тем при МТОА в воздухе рабочей зоны операторов-электролизников и рамщиков гидрофторид и твёрдые фториды присутствовали почти в равных количествах — 47,6–52,4%, а на рабочих местах операторов-крановщиков явно преобладал газообразный гидрофторид — 62,2%.

Анализ результатов биомониторинговых исследований показал, что средние предсменные концентрации фтора в моче у рабочих основных профессий цехов с ТТСА составляли от $1,6 \pm 0,5$ до $2,1 \pm 0,9$ мг/л и были выше ($p < 0,05$) уровня контрольной группы в 2,3–3 раза (табл. 2). Наибольшее количество проб с превышением предельного значения BEI фтора (2 мг/л) в моче наблюдалось у электролизников и анодчиков (43,5 и 42,9% соответственно), в то время как у машинистов кранов составляло только 11,8%. Кроме этого, прослеживалась значимая тенденция различия концентрации фтора в моче между профессиональными группами рабочих. В частности, у электролизников, подвергающихся наибольшему воздействию фтористых соединений, отмечались более высокие уровни фтора в моче, чем у машинистов кранов ($p < 0,017$), что может указывать на наличие связи между концентрациями фторидов в воздухе и моче работников данных цехов.

Совсем иные параметры экскреции фтора с мочой наблюдались у работников в цехах с МТОА. Средние концен-

трации фтора в моче операторов основных групп профессий колебались от $1,9 \pm 0,6$ до $2,4 \pm 0,8$ мг/л, превышая уровень контрольной группы в 2,7–3,4 раза ($p < 0,05$). При этом доля проб мочи, превышающих предел BEI фтора, увеличилась на 15–20% и также была более высокой у операторов-электролизников (58,8%) и рамщиков (62,5%) по сравнению с операторами-крановщиками (30%). В целом средний групповой уровень содержания фтора в моче у всей когорты операторов цехов с МТОА оказался немного выше (на 14%), чем у работников цехов с ТТСА ($p < 0,05$).

Для оценки значимости влияния профессиональных и иных детерминант на уровни содержания фтора в моче работников выполнен парный корреляционный анализ связей между уровнями фтора в моче работников и концентрациями гидрофторида, суммы фторидов в воздухе, возрастом, стажем работы на заводе с помощью рангового коэффициента Спирмена. Статистически значимая заметная (по шкале Чеддока) корреляция наблюдалась между концентрациями гидрофторида в воздухе и уровнями фтора в моче у всех обследованных ($r = 0,644$; $p < 0,001$). Умеренная достоверная корреляционная связь была установлена между концентрациями фтора в моче и суммарными концентрациями фторидов в воздухе ($r = 0,472$; $p < 0,001$). Слабые значимые корреляции отмечались между уровнями фтора в моче и стажем работы ($r = 0,292$; $p < 0,003$), а также возрастом работников ($r = 0,249$; $p < 0,001$).

Обсуждение

Мониторинг уровней химического загрязнения воздушной среды предприятий является на сегодняшний день наиболее распространённым методом оценки опасности воздействия вредных веществ на работников. В мировой практике часто в качестве дополнительного метода оценки внутренней дозы поступивших химических веществ и оценки риска повреждения здоровья используется биологический мониторинг. Между тем одновременное использование адекватной методики индикации и стратегии мониторинга содержания вредных веществ в воздухе и в биосредах у рабочих может дать возможность более объективно оценивать и прогнозировать реальную опасность химической нагрузки на организм и своевременно проводить профилактические мероприятия по предупреждению развития заболеваний [14, 16, 17].

