

*А.С. Яценко*

*A.S Yatsenko*

Уральский государственный университет путей сообщения, г. Екатеринбург

The Ural State transport university, Yekaterinburg

A.Yatsenko@ usurt.ru

## **Биологическая агрессивность асбестосодержащих пылей**

### **в производстве АФД**

### **Biological aggression of the asbestos containing dusts in the asbestos formed details (AFD) production**

*Аннотация.* В статье представлены основные сведения об использовании хризотил-асбеста в народном хозяйстве, как в России, так и за Рубежом. Рассмотрены некоторые физико-химические свойства и представлены некоторые данные результатов долгосрочных экспериментов на фиброгенность и канцерогенность пылей, выделяющихся, как в производстве асбестоформованных деталей, так и при их эксплуатации. Работа выполнена на основании утвержденного плана НИР № Т-125 : «Исследование концентрации волокон хризотил-асбеста в атмосферном воздухе, при износе тормозных изделий».

*Abstract.* The article contains main data concerning the economics appliance of chrysotile asbestos in Russia as well as abroad. Some physico-chemical characteristics were considered, and also, some data results of long-term experiments on fibrogenicity and carcinogenecity caused by dusts emitted while asbestos formed details production and also while their maintenance. The study was performed according to the approved plan of research work № Т-125 : “Study of chrysotile asbestos fiber concentration in the atmospheric air while brake items wearing process”.

*Ключевые слова:* Хризотил-асбест (ХА), Фрикционные и тормозные изделия, Фиброгенность, Канцерогенность, Оксипролин, Форстерит, асбестобакелит, Асбесторезина, Безасбестовые композиции.

*Keywords:* The Chrysotile asbestos (CA), Frictional and brake items, Fibrogenicity, Carcinogenicity, Oxypoline, Forsterite, Asbestos bakelite, Asbestos rubber, Asbestos free compositions

**1. Введение.** Асбест, благодаря своим уникальным свойствам ( прочности, эластичности волокон, тепло- и электропроводности, а также химической и термической стойкости ), находит широкое применение в

различных отраслях промышленности. Одним из основных направлений производства, где используется хризотил-асбест (ХА) является – изготовление фрикционных изделий: тормозные накладки, кольца ( содержание ХА в которых составляет не менее 40-50%).

Россия является основным лидером в мировом производстве ХА и располагает развитой асбестобрабатывающей промышленностью. В индустриально развитых странах мира около 10% асбеста используется для приготовления асбесто-формованных деталей ( АФД), содержащих от 15 до 72% ХА. Технический прогресс и, в том числе, бурное развитие всех видов транспорта, неуклонно ведет к наращиванию производства АФД, предназначенных для сбора тормозных систем и секторов сцепления транспортных средств.

Производство АФД и ремонт тормозных систем автотранспорта сопровождается поступлением в воздушную среду сложного комплекса вредных веществ и аэрозолей, содержащих асбест и другие компоненты фрикционных изделий. Многочисленные литературные данные очень противоречивы: от признания умеренного онкологического риска до выраженного фиброзного и онкогенного действия, даже при сравнительно коротком периоде экспозиции.

В настоящее время, в связи с повышенным потреблением асбеста в крупных городах увеличивается, помимо асбестоза, также количество злокачественных опухолей – мезотелиом плевры и перитонеума. Поэтому асбест рассматривается многими странами как характерная для современного города вредность (modern urban hazard). Конвенцией МОТ № 162 1986 г « Об охране труда при использовании асбеста», охватывающей все виды деятельности, связанные с воздействием асбеста на работников, определены профилактические меры предупреждающие вредное воздействие на здоровье человека. Также в соответствии с Рекомендациями № 172 Международной организации труда «Об охране труда при использовании асбеста» (Женева, 72-сессия генеральной конференции МОТ, 1986 ) определено, что в основе

запрещения или разрешения использования асбеста и асбестосодержащих изделий должна лежать научная оценка их опасности для здоровья.

На основе результатов научных исследований канцерогенных веществ, Международное агентство по изучению рака отнесло асбест к первой, наиболее опасной категории списка канцерогенов, для которых существуют достоверные сведения о канцерогенности их для человека. Природу агрессивного биологического эффекта асбеста нельзя считать до конца установленной. В течении многих лет и до н.в., за рубежом, идут споры о корреляции биологической агрессивности и размеров респирабельных волокон, их жесткости, химической формуле, кристаллической решетке и механизмов фагоцитоза.

