

В. Г. ЧАЛАБОВ

КАНЦЕРОГЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ
В ОТРАБОТАВШИХ ГАЗАХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
И МЕТОДЫ ИХ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ

С ростом автомобильного движения в крупных городах и промышленных центрах усиливается загрязнение атмосферного воздуха, так как двигатели городского транспорта вместе с отработавшими газами выбрасывают в воздух много вредных веществ, как окись углерода, альдегиды, окислы азота, сажа и несгоревшие углеводороды, в том числе канцерогенные вещества.

Как советскими, так и зарубежными исследователями в атмосферном воздухе населенных мест обнаружено наличие канцерогенных многоядерных ароматических углеводородов, из которых наиболее распространенным и обладающим высокой бластомогенной активностью является 3,4-бензпирен [3].

За последние годы в ряде стран наблюдается резкий рост заболеваемости раком легких [5, 8]. Многие авторы связывают это с возможностью воздействия на организм человека канцерогенных агентов, находящихся в окружающей внешней среде и особенно во вдыхаемом воздухе. Имеющиеся в настоящее время различные взгляды на этиологию и патогенез раковых заболеваний не отрицают существование во внешней среде канцерогенных веществ и их действие на организм животных и человека, вызывающих злокачественные опухоли.

На образование канцерогенных веществ в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания значительное влияние оказывают свойства частиц сажи и условия, при которых они образуются в цилиндрах двигателя. Трудности в определении канцерогенных веществ заключаются не только в том, что они содержатся в малых количествах, но и в том, что эти вещества в большинстве случаев настолько смешаны с сажой, что расщепление их представляет сложную проблему.

При впрыскивании сажи, содержащей 3,4-бензпирен, экспериментальным животным раковые заболевания возникают только тогда, когда одновременно вводятся и специальные растворители [10]. Все же такой прочно связанный 3,4-бензпирен не совсем безопасен, так как, по мнению некоторых исследователей, влияние даже самых незначительных доз канцерогенных веществ может суммироваться в живом организме на протяжении всей жизни.

Попытки установить связь между действием отработавших газов двигателей внутреннего сгорания и появлением рака легкого у человека

были сделаны Брокбанком [7] и Хатчинсоном [9]. Однако авторам не удалось установить этиологическую или патогенетическую связь между этими явлениями. До настоящего времени имеется сравнительно мало исследований, посвященных изучению содержания канцерогенных веществ в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания и их бластомогенного действия на живой организм.

Лабораторией профилактики канцерогенных воздействий Института экспериментальной и клинической онкологии Академии медицинских наук СССР совместно с научно-исследовательской и конструкторской лабораторией аппаратов и процессов нейтрализации отработавших газов автомобильных двигателей проводятся систематические исследования состава отработавших газов двигателей внутреннего сгорания с целью обнаружения в них канцерогенных веществ и изыскиваются способы их нейтрализации.

Для отбора смолистых веществ и сажи, содержащихся в отработавших газах, последние пропускались через фильтр из синтетической ткани БФ, устанавливаемый в специальном патроне. Разработанная нами для таких исследований установка (рис. 1) универсальна, и ее можно подключить к любому двигателю, испытываемому на стенде. После отбора

