

DOI: 10.15593/2409-5125/2021.03.04

УДК 614.78

Т.С. Уланова¹, Т.В. Нурисламова^{1,2}, О.А. Мальцева¹

¹Федеральный научный центр медико-профилактических технологий
управления рисками здоровью населения

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ВОЗДУХА УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ ПО МАРКЕРНЫМ ВЕЩЕСТВАМ, ОБРАЗУЮЩИМСЯ НА НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Для реализации задачи создания социальной инфраструктуры как среды здорового образа жизни необходима выработка управленческих решений, направленных на совершенствование современного лабораторного контроля, базирующегося на целенаправленных исследованиях по разработке инновационных технологий проведения государственного санитарно-эпидемиологического надзора.

Проведенный анализ научно-методической литературы позволил заключить, что большинство современных методик определения потенциально опасных химических соединений канцерогенов в воздухе – 1,3-бутадиена и этилена оксида – в РФ отличаются недостаточной селективностью, низкой чувствительностью и трудоемкостью подготовки проб воздуха к химическому анализу.

В зарубежной литературе описаны методы количественного определения 1,3-бутадиена и этилена оксида в воздухе с помощью высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии. В качестве детектора применяется фотоионизационный детектор, который характеризуется высокой чувствительностью к 1,3-бутадиену и этилена оксиду. Минимальная концентрация 1,3-бутадиена, обнаруженная в воздухе с помощью фотоионизационного детектора, составляет 6,1 мкг/м³.

В настоящее время в химическом анализе зарубежных аналитических лабораторий широко используются хромато-масс-спектрометрические методы, которые являются наиболее эффективными в анализе сложных смесей органических соединений и позволяют не только разделить все компоненты смеси, но и подтвердить структуру исследуемых компонентов методом идентификации с использованием библиотек масс-спектральных данных.

Ключевые слова: вещества – маркеры органического синтеза, 1,3-бутадиен и этилена оксид, аналитическая методика, химико-аналитический контроль.

В XXI в. человечество к пришло к пониманию, что комфортная среда проживания является основой общественного здоровья и относится к стратегическим ресурсам государства. Комфортная среда проживания складывается из большого числа факторов, к которым относится и экологический (загрязненность территории химическими токсикантами промышленных предприятий). Для выявления возможностей по развитию города, формирования условий для воспроизводства населения требуется информация о качестве среды проживания [1].

В настоящее время на территории Российской Федерации уровень защиты населения и окружающей среды не достигает состояния, при котором отсутствуют недопустимые риски причинения вреда от воздействия опасных химических и биологических факторов, что отражено в Основах государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации¹.

Крупнейшими источниками загрязнения среды проживания в Российской Федерации являются предприятия топливно-энергетического комплекса, предприятия по переработке нефти, органический синтез. На их долю приходится около 48 % выбросов вредных веществ в атмосферу и до 70 % общего объема парниковых газов. Химические и нефтехимические производства являются базовой отраслью экономики Российской Федерации, где сосредоточено около 9 % основных фондов промышленности страны, и по объему товарной продукции отрасль занимает пятое место.

Одним из основных процессов для производства органических химических веществ в России является: пиролиз нефтяных фракций, который используется для получения низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов – олефинов (этилена и пропилена). В результате газофазного окисления этилена кислородом или воздухом на трегерном серебро-содержащем неподвижном слое катализатора при температурах 220–300 °С и давлении 0,8–3,0 МПа производится оксид этилена, который является одним из важных веществ в основном органическом синтезе и широко используется для получения многих химических веществ и полупродуктов, в частности этиленгликолей, этаноламинов, простых и сложных гликолевых и полигликолевых эфиров и прочих соединений [2].

На российских предприятиях бутадиен-1,3 получают из нефтяной фракции C₄ пиролиза методом экстрактивной ректификации с ацетонитрилом (или с ДМФА) или дегидрированием н-бутана или н-бутана под вакуумом [3].

Химические соединения, образующиеся в органическом и нефтехимическом синтезе, такие как 1,3-бутадиен и этилена оксид, входят в перечень маркерных веществ [3–5], негативно влияют на среду проживания, обладают широким спектром токсического действия. Среднее количество 1,3-бутадиена в воздухе населенных мест оценивается 90 и 2000 мкг/м³ [5]. Допустимый предел воздействия 1,3-бутадиена = 1 ppm (1830 мкг/м³) [6].

¹ Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 г. и на дальнейшую перспективу: утв. Президентом РФ В.В. Путиным 1 ноября 2013 г. // КонсультантПлюс. – URL: <https://consultant.ru> (дата обращения: 07.07.2021).

Для оксида этилена средняя расчетная национальная концентрация в окружающем воздухе составляет $2,92 \cdot 10^{-4}$ мкг/м³, максимальный измеренный уровень – 0,144 мкг/м³, концентрация в воздухе рабочей зоны по данным U.S. Департамента здоровья – 9,09 мкг/м³ [7]. Скрининговая оценка токсичности воздуха вблизи производственных и стерилизационных объектов с использованием оксида этилена показала, что уровни оксида этилена при 24-часовой экспозиции достигали 26,4 и 17,3 мкг/м³, тогда как фоновые уровни на расстоянии 1,7 км от источника составили 0,17 мкг/м³ (0,096 ppb) (EPA 2019) [8–10]. Допустимый предел воздействия этилена оксида 1 ppm (1830 мкг/м³).