Результаты проведённых исследований показали, что как при традиционной, так и при модернизированной технологии алюминиевого производства практически на всех рабочих местах основных групп профессий регистрировались высокие концентрации фтористых соединений, превышающие нормативные уровни в 1,4–3 раза. В цехах с ТТСА это было в основном связано с эксплуатацией устаревших типов электролизёров, не имеющих должных герметичных укрытий и эффективных систем газопылеулавливания. В то же время применение в модернизированных цехах современных сверхмощных электролизёров сопровождается значительным выделением в рабочую среду газообразного гидрофторида и существенным снижением концентраций аэрозолей фтористых солей до уровня ПДК вследствие активного удаления пыли из электролизёров. В целом наши исследования подтверждают данные других авторов [5, 18], показавших, что после модернизации производства алюминия высокие концентрации гидрофторида являются основным загрязнителем воздуха, в то время как присутствие других вредных веществ значительно снижается.

Следует отметить, что в цехах с МТОА соотношение концентраций газообразного и твёрдых фторидов в рабочей зоне операторов электролизников и рамщиков было примерно одинаковым, а у операторов-крановщиков в основном доминировал газообразный гидрофторид. В то же время при ТТСА практически на всех рабочих местах преобладали твёрдые фториды. Это говорит о том, что воздействие фторидов в рабочей среде при ТТСА в основном связано с твёрдой, а при МТОА в большей степени с газообразной фазой. При этом в цехах, использующих ТТСА, наиболее сильному воздействию фторидов подвергались электролизники, а при МТОА – операторы по обслуживанию электролизёров и рамщики. Кроме того, общее суммарное воздействие фторидов на электролизников и машинистов кранов в цехах с ТТСА было в 1,4–2,1 раза выше, чем у соответствующих групп профессий при МТОА.

В ходе биомониторинговых исследований у работников электролизных цехов были выявлены различия уровней содержания фтора в моче как между основными группами профессий, так и по сравнению с контрольными значениями. Так, концентрация фтора в моче у работников традиционных и модернизированных цехов колебалась от 0,8 до 4,7 мг/л и от 0,9 до 3,6 мг/л соответственно, превышая в 1,1–6,7 раза уровень контрольной группы, что в целом соответствует данным предыдущих исследований на других алюминиевых заводах, где концентрации фтора в моче составляли 0,6–5,1 мг/л [5, 8, 12]. Более того, наибольшие концентрации фтора в моче, превышающие предельное значение ВЕИ, обнаруживались у рабочих по обслуживанию электролизных ванн в отличие от машинистов (операторов) штырьевых кранов, особенно в цехах с МТОА. Это свидетельствует о высоком уровне профессионального воздействия фторидов и риске нарушения здоровья у экспонированных электролизников (операторов), анодчиков и рамщиков.

Обнаруженные повышенные уровни фтора в моче у операторов цехов, использующих МТОА, вероятно, были связаны с высоким уровнем воздействия и доминирующим присутствием в рабочей зоне газообразного гидрофторида, который при вдыхании быстро всасывается в кровь и затем выводится с мочой. Другим возможным фактором, способствующим повышенному воздействию фторидов, среди прочих (стаж, возраст) может быть нерегулярное использование рабочими респираторов из-за меньшей загрязнённости воздуха рабочей зоны другими газами и пылью. Подобное расхождение в результатах содержания фтора в моче у рабочих при разном использовании респираторов отмечалось в ранее проведённом исследовании [18]. В таких случаях биомониторинг может быть более информативным, чем мониторинг загрязнения воздуха, для объективной оценки значимости внутренней дозы поступивших в организм фторидов.

Проведённый корреляционный анализ выявил наличие средних, умеренных и слабых зависимостей между концентрациями фтора в моче и уровнями гидрофторида, суммарными концентрациями фторидов в воздухе, стажем работы и возрастом работников электролизных цехов. Схематически порядок расположения влияющих переменных факторов по мере уменьшения тесноты (силы) их связи выглядит следующим образом: концентрация гидрофторида ($r = 0,644$) > суммарная концентрация фторидов ($r = 0,472$) > стаж работы ($r = 0,292$) > возраст работников ($r = 0,249$). Интерпретация этих данных показывает, что на уровни содержания фтора в моче работников наибольшее влияние оказывает концентрация фторидов в воздухе, особенно газообразного гидрофторида. Указанное фактически подтверждает высказанное нами предположение о вероятной причине повышенного содержания фтора в моче у работников цехов с МТОА, сопряжённое с преобладающим воздействием гидрофторида. Полученные результаты совпадают с данными исследования N.S. Seixas и соавт., обнаруживших высокую корреляцию между значениями фтора в моче и уровнями фторидов в воздухе рабочей зоны у электролизников [8]. Таким образом, выявленные достоверные различия содержания фтора в моче у работников основных профессиональных групп исследуемых цехов вполне соответствуют данным мониторинга загрязнения воздуха фтористыми соединениями на рабочих местах, что свидетельствует о высокой информативности и необходимости использования биомониторингового исследования фтора в моче в качестве дополнительного метода оценки риска для здоровья.