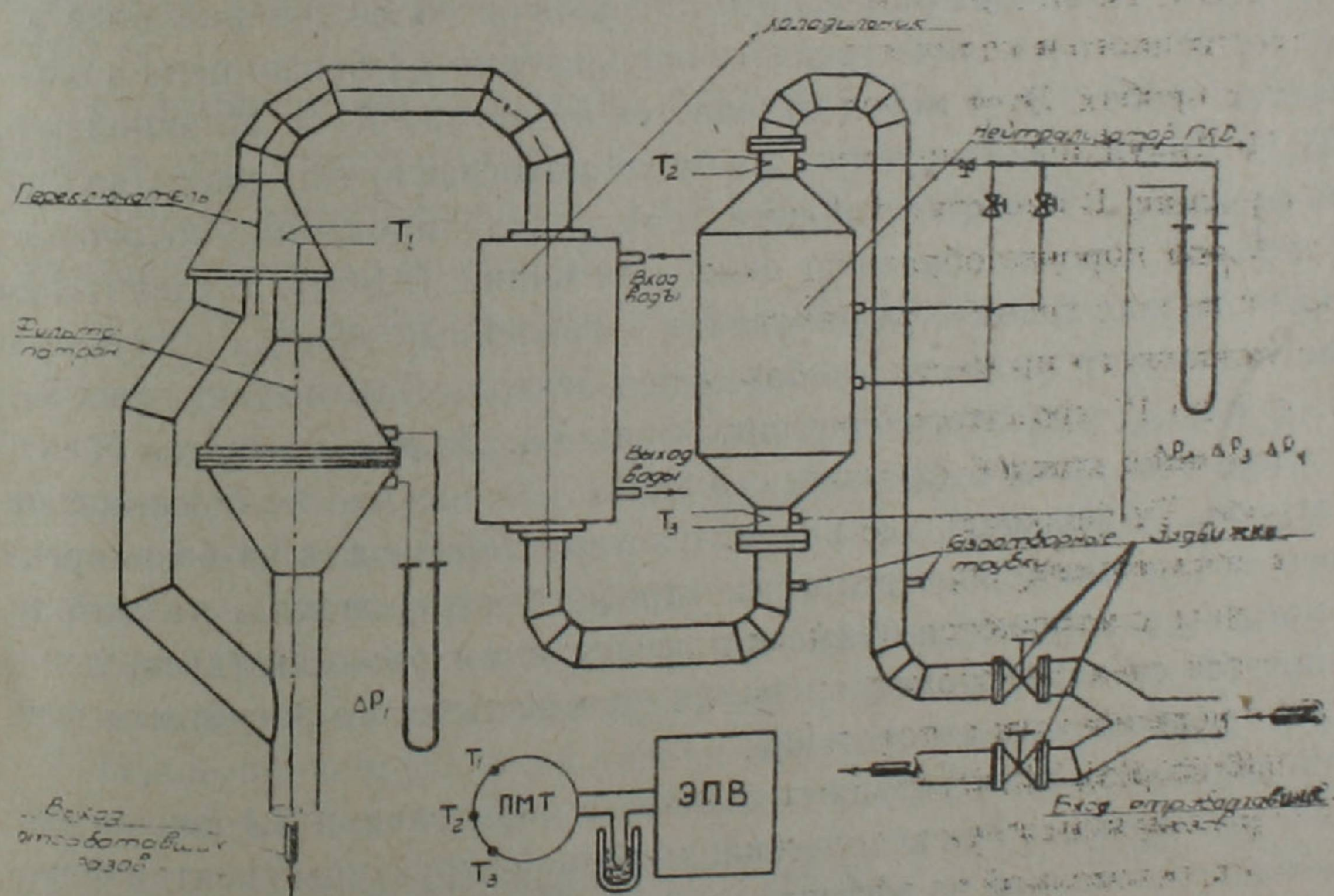


Рис. 1. Схема универсальной стендовой установки для отбора проб отработавших газов и их нейтрализации.

проб отработавших газов фильтр подвергался экстрагированию в 500 мл перегнанного кипящего бензола в колбе с обратным холодильником в водяной бане в течение 30 мин. Фильтр, извлеченный из экстракта, тщательно отжимался, после чего подвергался повторному экстрагированию в тех же условиях.

В 1950 г. А. А. Ильиной [1] был предложен флуоресцентно-спектральный метод определения 3,4-бензпирена. Основой для методики по-

служила способность 3,4-бензпирена давать яркую фиолетового цвета флуоресценцию, имеющую характерные полосы поглощения в синей части спектра. По наличию последних можно судить о присутствии 3,4-бензпирена в исследуемых смолах. А. А. Ильина определила, что вазелиновое масло растворяет 3,4-бензпирен значительно лучше, чем многие другие флуоресцирующие ингредиенты смолы, и ослабляет действие тушителей, присутствующих в смоле, и действие кислорода. Поэтому рекомендуется пробу смолы растворять в вазелиновом масле, тщательно перемешивать и через 1/2—1 ч. фотографировать спектр флуоресценции.

А. А. Ильина пыталась количественно определить 3,4-бензпирен по числу его полос в спектре флуоресценции. Так, наличие одной наиболее интенсивной полосы (длина волны $\lambda = 403,4$ мк) свидетельствует о присутствии 0,001% 3,4-бензпирена, двух полос ($\lambda = 403,5$ мк и $\lambda = 428$ мк) — 0,005% и т. д. Однако эти признаки не всегда отвечают действительному содержанию 3,4-бензпирена в смоле. В одинаковой навеске смол различного состава появление одной самой интенсивной полосы наблюдалось при различных количествах 3,4-бензпирена — от 0,001 до 0,005%. Поэтому этот метод можно рассматривать как ориентировочно-количественный.

