

ЛТ.М. Альохіна, к.б.н.

ТОКСИКОЛОГІЯ ТА ГІГІЄНА ФЛОТАЦІЙНИХ РЕАГЕНТІВ

Український НДІ промислової медицини, Кривий Ріг

Гірничо-збагачувальні підприємства України мають перспективи задовольнити у повній мірі потреби у високоякісній залізородній сировині не тільки внутрішнього ринку, а й стати значним її експортером. Але для цього треба не тільки підвищити видобуток залізородної сировини, але й суттєво поліпшити якість цієї продукції.

Збагачення видобутої з надр залізної руди дозволяє отримати концентрати з більшою, ніж у вихідній сировині, масовою часткою заліза, що, у свою чергу, дозволяє більш економно використовувати залізородний концентрат під час його металургійної переробки.

Флотаційне збагачення мінеральної сировини — один з високоєфективних методів як з точки зору технологічних показників, так і економіки переробки руд [1]. Флотаційний процес збагачення корисних копалин базується на розподілі мінералів, що надаються у вигляді відносно дрібних часток та є завислими у воді. У такому стані ці дрібні частки здатні вибірково прилипати до повітряних пухирців, що вводяться у водну мінеральну суспензію, та спливати з ними на поверхню з утворенням піни [2].

Флотаційні реагенти, або збирачі, — необхідний компонент процесу флотаційного збагачення. Флотореагенти підвищують гідрофобність поверхні корисних мінералів щоб забезпечити їх закріплення на повітряному пухирці. У більшості випадків флотореагенти — органічні сполуки двох типів: полярні та аполярні. По типу полярних груп флотореагенти розподіляються на аніонні, катіонні та комплексоутворюючі [3]. До аніонних належать ксантогенати із загальною формулою — ROCSSMe (де $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$ та ін.), дітіофосфати — RO_2PSSMe , жирні кислоти —

RCOOH , алкілсульфати — ROSO_3Me . До катіонних флотореагентів належать, перш за все, аміни — RNH_2 , діаміни — $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$, ефіроаміни — $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ та оксиетильовані аміни — $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$. До комплексоутворюючих флотореагентів належать гідроксамові кислоти та ін. [4-7].

Асортимент флотаційних реагентів, що виготовляються у країнах СНД, нараховує понад 100 найменувань, деякі з них та клас небезпеки наведені у табл.1 [5]. Найбільшими іноземними виробниками флотореагентів є компанії "Хехст", "Доу", "Акзо Нобель", "Шелл" та ін., що виготовляють більш високоселективні флотореагенти але водночас і більш токсичні.

Серед аніонних флотореагентів, що використовують при флотації залізних руд, слід визначити жирні кислоти. Встановлено [8], що жирним кислотам з числом атомів вуглецю від 7 до 21 (майже всі предс-

тавники гомологічного ряду) не притаманні виражені токсичні властивості. Так, введення тваринам жирних кислот фракцій $\text{C}_7\text{-C}_{21}$ у кількості 1 г/кг не призводило до загибелі тварин у гострому досліді. Найбільш токсичними з цього ряду є кислоти фракції $\text{C}_7\text{-C}_9$, що призводять у гострому досліді до виражених змін маси тварин, зниження активності холінестерази сироватки крові, значних змін в паренхімі печінки. Одноразовий вплив цих речовин на слизову оболонку ока призводить до гострого гнійного кон'юнктивіту та стійкого помутніння рогівки з наступною втратою зору. Фракції жирних кислот $\text{C}_{10} - \text{C}_{13}$ та $\text{C}_{13} - \text{C}_{16}$ є менш токсичними, а фракції $\text{C}_{17}\text{-C}_{21}$ взагалі не викликають помітних патологічних змін.