1,3-бутадиен (дивинил) и этилена оксид (оксиран) способны вызывать патологию бронхолегочной системы [11–15], обладают мутагенным и канцерогенным действием [16–18], оказывают токсическое влияние на нервную систему [19–22] и репродуктивную функцию [23; 24]. Предельно допустимая среднесуточная концентрация 1,3-бутадиена и этилена оксида в атмосферном воздухе 1,0 и 0,03 мг/м³ соответственно, референтная концентрация при хроническом ингаляционном воздействии 0,002 и 0,005 мг/м³ соответственно [25; 26].

Цель исследования – анализ общих тенденций в развитии существующих методических проблем контроля веществ – маркеров 1,3-бутадиена и этилена оксида, образующихся в органическом и нефтехимическом синтезе.

Обзор аналитических методов. Для количественного определения этилена оксида и 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе используют современные инструментальные методы анализа – спектрофотометрические, хроматографические и хромато-масс-спектрометрические методы. Они различаются по специфичности, чувствительности, точности и области применения.

Методики определения этилена оксида в атмосферном воздухе.

Для анализа этилена оксида (оксирана) разработаны методы газовой хроматографии (табл. 1).

Определение этилена оксида в воздухе методом газовой хроматографии проводили американские ученые George G. Esposito, Kenneth Williams, and Rodolfo Bongiovanni [27]. Из-за достаточно высокой летучести и химической активности этилена оксида возникают проблемы с его улавливанием из воздуха. В связи с этим авторами George G. Esposito, Kenneth Williams и Rodolfo Bongiovanni предусмотрено концентрирование этилена оксида из воздуха в ловушку и перевод в нелетучее соединение 2-бромэтанол. Затем трубка с отобраным образцом анализируется на газовом хроматографе с детектором электронного захвата.

Для селективного определения 2-бромэтанола используется специфический к галогенорганическим соединениям детектор электронного захвата (ДЭЗ), который обладает высокой чувствительностью и широким диапазоном линейной зависимости между фиксируемой величиной и возникающим сигналом, что позволяет выполнять определение этилена оксида на уровне гигиенического норматива. Диапазон измеряемых концентраций для этилена оксида составил 0,4–0,9 мг/м³.

Таблица 1

Хроматографические методы определения этилена оксида
в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны

Среда	Реагент/сорбент	Поглотительная среда	Чувствительность, мг/м ³	Характеристика метода*
Атмосферный воздух	Ловушка с сорбентом	Концентрирование этилена оксида из воздуха в ловушку и перевод в 2-бромэтанол	0,4–0,9	ГХ/ДЭЗ ²
	Пористый полимер Tenax TA	Концентрирование этилена оксида из воздуха на сорбент Tenax TA	0,005–1,0	ГХ/термодесорбция ³
Воздух рабочей зоны	Стекланный шприц вместимостью 50–100 см ³	Стекланный шприц 50–100 см ³ . Отбор пробы воздуха в стекланный шприц путем прокачивания 10-кратного объема исследуемого воздуха	0,3–6	ГХ/ДИП ⁴
	Стекланный шприц вместимостью 50–100 см ³	Отбор проб воздуха без концентрирования в цельностекланные шприцы на 100 см ³ , предварительно прокачав их анализируемым воздухом	0,3–0,5	ГХ/ДИП ⁵

Примечания: * ГХ/ДЭЗ – газовая хроматография с детектором электронного захвата, ГХ/ДИП-газовая хроматография с детектором ионизации в пламени.

² Determination of Ethylene Oxide in Air by Gas Chromatography // Anal. Chem. – 1984. – Vol. 56 (11). – P 1950–1953.

³ МУК 4.1.3039–12 «Измерение массовой концентрации этилена оксида (оксиран) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии». – М., 2012.

⁴ Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций оксида этилена в воздухе рабочей зоны: утв. заместителем главного государственного врача СССР А.И. Заиченко 12 декабря 1988 г. № 4752-88 // КонсультантПлюс. – URL: <https://consultant.ru> (дата обращения: 07.07.2021).

⁵ Методические указания МУК 4.1.1299-03 «Газохроматографическое измерение массовых концентраций ацетальдегида, оксирана (оксида этилена) в воздухе рабочей зоны»: утв. главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г.Г.Онищенко 30 марта 2003 г. // КонсультантПлюс. – URL: <https://consultant.ru> (дата обращения: 07.07.2021).

Каждый из методов имеет свои плюсы и минусы.

Газохроматографический метод с селективным детектором для галогенсодержащих соединений является высокочувствительным. Вместе с тем при выполнении процедуры дериватизации возможны потери целевых аналитов из образца, если матрица обладает сорбционными свойствами, что существенно влияет на надежность и точность определения.