В 1955 г. П. П. Дикуном [2] был предложен более совершенный метод качественного и количественного определения 3,4-бензпирена в определяемых пробах. Этот метод отличается от метода А. А. Ильиной тем, что П. П. Дикун анализируемую пробу хроматографирует, разделяя пробу на фракции. В качестве сорбента для фракционирования употребляет прокаленную порошкообразную окись алюминия (Al_2O_3). Выделителем служит в начале хроматографирования петролейный эфир, к которому в конце указанного процесса прибавляется бензол от 10 до 50%; получается от 4 до 12 хроматографических фракций. Далее снимается спектр флуоресценции каждой фракции совместно с чистым 3,4-бензпиреном как эталон. Ту фракцию, где находятся характерные для 3,4-бензпирена полосы поглощения, подвергают спектрофотометрированию по методу, при котором учитываются примеси в исследуемой фракции (вычисление результатов спектрофотометрирования производится по расчетным формулам, предлагаемым автором [2]).

Возможности спектрального анализа в определении 3,4-бензпирена сильно расширяются при использовании тонкой структуры спектра флуоресценции, основанной на эффекте проф. Э. В. Шпольского.

В течение ряда последних лет, в особенности после обнаружения Э. В. Шпольским с сотрудниками [6] возможности получения квазилинейчатых спектров ряда органических соединений в замороженных при 196°C растворах и парафинов, спектральнолюминесцентные методы находят все более широкое применение при анализе сложных смесей. Использование эффекта Э. В. Шпольского приводит к повышению точности и чувствительности не менее чем в два раза по сравнению с спектрофотометрическим методом, предложенным П. П. Дикуном [2]. Качественное и количественное определение 3,4-бензпирена в наших исследованиях

проводилось по квазилинейчатым спектрам флуоресценции в н-октане при температуре кипения жидкого азота.

Сравнение двух различных методов количественного анализа (метод добавок [11] и метод внутреннего стандарта [2]) показало, что несмотря на их высокую чувствительность и точность анализ методом добавок по линейчатым спектрам люминесценции замороженных н-парафиновых [6] растворов имеет несомненные преимущества. В этом случае исключается целая серия ошибок, связанных с присутствием в растворе посторонних примесей, и при определенных условиях становится возможным уменьшение, а в ряде случаев исключение операций предварительного хроматографического фракционирования. Это в свою очередь связано с большим выигрышем времени и уменьшением потерь вещества, неизбежных при хроматографии.

Поэтому мы применили для анализа методику [4], которая основывается на методике Мюэля и Лакруа [11].

Возбуждение люминесценции осуществлялось группой ртутных линий в области 366 мкм (лампа ДРШ-250 с фильтром Вуда).

Кюветой служила стеклянная пробирка емкостью 10 мл, укрепленная в штативе и опущенная в прозрачный стеклянный дюар с жидким азотом. Диспергирующий прибор—монохроматор УМ-2 (может быть использован спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1).

Фильтрованный свет лампы фокусировался на пробирку под углом $\sim 60^\circ$ к оси монохроматора.

Спектр регистрировался фотоумножителем ФЭУ-17, сигнал после усиления поступал на самописец ПС-1.

В качестве аналитической выбиралась наиболее интенсивная в спектре н-октанового раствора 3,4-бензпирена линия 4030 Å (рис. 2).

При проведении исследования полученный из фильтра экстракт отгонялся до остатка не более 10 мл и подвергался как качественному анализу, так и приближенному полуколичественному анализу для проверки необходимой степени разбавления экстракта н-октаном.

С этой целью к 1 мл экстракта добавлялось 2 мл н-октана и записывался спектр замороженного раствора.

После предварительной оценки количества 3,4-бензпирена экстракт разбавлялся н-октаном в $10-10^3$ раз до концентраций порядка $10^{-8}-10^{-7}$ г/мл (для исключения реадсорбции в 0—0 полосе—4030 Å) и подвергался количественному анализу.

Следует отметить, что при использовании метода добавок необходимость хроматографии исчезает, если аналитическая линия 3,4-бензпирена (4030 Å) отчетливо выступает над фоном, создаваемым примесями.

Во всех случаях при проведении настоящего исследования оказалось возможным не подвергать экстракты из фильтров предварительной хроматографии.

Количественное исследование сводилось к последовательной записи спектров трех растворов, содержащих: 1) 1 мл исследуемого раствора + 3 мл н-октана, 2) 1 мл исследуемого раствора + 2 мл н-октана + 1 мл н-октанового раствора 3,4-бензпирена с концентрацией $5 \cdot 10^{-8}$ г/мл, 3) 1 мл исследуемого раствора + 2 мл н-октана 1 мл н-октанового раствора 3,4-БП с концентрацией $1 \cdot 10^{-7}$ г/мл (график).