В настоящее время принято считать, что наиболее биологически активными респирабельными волокнами считаются те, у которых диаметр (D) не более 3 мкм а длина (L) не менее 5 мкм, при условии,  $L : D$  не менее 3:1 Safety in the USA of Asbestos. Geneva, 1984.

Учитывая все выше изложенное, неудивительно, что потребление асбеста в Европе в последнее время быстро сокращается. С 01. 01. 1997 г использование асбеста было запрещено во Франции. С 2005 г применение асбеста в Европейском союзе полностью запрещается [1, 2] , а это более, чем 3000 изделий, содержащих асбест и крайне необходимые для народного хозяйства.

К тому же надо отметить, что ранее асбест широко применялся в народном хозяйстве, так например в Италии [3] асбоцементные изделия накапливались в период с 1904 по 1985гг и их огромное кол-во распространилось по всей стране. В этой работе предложено после специальной обработки асбестосодержащих материалов использовать их в качестве минеральной добавки в производстве строительных материалов. Правительственные документы не только запрещают использовать асбестосодержащие материалы, но и настаивают на необходимости утилизировать эти изделия, со специальными методами обработки и на

специальных полигонах, к которым предъявлены достаточно высокие требования. В одних работах [4], предлагается использовать микроволновую радиацию для обезвреживания асбестосодержащих материалов и их отходов, в Корее [5] предложена термохимическое разрушение кровельного листа, содержащего асбест, с использованием 5 N отработанной серной кислотой и температурным воздействием, в других работах [6] предложен метод карбонизации, изменяющей кристаллическую решетку и соответственно свойства. В Греции для утилизации асбестосодержащих отходов предложено использовать не действующие шахты. Использование недействующих шахт (например, на открытых карьерах и подземных рудниках) как объектов утилизации бытовых и опасных отходов был рассмотрен развитыми странами Европейского Союза. Использование недействующих шахт с успехом применяется в ряде стран, таких как Германия, Италия, Англия и др. [7]. Однако, в развивающихся странах, в которых проживает до 80% всего населения Земли, ХА используется в различных отраслях промышленности и в строительстве жилья [8], ХА вновь не включен в список опасных веществ роттердамской конвенции [9]. В России, согласно утвержденному перечню, разрешено к использованию три тысячи видов продукции, содержащей ХА [10]. Во многих зарубежных странах, на основании Конвенции № 162 МОТ, все решительнее утверждается другой путь предупреждения болезней вызванных использованием асбеста. Он заключается в замене ХА менее вредными искусственными минеральными волокнами (ИМВ) – кристаллическими или аморфными.

Известно, что тормозные накладки в процессе эксплуатации подвергаются значительным зональным напряжениям. Так, например, в процессе торможения автомашин в следствии возникающего высокого давления и повышенной локальной температуры в волокнах ХА происходит потеря гигроскопической и конституционной воды в результате чего они практически полностью превращаются в неагрессивный биологическом смысле материал под названием форстерит [11].

## 2. Эксперименты

2.1 Нами [11], в результате проведенного рентгенофазового анализа, на дифрактометре ДРОН-2,0 и инфракрасного спектроскопического анализа на спектрометре «Specord JK75» было установлено, что в образцах пылей, выделяющихся при механической обработке АФД, а также и при торможении, форстерит практически отсутствует, следовательно исследуемые пыли не теряют свою потенциальную биологическую агрессивность

2.2. Фиброгенное действие исследовалось в хронических экспериментах при интратрахеальном пути введения образцов пылей. Крысам с исходным весом 160-180 г бескровным способом вводили по 50 мг различных видов пылей, в виде взвеси в 1 мл физиологического раствора, контрольной группе вводились по 1 мл соответствующего раствора без пыли. При интратрахеальном введении пыли ХА заметны типичные для экспериментального асбестоза клеточно-пылевые узелки с характерными многоядерными клетками инородных тел, по периферии которых развиваются тонкие коллагеновые волокна. Диффузно-склеротические изменения медленно прогрессируют. Образцы пылей асбестобакелита, асбесторезины, пыли выделяющейся при торможении ( истирание тормозных накладок), а также безасбестовые, базальтсодержащие композиции, также приводят к образованию мелких клеточно-пылевых узелков, однако склеротические реакции менее выражены, чем при введении пыли ХА. Диффузно-склеротические изменения, как правило, не прогрессируют. Через 3 и 6 месяцев после введения исследуемых образцов пылей средний вес сухих легких, лимфоузлов, а также содержание липидов и оксипролина в ткани легкого во всех подопытных группах увеличился, по сравнению с контролем, однако все значения этих показателей ниже, чем в группе, запыленных ХА. Все различия между весовыми и биохимическими показателями статистически значимы.