Методы газовой хроматографии с детектором ионизации в пламени удобны тем, что позволяют быстро проанализировать пробу воздуха благодаря наличию высокочувствительного к органическим соединениям пламенно-ионизационного детектора, и можно ограничиться небольшими объемами исследуемого воздуха.

Вместе с тем сохранность пробы в сосудах, сделанных даже из наиболее инертных материалов, не обеспечивается, и уже при нормальной температуре наблюдаются потери реакционноспособных газовых загрязнений. Отбор пробы в сосуды с ограниченной вместимостью (газовые пипетки) рекомендуется для летучих веществ, содержащихся в воздухе в значительных концентрациях, а также при использовании для анализа методом газовой хроматографии.

Методики определения этилена оксида в воздухе рабочей зоны.

Известно, что фотометрические методы обладают достаточно высокой чувствительностью и избирательностью, что достигается выбором характерного химического реактива, используемого для приготовления индикаторного средства, чувствительность определения этилена оксида в аналитической пробе в предлагаемом методе с использованием хромотроповой кислоты в качестве индикатора, при измерении оптической плотности при длине волны 574 нм составляет 0,3 мг/м³. При выполнении исследований по методике фотометрического определения этилена оксида⁶ в пробе воздуха мешают сопутствующие компоненты, что также снижает чувствительность и селективность определения.

Рассмотрен способ количественного определения оксида этилена в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом. Метод основан на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором и насадочной колонки. Диапазон измеряемых концентраций этилена оксида в воздухе – от 0,3 до 6 мг/м³. Нижний предел измерения 0,3 мг/м³. Отбор пробы воздуха производят в стеклянный

⁶ Методические указания на фотометрическое определение окиси этилена в воздухе: утв. заместителем главного государственного врача СССР А.И. Заиченко 18 апреля 1977 г. № 1682-77 // КонсультантПлюс. – URL: <https://consultant.ru> (дата обращения: 07.07.2021).

шприц вместимостью 50–100 см³ путем прокачивания 10-кратного объема исследуемого воздуха. Количественное определение оксида этилена проводят методом абсолютной калибровки.

Недостатком метода в предлагаемой методике является применение насадочной колонки, что приводит к снижению предела измерения газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором. Кроме того, отбор проб воздуха в стеклянные шприцы не способствует предварительному концентрированию пробы и определению низких концентраций исследуемого соединения. Вместе с тем для рассматриваемой методики определения этилена оксида в воздухе рабочей зоны на уровне от 0,3 до 6 мг/м³ вполне достаточно подобранных газохроматографических условий и объема пробы воздуха для анализа 50–100 см³.

Методические указания ПНД Ф 13.1.:2:3.23-98⁷, разработанные сотрудниками Казанского ОАО «Казаньоргсинтез», позволяют выполнять количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание ацетальдегида, оксирана (оксида этилена) и 1,2-эпоксипропана (оксида пропилена) газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора и насадочной колонки. Отбор проб воздуха проводят без концентрирования в цельностеклянные шприцы на 100 см³, предварительно прокачав их анализируемым воздухом. Ввод пробы в хроматографическую колонку осуществляют с помощью газового крана-дозатора. Нижний предел измерения массовых концентраций оксида этилена и оксида пропилена в воздухе 0,3 мг/м³, ацетальдегида – 0,5 мг/м³.

Недостатком метода является то, что измерения массовых концентраций оксида этилена в присутствии ацетальдегида и 1,2-эпоксипропана в пробах воздуха рабочей зоны выполняется без концентрирования методом прокачивания в цельностеклянные шприцы. Но для определения оксида этилена, ацетальдегида и 1,2-эпоксипропана в диапазоне концентраций 0,3–0,5 мг/м³ при использовании чувствительного газохроматографического метода для измерения объема 100 см³ воздуха достаточно.

Методики определения 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе. Методы анализа 1,3-бутадиена (дивинила) в воздухе представлены в табл. 2.

⁷ Методика выполнения измерений массовой концентрации предельных углеводородов С1–С5 и непредельных углеводородов (этена, пропена, бутена) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах методом газовой хроматографии. – М., 1998.

Таблица 2

Хроматографические методы определения 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны

Среда	Реактив	Поглотительная среда	Нижний предел определения, мкг	Характеристика метода
Атмосферный воздух	Газовая пипетка с 5 см ³ окислительной смеси	Окислительная смесь: перманганат калия и периодат калия	0,5	Фотометрия ⁸
	Пористый слой открытых трубчатых колонок, заполненных плавленым кварцем	Концентрирование 1,3-бутадиена из воздуха на пористый слой открытых трубчатых колонок, заполненных плавленым кварцем	–	ГХ/ДИП [28]
	Герметичный контейнер из нержавеющей стали (SUMMA)	Концентрирование 1,3-бутадиена из воздуха в герметичный контейнер из нержавеющей стали (SUMMA), затем образец улавливают в криогенной ловушке с температурой –150 °С для удаления азота, кислорода, углекислого газа и метана	–	ГХ/ФИД [29]
	Непрерывное измерение концентрации 1,3-бутадиена и углеводородов в атмосферном воздухе и газовых выбросах предприятий на газовом хроматографе Syntech Spectras GC 955	Непрерывное измерение концентрации 1,3-бутадиена и углеводородов в атмосферном воздухе и газовых выбросах предприятий на газовом хроматографе Syntech Spectras GC 955	0,002–10	Автоматический газовый хроматограф Syntech Spectras GC 955 ГХ/ПИД/ФИД [30]
	Пористый полимер Tenax TA	Концентрирование 1,3-бутадиена из воздуха на сорбент Tenax TA	0,002–5,0	ГХ/термодесорбция ⁹
Воздух рабочей зоны	Термодесорбционные трубки с сорбентом в виде пластин древесного угля	Пассивный дозиметр	0,018–7,3	ГХ/термодесорбция [31]