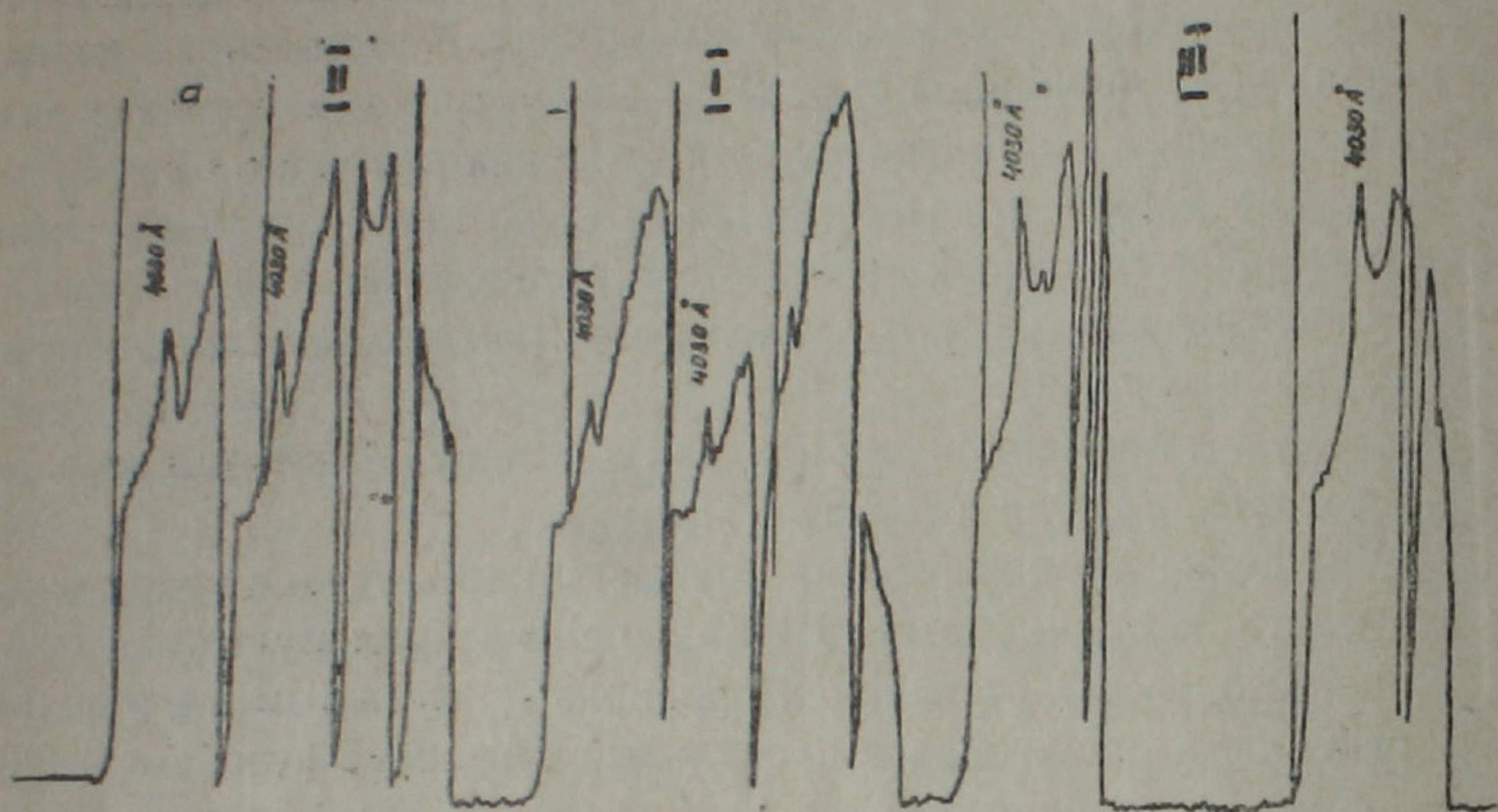


Рис. 2. Спектрограмма экстракта из фильтра № 14 (табл. № 1) с различной концентрацией добавки 3,4 бензпирена (I—С доб.=0; II— $5 \cdot 10^{-8}$; III— 10^{-7} г/мл.).

По оси абсцисс откладывалась концентрация 3,4-бензпирена в добавке соответственно: 0; $5 \cdot 10^{-8}$; $1 \cdot 10^{-7}$ г/мл в I-й, 2-й и 3-й пробирках (рис. 3).