Показатели содержания суммарного оксипролина и липидов в легких уже в ранние сроки позволяют судить о степени развития фиброзного процесса и,

следовательно, о кониозоопасности пыли. Содержание оксипролина в легких крыс представлено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание оксипролина (в мкг) в легких крыс, при интратрахеальном запылении (на 100 г массы тела)

Образцы введенной пыли	Оксипролин	
	через 3 месяца после введения	через 6 месяцев после введения
Безасбестовые композиции (на основе базальта)	2180,0±210,0	1960,6±160,6
Асбесторезиновые композиции	1890,0±60,0	2150,0±190,0
Асбестобакелитовые композиции	3199,5±212,6	3924,2±203,8
Пыль собранная из тормозных барабанов	3208,2±177,2	3527,4±97,4
Асбест	2290,0±130,0	2980,0±100,0
Кварц	не определялся	4600,0±240,0
Пыль базальтовых волокон (БВ) Микро - БВ	1764,7± 123.3	2647,0± 184.9
Ультра-БВ	2588,2± 180.8	2705,9± 189.0
Супертонкие БВ	2352,9± 164.4	2647,0±184.9
Контроль	1220,0±900	1520,0±100

2.3. Сравнительная оценка онкогенных свойств пылей изучалась в долгосрочных экспериментах на белых беспородных крысах при внутрибрюшинном пути введения. В качестве положительного контроля использовалась пыль баженковского хризотил-асбеста, канцерогенность которого доказана в многочисленных экспериментах. Образцы пылей вводились двукратно, с интервалом в 1 месяц, в разовой дозе 25 мг на животное в виде взвеси в физиологическом растворе. Контрольным животным вводили

физиологический раствор. Наблюдение за животными велось до конца их жизни. Данные экспериментов по определению онкогенности изучаемых образцов пылей представлена в таблице 2.

Таблица 2

Результаты экспериментов по сравнительной оценке онкогенных свойств изучаемых пылей

№ эксперимента	Вводимые вещества	Число крыс	% крыс со злокачественными опухолями
1.	1. Хризотил-асбест	76	31,5±5,3
	2. Асбестобакелит	92	10,8±3,2
	3. Асбесторезина	78	10,2±3,4
2.	1.Хризотил-асбест	54	20,3±5,3
	2.Асбесторезиновая пыль, собранная из тормозных барабанов (Т-167)	65	3,0±2,1
	3.Базальтсодержащие композиции:		
	407-10	64	3,1±2,1
	Е-251	65	4,6±2,5
3.	1. Контроль	110 60 50	-
	2. Хризотил-асбест		45,0±6,4
	3. УТБВ		14,0±1,6

### 3. Результаты и дискуссия

3.1 Эпидемиологический анализ смертности от злокачественных новообразований среди рабочих производства АФД Уральского завода Асбесто-технических изделий не выявил повышенного онкологического риска. Также установлено, что показатели стандартизованного относительного риска (СОР) в когорте Ярославского завода АТИ не превышают уровня смертности от злокачественных новообразований городского населения нм среди женщин, ни среди мужчин. Анализ онкологической смертности в различных подкогортах, отличающихся между собой преобладанием различных видов асбестсодержащих пылей установил, что онкологический риск развития рака

желудка достоверно повышен только среди лиц обоего пола подготовительного и приготовительного цехов, где преобладает пыль ХА. Однако в целом, показатели онкологической смертности находятся на уровне контроля. В остальных подкогортах рабочих, занятых формовкой, прессовкой, механической обработкой повышенный риск смертности от злокачественных новообразований не установлен [12].

В экспериментах установлено, что все образцы пылей, выделяющихся в производстве АФД, так и при их эксплуатации обладают значительно менее выраженными онкогенными свойствами, чем ХА. Также установлено, что продолжительность жизни животных со злокачественными новообразованиями запыленными образцами пылей выделяющихся в производстве АФД, так и при их эксплуатации значительно дольше по сравнению с продолжительностью жизни животных запыленных ХА. Не установлено существенной разницы между онкогенной активностью пылей асбестобакелита и асбесторезины и пылью, выделяющейся при износе тормозных накладок в процессе торможения автомашин. Пыль от тормозных изделий, созданных на основе базальтового волокна практически не отличается по онкогенности от пылей АФД.