⁸ Методические указания на фотометрическое определение дивинила в воздухе: утв. заместителем главного государственного врача СССР А.И. Заиченко 5 августа 1976 г., № 1459-76 // КонсультантПлюс. – URL: <https://consultant.ru> (дата обращения: 07.07.2021).

⁹ МУК 4.1.2956-11 «Определение массовой концентрации 1,3-бутадиена (дивинила) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии». – М., 2011.

Фотометрическое определение 1,3-бутадиена в воздухе¹⁰ основано на взаимодействии дивинила с окислительной смесью перманганата и йодной кислоты. Выделяющийся при этом формальдегид определяют фотометрическим методом по окраске, образующейся по реакции с хромотроповой кислотой, используемой в качестве индикатора.

Предлагаемая методика является неселективной с чувствительностью определения 1,3-бутадиена в анализируемом объеме пробы 0,5 мкг. Определению мешают сопутствующие компоненты. Влияние формальдегида и других водорастворимых веществ устраняется в процессе отбора проб. Вместе с тем результаты анализа показывают суммарное содержание ациклических непредельных углеводородов, которые присутствуют в атмосферном воздухе. Кроме того, мешающее влияние могут оказывать вещества других классов, которые, вступая в реакцию с реагентом, образуют окрашенные продукты, маскирующие истинную окраску аналита.

Авторы Kimmo Peltonen и Raija Vaaranrinta (г. Хельсинки) предлагают пробоотбор и анализ 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии на пористый слой открытых трубчатых колонок, заполненных плавленым кварцем [28].

Качественный и количественный анализ образцов воздуха проводится с использованием метода газовой хроматографии с детектором ионизации в пламени и колонки с неподвижной жидкой фазой PLOT. В качестве десорбционного растворителя использован ацетонитрил. Отбор проб воздуха выполняется на кварцевые сорбенты.

Отличительными особенностями таких сорбентов является высокая скорость установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сконцентрированного вещества. Отбор проб воздуха с предварительным концентрированием 1,3-бутадиена на кварцевые сорбенты позволяет выполнять определение низких концентраций соединения, снижает предел определения метода.

American Industrial Hygiene Association Quarterly [29] проводит мониторинг и лабораторный контроль 1,3-бутадиена и бензола методом газовой хроматографии в пробах атмосферного воздуха в районе размещения Калифорнийской токсикологической контрольной сети.

Измерения концентраций 1,3-бутадиена и бензола в пробах атмосферного воздуха выполняют путем его предварительного концентриро-

¹⁰ Методические указания на фотометрическое определение дивинила в воздухе: утв. заместителем главного государственного врача СССР А.И. Заиченко 5 августа 1976 г., № 1459-76 // КонсультантПлюс. – URL: <https://consultant.ru> (дата обращения: 07.07.2021).

вания в герметичный контейнер из нержавеющей стали, затем образец улавливают в криогенной ловушке с температурой $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ для удаления азота, кислорода, углекислого газа и метана. При выполнении анализа ловушка быстро нагревается до $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, что сопровождается инъекцией образца в капиллярную колонку DB-VRX газового хроматографа с фотоионизационным детектором, который позволяет снизить предел измерения 1,3-бутадиена и повысить чувствительность определения. Анализируемые вещества (1,3-бутадиен и бензол) идентифицируются и определяются количественно.

Надежным решением для непрерывного измерения концентрации углеводородов в атмосферном воздухе и газовых выбросах предприятий являются автоматические газовые хроматографы. Основные компоненты, которые можно определять в атмосферном воздухе автоматическими газовыми хроматографами SYNPEC, – метанол, бензол, толуол, ксилол и др.; фреоны (хлорфторуглероды и перфторуглероды): CF₄, C₂F₃, R-134a, R13, 1,3-бутадиен, этилена оксид в диапазоне концентраций 0,002–10 мг/м³ при погрешности методики не более 25 % [30].

Федеральным научным центром медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения предложен газохроматографический метод определения 1,3-бутадиена и этилена оксида в атмосферном воздухе на уровне референтных концентраций¹¹. Методика основана на предварительном концентрировании 1,3-бутадиена и этилена оксида из атмосферного воздуха на сорбционную трубку, заполненную сорбентом Терах ТА, термодесорбцией, в сочетании с газохроматографическим анализом на капиллярной колонке Poraplot Q-25m•0,53mm•0,5µm и применением детектора ионизации в пламени. Разработанная методика характеризуется высокой эффективностью, позволяет реализовать предел обнаружения на уровне референтных концентраций для 1,3-бутадиена 0,002 мг/м³, для этилена оксида 0,005 мг/м³, со степенью извлечения 96,7 % и погрешностью не более 25 %, что коррелирует с результатами международных исследований.