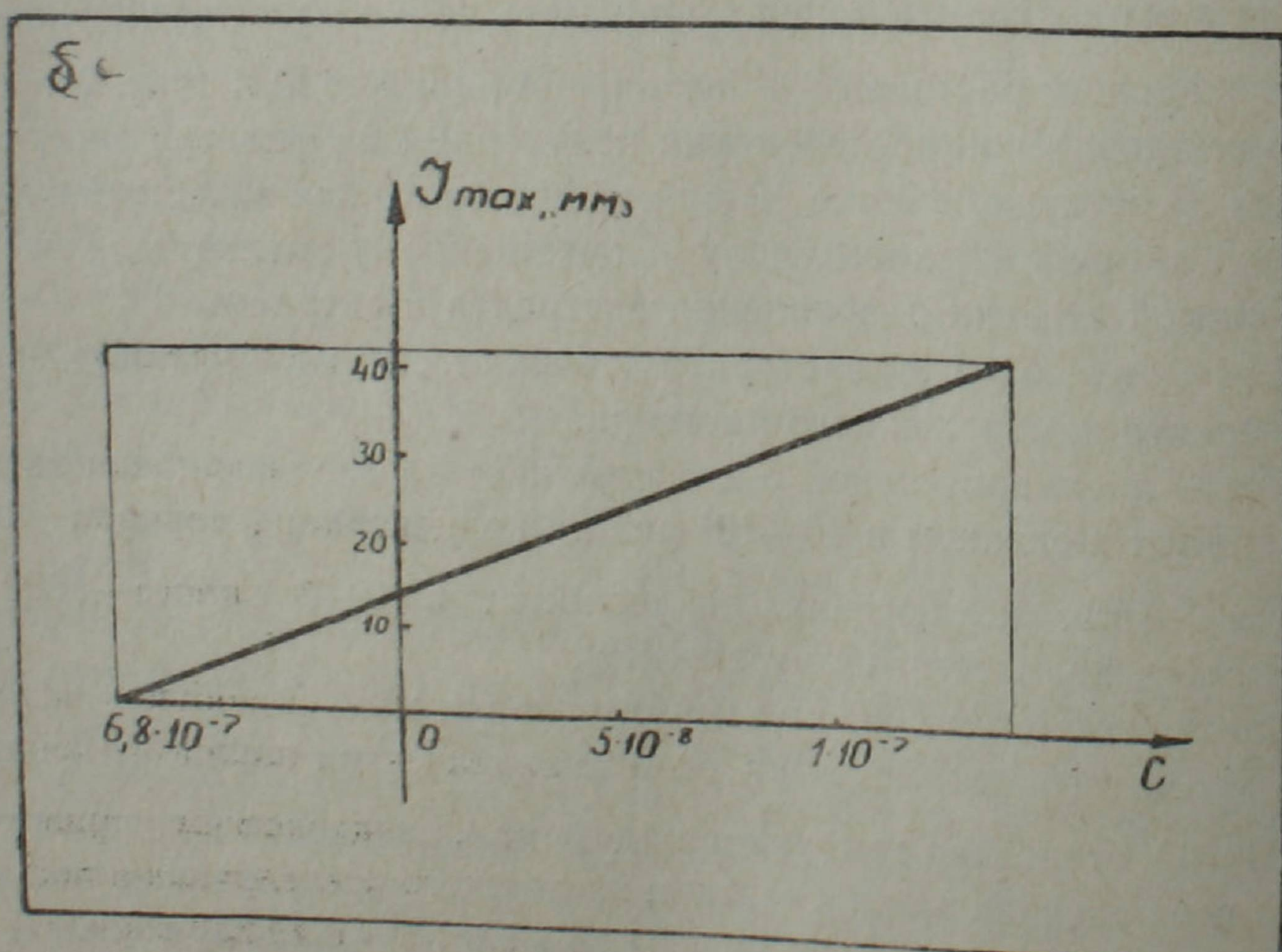


Рис. 3. График для определения количества 3,4-бензпирена в 1 мл экстракта ($\lambda = 4030 \text{ Å}$); C — концентрация добавки 3,4-бензпирена в г/мл.

По оси ординат—интенсивность в максимуме линий 4030 Å, измеренная в мм по спектрограмме. Абсцисса точки пересечения прямой показывала в выбранном масштабе содержание 3,4-бензпирена в 1 мл исследуемого раствора.