Заключение

Результаты исследований показали, что особую проблему в современном производстве алюминия представляет продолжающееся интенсивное воздействие на работников токсичных фтористых соединений. Наибольшие внешние нагрузки фторидов и связанный с ним риск для здоровья отмечались у рабочих, занятых обслуживанием электролизёров и анодов, что требует внедрения новых технологий электролиза алюминия, пылегазоулавливания, повышения герметичности электролизных ванн, применения эффективной системы эко- и биомониторинга их вредного воздействия на организм. Выявленная в ходе корреляционного анализа более тесная связь ($r = 0,644$) между содержанием фтора в моче и уровнями газообразного гидрофторида в воздухе указывает на его преобладающее воздействие на рабочих по сравнению с другими детерминантами. Наличие высоких уровней гидрофторида в воздушной среде электролизных цехов формирует более высокий профессиональный риск нарушения здоровья работников. Полученные данные свидетельствуют о дополнительной информативности ценности и надёжности биомониторинга содержания фтора в моче, который в сочетании с определением загрязнённости воздуха фторидами даёт более полную и объективную оценку риска их воздействия на работников.

ЛИТЕРАТУРА

(п.п. 2, 3, 6–13, 15, 18 см. References)

1. Сокур О.В., Чеботарев А.Г., Дурягин И.Н. Современное состояние условий труда и профессиональной заболеваемости работников предприятий получения алюминия. *Металлург.* 2020; (2): 8–12.
4. Жовтяк Е.П., Федоров А.А., Лихачева Е.И., Рябко Е.В., Громов А.С. Биомаркеры экспозиции и эффекта действия фтористых соединений у рабочих алюминиевой промышленности. *Медицина труда и промышленная экология.* 2010; (2): 20–3.
5. Рослый О.Ф., Лихачева Е.И. *Медицина труда при электролитическом получении алюминия.* Екатеринбург: Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий; 2011.
14. Чашин В.П., Сидорин Г.И., Фролова А.Д., Луковникова Л.В., Сходкина Н.И. Биомониторинг в оценке риска развития профессиональных интоксикаций. *Медицина труда и промышленная экология.* 2004; (12): 1–4.
16. Зайцева Н.В., Землянова М.А., Чашин В.П., Гудков А.Б. Научные принципы применения биомаркеров в медико-экологических исследованиях (обзор литературы). *Экология человека.* 2019; (9): 4–14. <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2019-9-4-14>
17. Шилов В.В., Маркова О.Л., Кузнецов А.В. Биомониторинг воздействия вредных химических веществ на основе современных биомаркеров. Обзор литературы. *Гигиена и санитария.* 2019; 98(6): 591–6. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-6-591-596>