Методики определения 1,3-бутадиена в воздухе рабочей зоны. Chaoliang Yao, Dennis C. Krueger, Karl. R. Loos, John W. Koehn [31] сконструировали новый пассивный дозиметр, с использованием термодесорбционных трубок с сорбентом в виде пластин древесного угля для отбора фоновых уровней 1,3-бутадиена. После отбора проб воздуха сорбционные

¹¹ МУК 4.1.2956-11 «Определение массовой концентрации 1,3-бутадиена (дивинила) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии». – М., 2011.

трубки устанавливают в термостат термодесорбера, и анализ пробы на содержание 1,3-бутадиена проводится на газовом хроматографе. В процессе исследований были изучены эффективность десорбции, обратной диффузии и возможное время хранения образца. Тесты ратификации метода проводились согласно протоколу Национального института охраны труда и здоровья (NIOSH), и результаты показали, что метод с пассивным дозиметром соответствует требованиям стандартов NIOSH и может быть использован для мониторинга на рабочих местах. Метод с пассивным дозиметром показал сопоставимый линейный ответ с методом NIOSH по проверенному диапазону концентрации бутадиена (0,018–7,3 мг/м³). Значение для предела обнаружения составило 0,009 мг/м³.

Таким образом, проведенный анализ существующих отечественных и зарубежных методик контроля содержания в воздухе среды проживания веществ – маркеров органического синтеза показал, что для контроля опасных веществ – маркеров 1,3-бутадиена и оксида этилена, присутствующих в воздухе с другими углеводородами, необходимо использовать хромато-масс-спектрометрические методы, которые являются наиболее эффективными в анализе сложных смесей органических соединений и позволяют все компоненты смеси не только разделить, но и подтвердить структуру исследуемых компонентов методом идентификации с использованием библиотек масс-спектральных данных.

Выводы. Для реализации задачи создания социальной инфраструктуры как среды здорового образа жизни необходима выработка управленческих решений, направленных на совершенствование современного лабораторного контроля, базирующегося на целенаправленных исследованиях по разработке инновационных технологий проведения государственного санитарно-эпидемиологического надзора, создания и освоения новых высокочувствительных методов обнаружения, идентификации и количественного детектирования ксенобиотиков, факторов риска здоровья человека.

Библиографический список

1. Болденко Н.А. Управленческие проблемы и их решения. – URL: <http://www.vevivi.ru/best/Upravlencheskie-problemy-i-ikh-reshenie-ref160351.html> (дата обращения: 07.07.2021).
2. Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 484 с.
3. Этиленоксид. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 5. – С. 990–991.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство основных органических химических веществ. – М., 2019.
5. Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды: распоряжение Правительства РФ от 8 июля 2015 г. № 1316-р (с изм. и доп.).

6. Справочник Европейского союза по НДТ «Крупнотоннажное производство основных органических химикатов» (Best Available Techniques Reference Document in the Large Volume Organic Chemical Industry).

7. Shaham J., Shabtai P., Ribak J. Cytogenetic changes in ethylene oxide-exposed workers: a challenge to occupational medicine // *Isr J Med Sci.* – 1992. – Aug-Sept., № 28 (8–9). – P. 602–604.

8. Shore R.E., Gardner M.J., Pannett B. Ethylene oxide: an assessment of the epidemiological evidence on carcinogenicity // *Br J Ind Med.* – 1993. – Nov., № 50 (11). – P. 971–997.

9. Exposure-response analysis of cancer mortality in a cohort of workers exposed to ethylene oxide / L. Stayner, K. Steenland, A. Greife [et al.] // *Am J Epidemiol.* – 1993. – Nov. 15, 138 (10). – P. 787–798.

10. A study of sister chromatid exchange and somatic cell mutation in hospital workers exposed to ethylene oxide / D.J. Tomkins, T. Haines, M. Lawrence, N. Rosa // *Environ Health Perspect.* – 1993. – Oct., 101. – Suppl. 3. – P. 159–164.

11. Tompa A., Major J., Jakab Matyas G. Is breast cancer cluster influenced by environmental and occupational factors among hospital nurses in Hungary? // *Pathol. And Oncol. Res.* – 1999. – № 2. – P. 117–121.

12. Валеева Х.Н. Результаты реографических исследований легких у рабочих производства этилендиамин // *Гигиена труда и охрана здоровья рабочих в нефтяной и нефтехимической промышленности.* – 1976. – Т. 9. – С. 74–77.

13. Molecular dosimetry of DNA and hemoglobin adducts in mice and rats exposed to ethylene oxide / V.E. Walker, T.R. Fennell, P.B. Upton [et al.] // *Environ Health Perspect.* – 1993. – Mar., 99. – P. 11–17.