Для компенсации вариаций интенсивности, не связанных с различным содержанием 3,4-бензпирена в растворе без добавки и с добавками, каждое измерение начинали с того, что при определенной длине волны (3070 Å), для которой излучение 3,4-бензпирена практически равно 0 по сравнению с излучением примеси, устанавливалось одно и то же отклонение пера самописца при одинаковом темновом токе. Это позволяло регистрировать спектры так, как если бы они были получены в одинаковых условиях для всех растворов, исследуемых в процессе одного анализа.

Чувствительность метода не ниже 10^{-10} г/мл. Относительная погрешность измерений не превышает 10%.

Спектр раствора каждой концентрации (без добавки и с добавками) записан двукратно. По графику (рис. 3) содержание 3,4-бензпирена равняется $6,8 \cdot 10^{-8}$ г в 1 мл экстракта. Так как первоначально был получен 1 мл экстракта и анализу подвергался экстракт из пробы, разбавленный н-октаном в 100 раз, то количество 3,4-бензпирена в пробе составляло: $6,8 \cdot 10^{-8} \text{ г} \times 100 \times 1 = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 6,8 \text{ } \gamma$ ($1 \gamma = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$).

Аналогично были проведены анализы и расчеты количеств 3,4-бензпирена, выделившихся на различных режимах работы дизельного двигателя ЯАЗ-204.

Целью настоящего исследования было также выявить возможность обезвреживания 3,4-бензпирена применением различных нейтрализующих средств. На первом этапе исследований мы применили нейтрализатор повторно-кратковременного действия (ПКД), который представляет собой корпус с решетчатыми трубками, обернутыми высокотемпературным фильтрующим элементом из ультратонкого стекловолокна (рис. 1). Процесс фильтрации состоял в осаждении сажи и других мельчайших аэрозолей отработавших газов на поверхности фильтрующего элемента.

Пробы отработавших газов отбирались троекратно на каждом режиме работы двигателя до и после нейтрализатора ПКД с целью контроля эффективности его работы.

Результаты и обсуждение. Режимы работы двигателя были подобраны таким образом, чтобы выявить зависимость количества 3,4-бензпирена, выбрасываемого за единицу времени с отработавшими газами от а) нагрузки, б) числа оборотов двигателя и в) при запусках (табл. 1).

Исследование показало, что увеличение числа оборотов двигателя почти не приводит к увеличению выброса 3,4-бензпирена, так как коэффициент избытка воздуха α) остается постоянным. Увеличение выделения 3,4-бензпирена в зависимости от числа оборотов двигателя (табл. 1, № 4—15, 25—36) объясняется тем, что через фильтр БФ с увеличением числа оборотов пропусклось большое количество отработавших

Таблица 1

Содержание 3,4-бензпирена в отработавших газах дизельного двигателя ЯАЗ-204 при применении нейтрализатора повторно-кратковременного действия (ПКД)

Номера проб		Режим работы двигателя	Продолжительность отбора проб в мин.		Количество 3,4-бензпирена в гаммах (γ) ($1\gamma = 1 \cdot 10^{-6}$ г)									
					до нейтрализатора ПКД					после нейтрализатора ПКД				
					до нейтрализатора ПКД	после нейтрализатора ПКД	в пробе	среднее значение в мин. или на 1 запуск	среднее значение на режим за 1 мин.	погрешность		в пробе	среднее значение в мин. или на 1 запуск	среднее значение на режим за 1 мин.
абсолютн. в γ	относит. в %	абсолютн. в γ	относит. в %											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
22	1	запуск холодного двигателя	по пять запусков на каждую пробу		21,2	4,2		-1,6	27,0	5,7	1,1		-0,2	16,0
23	2				27,4	5,5	5,8	-0,3	5,0	5,4	1,1	1,3	-0,2	16,0
24	3				39,4	7,8		+2,0	34,0	8,3	1,7		+0,4	32,0
степень нейтрализации — 76%														
25	4	холостой ход $n = 500$ об/мин.	2	2	2,28	1,14		+0,01	0,9	1,1	0,55		-0,1	15,0
26	5		2	2	2,34	1,17	1,13	+0,04	3,6	1,4	0,7	0,65	+0,05	7,5
27	6		2	2	2,17	1,09		-0,04	3,6	1,4	0,7		+0,05	7,5
степень нейтрализации — 43%														
28	7	холостой ход $n = 1000$ об/мин.	2	2	8,0	4,0		+1,1	38	1,7	0,85		+0,15	20,0
29	8		2	2	4,8	2,4	2,9	-0,5	18	1,5	0,75	0,7	+0,05	6,6
30	9		2	2	4,7	2,4		-0,5	18	1,2	0,60		-0,1	14,0