3.2 Фиброгенная активность пылей на асбестовой основе не отличается от таковой на основе безасбестовых композиций. Химические добавки (хлоранил, полиэфиракрилат, белила цинковые) используемые в рецептуре, не оказывают серьезного влияния на фиброгенность. Таким образом, как гистологические наблюдения, так и биохимические показатели свидетельствуют о существенно меньшей фиброгенной активности пылей, выделяющихся в производстве АФД и пылей выделяющихся при торможении, в сравнении с ХА, тем более с кварцем. Что касается фиброгенности безасбестовых композиций в т.ч. и самих базальтовых волокон, то существенного снижения их биологической агрессивности не наблюдается.

**4. Выводы и Заключение.** Учитывая технические характеристики ХА и природные залежи как в России так и за Рубежом, отсутствие заменителей полностью удовлетворяющих по техническим свойствам и биологической



агрессивности, основные направления производств, связанных с ХА, можно предположить, что он будет еще достаточно долго использоваться в народном хозяйстве. Также надо отметить, что в н.в., произошли существенные изменения в технологии фрикционных изделий, что может существенно сказаться на физико-химических свойствах выделяющихся пылей, при механической обработке, а также изменился скоростной режим автотранспортных средств и масса транспорта значительно увеличилась. Согласно основным принципам международной конвенции МОТ о безопасной работе с асбестом (1986) важнейшей мерой профилактики профзаболеваний является замена асбеста. Однако, как было показано выше, биологическая активность пылей от тормозных изделий на основе базальтовых волокон оказалась весьма близкой к пыли от изделий на асбестовой основе. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования по поиску заменителей. Также, общеизвестно, что у одних рабочих со сравнительно малой пылевой экспозиции сравнительно быстро развивались злокачественные новообразования, а у других с огромным производственным стажем онкология не выявлялась. Значит можно предположить, что у рабочих онкоопасных профессий значительно варьирует потенциал антимутиационных механизмов, которые положены в основу объяснения возникновения злокачественных новообразований. Следовательно, в этом направлении, также необходимо проводить исследования: выявить критерии опасности возникновения новообразований, что в последствии можно использовать при профессиональных медицинских отборах для онкоопасных профессий.

#### **Список литературы**

1. Calls for worldwide asbestos ban 12093.aspx – France Calls For Worldwide Asbestos Ban. [ Электронный ресурс] URL<http://www.industryweek.com/articles/france>.
2. Каталог минералов [Электронный ресурс] - URL: <http://www.catalogmineralov.ru/mineral/1502.html>.
3. F. Colangelo, R. Cioffi, M. Lavorgna, L. Verdolotti, L. De Stefano// . Journal of Hazardous Materials 195 (2011) 391-397. [WWW.elsevier.com/locate/jhazmat](http://WWW.elsevier.com/locate/jhazmat)

4. K. Granat, D. Nowak, M. Pigieli, W. Florczak, B. Opyd.// Application of microwave radiation in innovative process of neutralizing asbestos-containing wastes// Archives of Civil and Mechanical Engineering 15 (2015) 188-194.

5. Seong-Nam Nam, Seongkyeong Jeong, Hojoo Lim// Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. . Journal of Hazardous Materials 265 (2014) 151 - 157. [WWW.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)

6. Greeshma Gadikota, Claudio Natali, Chiara Boschi, Ah-Hyung Alissa Park.// Morphological changes during enhanced carbonation of asbestos containing material and its comparison to magnesium silicate minerals. Journal of Hazardous Materials 264 (2014) 42-52. [WWW.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)

7. Evangelos Gidarakos, Kalliopi Anastasiadou, Emmanuil Koumantakis, Stappas Nikolaos// Investigative studies for the use of an inactive asbestos mine as a disposal site for asbestos wastes//. Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 955 - 965. [WWW.elsevier.com/locate/jhazmat](http://www.elsevier.com/locate/jhazmat)

8. Асбест в мире [Электронный ресурс].-URL: <http://hesa.etui-rehs.org/uk/dossie/dossier.asp>.