14. Walker V.E., Skopek T.R. A mouse model for the study of in vivo mutational spectra: sequence specificity of ethylene oxide at the hprt-locus // *Mutat Res.* – 1993. – Jul., 288 (1). – P. 151–162.

15. Biomarkers of exposure and effect as indicators of potential carcinogenic risk arising from in vivo metabolism of ethylene oxide / V.E. Walker, K.Y. Wu, P. Upton [et al.] // *Carcinogenesis.* – 2000. – 21 (9). – P. 1661–1669.

16. Wong O., Trent L.S. An epidemiological study of workers potentially exposed to ethylene oxide // *Br J Ind Med.* – 1993. – Apr., 50 (4). – P. 308–316.

17. Zhang L., Zhong X., Zhang M. A study on the mechanism of damage to DNA in rats by ethylene oxide // *Chung Hua Yu Fang I Hsueh Tsa Chih.* – 1997. – № 31 (4). – P. 199–201.

18. Zhong X., Zhang L., Wang Y. Effects of ethylene oxide on activity of DNA methylase in rats // *Chung Hua Yu Fang I Hsueh Tsa Chih.* – 1997. – May, 31 (3). – P. 160–162.

19. Сапрыкина А.Г. Эпидемиологические данные о заболеваемости злокачественными опухолями среди работающих в нефтеперерабатывающей промышленности // *Вопросы онкологии.* – 1990. – Вып. 36, № 4. – С. 409–414.

20. Канцерогенные вещества и их гигиеническое нормирование в окружающей среде / И.Я. Янышева, И.А. Черниченко, Н.В. Баленко, И.С. Киреева. – Киев: Здоров'я, 1977. – 134 с.

21. Acquarella J.E. Future directions in epidemiologic studies of 1,3-butadiene-exposed workers // *Environ. Health Perspect.* – 1990. – Vol. 86: Conference on Environmental Health in 21st Century, Research Triangle Park, April 5–6, 1988. – P. 129–130.

22. McKinney P.A., Alexander F.E. // *Brit. Med. J.* – 1991. – Vol. 302, № 23. – P. 681–687.

23. Ott M.G., Teta M.J., Greenberg H.L. Lymphatic and hematopoietic tissue cancer in a chemical manufacturing environment // *Am J Ind Med.* – 1989. – Vol. 16, № 6. – P. 31–43.

24. Токсикология и гигиена продуктов нефтехимии и нефтехимических производств: 2-я Всесоюз. конф. – Ярославль, 1968. – С. 3.

25. Иродова Т.В., Скворцова Н.Н. Влияние атмосферного загрязнения воздуха на распространение рака легкого // *Гигиена и санитария.* – 1981. – № 7. – С. 9–12.

26. Баткина И.Б. Экспериментально-клинические материалы по гигиеническому обоснованию предельно допустимой концентрации дивинила в воздухе производственных помещений: автореф. дис. ... канд. мед. наук / Воронежский гос. мед. ин-т. – Воронеж, 1966. – 20 с.

27. Шугаев Б.Б. Токсичность тиолов // *Актуальные вопросы гигиены труда, промышленной токсикологии, профпатологии и коммунальной гигиены в нефтехимической и химической промышленности.* – Уфа, 1969. – С. 92–93.

28. Рапопорт И.А. Мутагенный эффект промышленных ядов и других токсических веществ // Вопросы общей промышленной токсикологии. – Л., 1963. – С. 67–75.

29. Стрекалова Э.З. Сравнительная характеристика общетоксического и специфического мутагенного действия окиси этилена на млекопитающих: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Ин-т гигиены труда и проф. заболеваний АМН СССР. – М., 1971. – 27 с.

30. Бакиров А.Б. Здоровье работающих в нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности // Региональные проблемы профилактической медицины: материалы междунар. конф. – Великий Новгород, 1999. – С. 60–61.

31. Collection and Determination of 1,3-Butadiene Using Passive Dosimeters and Automatic Thermal Desorption / Chaoliang Yao, Dennis C. Krueger, Karl. R. Loos, John W. Koehn // American Industrial Hygiene Association Journal. – 1997. – 58 (1). – P. 44–50. DOI: 10.1080/15428119791013071

References

1. Boldenko N.A. Upravlencheskie problemy i ikh resheniia. available at: <http://www.vevivi.ru/best/> (accessed 7 June 2021).

2. Bulatov A.I., Makarenko P.P., Shemetov V.Ju. Ochrana okruzhajushhej sredy v neftegazovoj promyshlennosti [Environmental protection in the oil and gas industry]. Moscow: Nedra, 1997, 484 s.

3. Jetilenoksid. Himicheskaja jenciklopedija [Ethylene oxide. Chemical Encyclopedia]. Moscow, Sovetskaja jenciklopedija, 1988, vol. 5, pp. 990–991.

4. Informacionno-tehnicheskij spravocnik po nailuchshim dostupnym tehnologijam Proizvodstvo osnovnyh organicheskikh himicheskikh veshhestv [Information and technical guide to the best available technologies. Production of basic organic chemicals]. Moscow, 2019.