Продолж. табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
степень нейтрализации — 75%														
31	10	холостой ход	2	2	16,0	8,0	8,6	-0,6	6,8	6,3	3,15	3,1	0,0	0,0
32	11	n = 1500 об/мин.	2	2	18,2	9,1		+0,5	5,6	6,5	3,25		+0,1	3,0
33	12		2	2	17,6	8,8		+0,2	2,3	5,7	2,85		-0,2	6,0
степень нейтрализации — 62%														
34	13	холостой ход	2	2	30,0	15,0	15,2	-0,2	1,3	15,0	7,5	7,5	0,0	0,0
35	14	n = 2000 об/мин.	2	2	32,2	16,1		+0,9	6,0	15,4	7,7		+0,2	2,8
36	15		2	2	29,0	14,5		-0,7	4,1	14,8	7,4		-0,1	1,3
степень нейтрализации — 50%														
37	16	нагрузочный режим	1	1	6,9	6,9	7,1	-0,2	2,8	5,5	5,5	6,4	-1,1	2,0
38	17	n = 1200 об/мин.	1	1	7,2	7,2		+0,1	1,4	6,8	6,8		+0,4	6,0
39	18	P = 60 кг	1	1	7,1	7,1		0,0	0,0	7,0	7,0		+0,6	8,0
степень нейтрализации — 10%														
40	19	нагрузочный режим	1	1	5,3	5,3	5,5	-0,2	3,8	5,5	5,5	5,4	+0,1	2,0
41	20	n = 1200 об/мин.	1	1	5,4	5,4		-0,1	1,9	5,1	5,1		-0,3	6,0
42	21	P = 30 кг	1	1	5,9	5,9		+0,4	7,6	5,6	5,6		+0,2	4,0

газов, и если считать по количеству газов ($\text{м}^3/\text{ч}$), то концентрации останутся почти постоянными и равными.

Увеличение же нагрузки двигателя (табл. 1, № 16—21, 37—42) приводит к возрастанию количеств выделяющегося 3,4-бензпирена. Наибольшее количество 3,4-бензпирена выделяется, как показало проведенное исследование, при запусках двигателя. Запуск производился во всех случаях одинаково и продолжался около 10 сек. Разница в количественном содержании 3,4-бензпирена в каждой отдельной пробе (табл. 1, № 1—3, 22—24) при неизменном режиме может объясняться колебаниями времени запуска.

Обращает на себя внимание резкое увеличение количества 3,4-бензпирена в единицу времени при запусках по сравнению как с режимом холостого хода, так и работы под нагрузкой.

В среднем при одном запуске выделяется 6 γ 3,4-БП (за 10 сек.), следовательно, за 2 мин. выделится 72 γ этого вещества, чего не наблюдалось на других режимах работы двигателя.

Из табл. 1 видно, что пропускание отработавших газов через нейтрализатор ПКД приводит к заметному снижению концентрации 3,4-БП, особенно при запусках и при работе двигателя на холостом ходу. Снижение эффективности работы нейтрализатора ПКД при работе двигателя под нагрузкой (табл. 1, № 19—21, 40—42) объясняется несовершенством конструкции последнего, а также увеличением противодавления нейтрализатора от забивания фильтрующего элемента сажей, аэрозолями и т. д., что приводит к дополнительному выделению дыма.

В ы в о д ы

Проведенное исследование позволило впервые выявить ряд закономерностей по разработке методики отбора проб отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, использованию метода Шпольского для количественного определения 3,4-бензпирена по линейчатым спектрам люминесценции в н-октане методом добавок с фотоэлектрической регистрацией спектра.

Исследование также позволило впервые выявить закономерности, связывающие количество выделившегося 3,4-БП и режим работы дизельного двигателя ЯАЗ-204, а также изыскать пути нейтрализации канцерогенного 3,4-бензпирена:

- 1) Увеличение числа оборотов дизельного двигателя ЯАЗ-204 не влечет за собой увеличения концентрации 3,4-БП в отработавших газах.
- 2) С увеличением нагрузки двигателя концентрация 3,4-БП возрастает.
- 3) Максимальное количество 3,4-бензпирена выделяется при запуске двигателя в несколько раз больше за единицу времени, чем при работе под нагрузкой.
- 4) Выделение 3,4-бензпирена с отработавшими газами находится в прямой зависимости от выделения сажи.