REFERENCES

1. Sokur O.V., Chebotarev A.G., Duryagin I.N. The current state of working conditions and occupational morbidity of employees of aluminum production enterprises. *Metallurg.* 2020; (2): 8–12. (in Russian)
2. Radon K., Nowak D., Heinrich-Ramm R., Szadkowski D. Respiratory health and fluoride exposure in different parts of the modern primary aluminum industry. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 1999; 72(5): 297–303. <https://doi.org/10.1007/s004200050378>
3. Taiwo O.A., Sircar K.D., Slade M.D., Cantley L.F., Vegso S.J., Rabinowitz P.M., et al. Incidence of asthma among aluminum workers. *J. Occup. Environ. Med.* 2006; 48(3): 275–82. <https://doi.org/10.1097/01.jom.0000197876.31901.f5>
4. Zhovtyak E.P., Fedorov A.A., Likhacheva E.I., Ryabko E.V., Gromov A.S. Biologic markers of exposure to and effects of fluorine compounds in workers engaged into aluminium industry. *Meditsina truda i promyshlennaya ekologiya.* 2010; (2): 20–3. (in Russian)
5. Roslyy O.F., Likhacheva E.I. *Medicine of Labor for Electrolytic Aluminum Production [Meditsina truda pri elektroliticheskom poluchenii alyuminiya].* Ekaterinburg; 2011. (in Russian)
6. Shaaban L.H., Zayet H.H., Aboufaddan H.H., Elghazally S.A. Respiratory hazards: clinical and functional assessment in aluminum industry workers. *Egypt. J. Chest Dis. Tuberc.* 2016; 65(2): 537–43. <https://doi.org/10.1016/j.ejcdt.2016.01.004>
7. Saha A., Mukherjee A.K., Ravichandran B. Musculoskeletal problems and fluoride exposure: A cross-sectional study among metal smelting workers. *Toxicol. Ind. Health.* 2016; 32(9): 1581–8. <https://doi.org/10.1177/0748233714568477>
8. Seixas N.S., Cohen M., Zevenbergen B., Cotey M., Carter S., Kaufman J. Urinary fluoride as an exposure index in aluminum smelting. *AIHAJ.* 2000; 61(1): 89–94. <https://doi.org/10.1080/15298660008984520>
9. Guo Z., Yuhua H.E., Zhu O. Study on neurobehavioral function of workers occupationally exposed to fluoride. *Ind. Health. Occup. Dis.* 2001; 27(6): 346–8.
10. Barnard C.G., McBride D.I., Firth H.M., Herbison G.P. Assessing individual employee risk factors for occupational asthma in primary aluminium smelting. *Occup. Environ. Med.* 2004; 61(7): 604–8. <https://doi.org/10.1136/oem.2003.009159>
11. Martinotti I., Foà V., Ciria P.E. Assessment of exposure to fluorine and health effects in the production of aluminum. *G. Ital. Med. Lav. Ergon.* 2012; 34(3): 665–6. (in Italian)
12. Susheela A.K., Mondal N.K., Singh A. Exposure to Fluoride in Smelter Workers in a Primary Aluminum Industry in India. *Int. J. Occup. Environ. Med.* 2013; 4(2): 61–72.
13. TLVs and BEIs Based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. ACGIH. Cincinnati; 2020.
14. Chashchin V.P., Sidorin G.I., Frolova A.D., Lukovnikova L.V., Shkodkina N.I. Biologic monitoring in evaluating risk of occupational intoxications development. *Meditsina truda i promyshlennaya ekologiya.* 2004; (12): 1–4. (in Russian)
15. Manno M., Viau C., Cocker J., Colosio C., Lowry L., Mutti A., et al. Biomonitoring for occupational health risk assessment (BOHRA). *Toxicol. Lett.* 2010; 192(1): 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.05.001>
16. Zaytseva N.V., Zemlyanova M.A., Chashchin V.P., Gudkov A.B. Scientific principles of use of biomarkers in medico-ecological studies (review). *Ekologiya cheloveka.* 2019; (9): 4–14. <https://doi.org/10.33396/1728-0869-2019-9-4-14> (in Russian)
17. Shilov V.V., Markova O.L., Kuznetsov A.V. Biomonitoring of influence of harmful chemicals on the basis of the modern biomarkers. Literature review. *Gigiena i Sanitaria (Hygiene and Sanitation, Russian journal).* 2019; 98(6): 591–6. <https://doi.org/10.18821/0016-9900-2019-98-6-591-596> (in Russian)
18. Jelinić J.D., Nola I.A., Udovčić R., Ostojić D., Zuskin E. Exposure to chemical agents in aluminium potrooms. *Med. Lav.* 2007; 98(5): 407–14.