5. Ob utverzhdenii perechnja zagraznjajushhix veshhestv, v otnoshenii kotoryh primenjajutsja mery gosudarstvennogo regulirovanija v oblasti ohrany okruzhajushhej sredy: Rasporyzhenie Pravitel'stva RF ot 8 ijulja 2015 g. № 1316-r. Available at: <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=1&documentId=371561> (accessed 7 June 2021).

6. Krupnotonnazhnoe proizvodstvo osnovnyh organicheskikh himikatov [Best Available Techniques Reference Document in the Large Volume Organic Chemical Industry].

7. Shaham J., Shabtai P., Ribak J. Cytogenetic changes in ethylene oxide-exposed workers: a challenge to occupational medicine. *Isr J Med Sci.* 1992, Aug.–Sep., 28 (8–9), pp. 602–604.

8. Shore R.E., Gardner M.J., Pannett B. Ethylene oxide: an assessment of the epidemiological evidence on carcinogenicity. *Br J Ind Med.* 1993, Nov., 50 (11), pp. 971–997.

9. Stayner L., Steenland K., Greife A. et al. Exposure-response analysis of cancer mortality in a cohort of workers exposed to ethylene oxide. *Am. J. Epidemiol.* 1993, Nov. 15, 138 (10), pp. 787–798.

10. Tomkins D.J., Haines T., Lawrence M., Rosa N. A study of sister chromatid exchange and somatic cell mutation in hospital workers exposed to ethylene oxide. *Environ Health Perspect.* 1993, Oct., 101, Suppl. 3, pp. 159–164.

11. Tompa A., Major J., Jakab Matyas G. Is breast cancer cluster influenced by environmental and occupational factors among hospital nurses in Hungary? *Pathol. And Oncol. Res.*, 1999, № 2, pp. 117–121.

12. Valeeva H.N. Rezul'taty reograficheskix issledovanij legkih u rabochix proizvodstva jetilendiamina [Results of rheographic studies of the lungs in ethylenediamine production workers] *Gigiena truda i ohrana zdorov'ja rabochix v nefjtanoj i neftehimicheskij promyshlennosti*, 1976, vol. 9, pp. 74–77.

13. Walker V.E., Fennell T.R., Upton P.B. et al. Molecular dosimetry of DNA and hemoglobin adducts in mice and rats exposed to ethylene oxide. *Environ Health Perspect.* 1993, Mar., 99, pp. 11–17. Available at: <https://doi.org/10.1289/ehp.939911> (accessed 7 June 2021).

14. Walker V.E., Skopek T.R. A mouse model for the study of in vivo mutational spectra: sequence specificity of ethylene oxide at the hprt-locus. *Mutat Res.*, 1993, Jul., 288 (1), pp. 151–162. Available at: [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(93\)90216-3](https://doi.org/10.1016/0027-5107(93)90216-3) (accessed 7 June 2021).

15. Walker V.E., Wu K.Y., Upton P.B. et al. Biomarkers of exposure and effect as indicators of potential carcinogenic risk arising from in vivo metabolism of ethylene oxide. *Carcinogenesis*, 2000, 21 (9), p. 1661–1669. Available at: <https://doi.org/10.1093/carcin/21.9.1661> (accessed 7 June 2021).

16. Wong O., Trent L.S. An epidemiological study of workers potentially exposed to ethylene oxide. *Br J Ind Med.*, 1993, Apr., 50 (4), pp. 308–316. Available at: <http://dx.doi.org/10.1136/oem.50.4.308> (accessed 7 June 2021).
17. Zhang L., Zhong X., Zhang M. A study on the mechanism of damage to DNA in rats by ethylene oxide. *Chung Hua Yu Fang I Hsueh Tsa Chih*, 1997, № 31 (4), pp. 199–201.
18. Zhong X., Zhang L., Wang Y. Effects of ethylene oxide on activity of DNA methylase in rats. *Chung Hua Yu Fang I Hsueh Tsa Chih*, 1997, May., 31 (3), pp. 160–162.
19. Saprykina A.G. Jepidemiologicheskie dannye o zaboлеваemosti zlokachestvennymi opuholjami sredi rabotajushhih v neftepererabatyvajushhej promyshlennosti. *Voprosy onkologii*, 1990, vol. 36, no. 4, pp. 409–414.
20. Janyшева I. Ja., Chernichenko I. A., Balenko N. V., Kireeva I. S. Kancerogennye veshhestva i ih gigienicheskoe normirovanie v okruzhajushhej srede [Carcinogenic substances and their hygienic regulation in the environment]. Kiev: Zdorov'ja, 1977, 134 p.
21. Acquarella J.E. Future directions in epidemiologic studies of 1,3-butadiene-exposed workers. *Environ. Health Perspect.* 1990. Vol. 86: Conference on Environmental Health in 21st Century, Research Triangle Park, April 5–6, 1988, pp. 129–130.
22. McKinney P.A., Alexander F.E. *Brit. Med. J.* 1991, vol. 302, № 23, pp. 681–687.
23. Ott G.M., Teta J.H., Greenberg N.L. *Amer. J. Ind. Med.* 1989, vol. 16, № 6, pp. 631–643.
24. Toksikologija i gigiena produktov neftehimii i neftehimicheskikh proizvodstv [Toxicology and hygiene of petrochemical products and petrochemical industries]. 2-ja Vses. konf. Jaroslavl', 1968, p. 3.
25. Ripp G.H. Biologicheskoe dejstvie i gigienicheskoe znachenie atmosferyh zagrjaznenij [Biological effect and hygienic significance of atmospheric pollution]. Vyp. 10. Moscow, 1967, p. 33–36.
26. Batkina I.B. Jeksperimental'no-klinicheskie materialy po gigienicheskomu obosnovaniju predel'no dopustimoj koncentracii divinila v vozduhe proizvodstvennyh pomeshhenij. Avtoref. kand. diss. Voronezh, 1966.
27. Shugaev B.B. Farmakologija i toksikologija. 1968, № 3, p. 360–363.
28. Rappoport I.A. Vopr.: obshh. prom. toksikol. Izd. Len. in-ta gig. truda i prof. zabelev. L., 1963, pp. 67–75.
29. Strekalova Je.Z. Sravnitel'naja harakteristika obshhetoksicheskogo i specificheskogo mutagenogo dejstvija oksii jetilena na mlekopitajushhih. Avtoref. kand. diss. In-t gig. truda i prof. zabelev. AMN SSSR. M., 1971.
30. Gigiena truda i ohrana zdorov'ja rabochih nefljanov i neftehimicheskoi promyshlennosti. Trudy Ufimsk. NII gig. truda. 1969, T. 5, p. 38.
31. Yao Chaoliang, Krueger Dennis C., Loos Karl. R., Koehn John W. Collection and Determination of 1,3-Butadiene Using Passive Dosimeters and Automatic Thermal Desorption. *American Industrial Hygiene Association J.*, 1997, 58 (1), pp. 44–50. DOI: 10.1080/15428119791013071