5) Фильтрацию отработавших газов можно считать одним из перспективных методов обезвреживания 3,4-бензпирена.

Лаборатория автомобильных
нейтрализаторов ЦНИТА

Поступило 15/XI 1964 г.

Վ. Գ. ՉԱԼԱԲՈՎ

ԿԱՆՑԵՐՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԸ ԱՎՏՈՄՈԲԻԼԱՅԻՆ
ՇԱՐԺԻԶՆԵՐԻ ԲԱՆԱԾ ԳԱԶԵՐՈՒՄ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՎՆԱՍԱԶԵՐԾՄԱՆ ՄԵԹՈԴՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերջին տարիներս մեծ տեղ է տրվում քաղցկեղածին նյութերի հայտնաբերման գործին:

Այդ հարցում կարևոր տեղ է գրավում շրջապատի օդի հետազոտումը:

Հեղինակը հատուկ ուշադրություն է նվիրել 3,4-բենզապիրենի ուսումնասիրությանը, որը մեծ քանակությամբ արտածվում է ավտոմեքենաների շարժիչներում վառելանյութի ոչ լրիվ այրման հետևանքով:

Կատարված ուսումնասիրությունը թույլ է տվել առաջին անգամ երևան հանել ներքին այրման շարժիչների աշխատած գազերի նմուշների ընտրման մեթոդիկայի մշակման և սպեկտրի ֆոտոէլեկտրական գրանցման ավելացման մեթոդով ըստ H-օկտանում լյումինեսցենցիայի դժային սպեկտրի 3,4-բենզապիրենի քանակական որոշման համար Շպոլսկու մեթոդի օգտագործման մի շարք օրինաչափությունները:

Ուսումնասիրությունները թույլ են տվել նաև առաջին անգամ երևան հանել 3Ա₂—204 դիզելային շարժիչի աշխատանքային ռեժիմից կախված 3,4-բենզապիրենի արտադրման օրինաչափությունները, ինչպես նաև որոնել կոնցերոգենային 3,4-բենզապիրենի շեղոքացման ուղիներ:

1) Շարժիչի պտուտաթվերի ավելացումը չի հանգեցնում արտածող գազերում 3,4-բենզապիրենի կոնցենտրացիայի ավելացմանը:

2) Շարժիչի բեռնվածության ավելացումից 3,4-բենզապիրենի կոնցենտրացիան ավելանում է:

3) 3,4-բենզապիրենի առավելագույն քանակությունը արտադրվում է շարժիչի գործարկման ժամանակ (միավոր ժամանակում մի քանի տասնյակ անգամ ավելի շատ, քան բեռնվածության տակ աշխատելիս):

4) Բանած գազերի հետ 3,4-բենզապիրենի արտադրումը մեր արտադրման հետ գտնվում է ուղիղ կախման մեջ (որքան շատ է արտադրվում մուր, այն-քան ավելի է աճում 3,4-բենզապիրենի կոնցենտրացիան հետազոտվող նմուշներում):

5) Բանած գազերի ֆիլտրումը (ծծանցումը) կարելի է համարել 3,4 բենզապիրենի վնասազերծման հեռանկարային մեթոդներից մեկը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гуринов Б. П., Минаев А. А., Чалабов В. Г. и др. Отчет Московского научно-исследовательского института гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана. М., 1962.
2. Дикун П. П. Вопросы онкологии, 1961, 7, 42.

3. Пылев Л. Н. Труды VIII Международного противоракового конгресса, т. 2, М., 1963.
4. Хесина А. Я. Материалы XX научно-практической конференции по проблемам промышленной гигиены. М., 1964.
5. Шабад Л. М., Дикун П. П. Загрязнение атмосферного воздуха канцерогенным веществом. М., 1959.
6. Школьский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А. ДАН СССР, 87, 935, 1952.
7. Brockbauk W. Quart. Sour u. Med., 1932, 1, 31—40.
8. Doll R. Advances in cancer research, v, III, 1955. (Русский перевод под редакцией Л. М. Шабада). Успехи в изучении рака. М., 1957, стр. 11.
9. Hutchison R. Proceeding of the International Conference of Cancer. London, 1928 p. 389.
10. Martenstock R. und Reuter A. Vergleich zwischen Beupurengehalt und Rauchdichte bei Zweitakt- und Viertakt—Dieselmotoren. Deutsche kraftfahrtforschung und Strassenverheurstechnik. 1957. Heft. 103.
11. Muel B., Lacraix G. Bull. de La Societe' chimique de Frauce, 1960, 2139.