Получено 07.07.2021

T. Ulanova, T. Nurislamova, O. Mal'ceva

METHODS FOR AIR CONTROL IN URBANIZED AREAS BY MARKER SUBSTANCES FORMED AT PETROCHEMICAL ENTERPRISES

The analytical review provides data on foreign and domestic analytical techniques and methods used in the chemical-analytical control of the content in the air of markers substances of organic synthesis. The conducted analysis of the scientific and methodological literature made it possible to conclude that the majority of modern methods for the determination of potentially hazardous chemical compounds of carcinogens – 1,3-butadiene and ethylene oxide in the air in the Russian Federation are characterized by insufficient selectivity, low sensitivity and laboriousness of preparing air samples for

chemical analysis. Methods for the quantitative determination of 1,3-butadiene and ethylene oxide in air using high-performance capillary gas chromatography are described in foreign literature. A photoionization detector is used as a detector, which is characterized by high sensitivity to 1,3-butadiene and ethylene oxide. The minimum concentration of 1,3-butadiene detected in air using a photoionization detector is $6.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. At present, in the chemical analysis of foreign analytical laboratories, gas chromatography-mass spectrometric methods are widely used, which are most effective in the analysis of complex mixtures of organic compounds and allow not only to separate all components of the mixture, but also to confirm the structure of the studied components by the identification method using mass spectral data libraries. Analysis of scientific domestic and foreign literature showed that developers pay special attention to sampling 1,3-butadiene and ethylene oxide from air, which increases the sensitivity and improve the metrological characteristics of the determination.

Keywords: markers substances of organic synthesis, 1,3-butadiene and ethylene oxide, analytical method, chemical-analytical control.

Уланова Татьяна Сергеевна (Пермь, Россия) – доктор биологических наук, заведующий отделом химико-аналитических методов исследования, Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения (614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82, e-mail: ulanova@fcrisk.ru).

Нурисламова Татьяна Валентиновна (Пермь, Россия) – доктор биологических наук, заведующий лабораторией методов газовой хроматографии, Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения, профессор кафедры охраны окружающей среды, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: nurtat@fcrisk.ru).

Мальцева Ольга Андреевна (Пермь, Россия) – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории методов газовой хроматографии, Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения (Россия, 614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82, e-mail: malceva@fcrisk.ru).

Tatyana Ulanova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Biological Sciences, Head of the Department of Chemical and Analytical Research Methods, Federal Research Center for Medical and Preventive Technologies of Public Health Risk Management (614045, Perm, 82 Monastyrskaya str., e-mail: ulanova@fcrisk.ru).

Tatyana Nurislamova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Biological Sciences, Head of the Laboratory of Gas Chromatography methods, Federal Research Center for Medical and Preventive Technologies of Public Health Risk Management, Prof. Environmental protection, Perm National Research Polytechnic University (614045, Perm, 82 Monastyrskaya str., 614990, Perm, Komsomolsky Prospekt, 29, e-mail: nurtat@fcrisk.ru).

Olga Mal'tseva (Perm, Russian Federation) – Candidate of Biological Sciences, Researcher at the Laboratory of Gas Chromatography Methods, Federal Research Center for Medical and Preventive Technologies of Public Health Risk Management (614045, Perm, 82 Monastyrskaya str., e-mail: malceva@fcrisk.ru).