Талові масла, які є побічним продуктом при виготовленні целюлози та складаються з жирних та смоляних кислот, досить розповсюджені серед флотореагентів для флотації залізної руди. Розрізняють 2 марки талових масел — марка А (містить до 3% смоляних кислот) та Б (містить до 18-30 % смоляних кислот). Остання має значно виражену здатність до піноутворення [3]. Цей флотореагент належить до малотоксичних сполук — LD_{50} для мишей становить 7000 мг/кг; максимально прийнятна доза — 3600 мг/кг [9].

Флотореагент ЕФК-1 складається з моноєфірів алкіл(алкен-)-3-карбонових кислот та є токсичною

Таблиця 1

Деякі флотореагенти, що виготовляються
в країнах СНД, та клас їх небезпеки

Назва флотореагенту	Клас небезпеки
Бутиловий аерофлот	II
Ізопропіловий аерофлот	IV
н-бутиловий ксантогенат	III
н-гептиловий ксантогенат	II
Ізобутиловий ксантогенат	II
Масло веретенне	IV
Масло талове	IV
Ис-2	IV
2-меркаптобензотіазол	III
Метилізобутилкарбінол	II
Оксаль (т-80)	II
ОПСБ	III

речовиною, його порогова доза за токсикологічною ознакою шкідливості знаходиться на рівні 5 мг/кг, максимально недіюча доза — 0,5 мг/кг [10].

Недіюча (підпорогова) доза флотореагенту ІМ-68 (суміші з первинних спиртів жирного ряду) — 1,4 мг/кг [11].

Флотореагент ОІБ ІБС є багатоскладовою органічною сумішшю, що утворюється взаємодією ізобутилену з ізобутанолом у присутності кислих глини. Це малотоксична сполука, LD₅₀ (для щурів) становить 11,7 г/кг, але її гонадотоксична дія на щурів виявляється на загальнотоксичному рівні та супроводжується зниженням показників функціональної активності сперматозоїдів і збільшенням кількості мертвих клітин. Ембріотоксичний вплив ОІБ ІБС проявляється ростом показників доімплантаційної та загальної ембріональної загибелі плоду та зниженням його маси. Мутагенна дія цього флотореагенту виявляється в збільшенні кількості клітин кісткового мозку з хромосомними аберациями та зниженні мітотичної активності [12].

Відомо, що у якості флотореагентів при збагаченні залізної руди головне місце посідають аміносполуки жирного ряду, технологічна значущість яких збільшується з подовженням вуглеводневого ланцюга. Флотореагенти, що мають більш довгий ланцюг, можуть закріплюватися на аніоні поверхні мінералу, надаючи їй гідрофобність та здатність до флоатації [3].

Найбільш широке розповсюдження серед катіонних флотореагентів отримали аміни на основі пальмової олії, фракції С₇-С₁₈. Але відомо, що зі збільшенням молекулярної маси підвищується токсичність флотореагентів. Тому слід враховувати не тільки технологічну ефективність, але й безпечність для здоров'я та життя працюючих [2].

Флотореагенти на основі аліфатичних амінів фракції С₇-С₉ викликають у гострому досліді вірогідні зміни маси тіла тварин, зниження активності холінестерази сироватки крові, значні патологічні зміни у паренхімі печінки. Крім того вони мають виражену місцево-подразнюючу дію, здатні проникати через неушкоджену шкіру із загальнотоксичними ефектами. При безпосе-

редньому контакті зі шкірою та слизовими оболонками ока аміни фракції С₇-С₉ викликають некроз шкіри та помутніння рогівки з втраченою зору [8]. ГДК в повітрі робочої зони для цих речовин становить 1 мг/м³.

Флотореагенти на основі аліфатичних амінів фракції С₁₀-С₁₆ є менш токсичними, ніж С₇-С₉, але характер дії на теплокровних тварин є аналогічним, тобто виявляють подразнюючий ефект при інгаляційному впливі та при нанесенні на слизову оболонку ока і шкіру. Величина ГДК у повітрі робочої зони алкїлдіметиламінів фракції С₁₀-С₁₆ становить 2 мг/м³, при роботі з цими речовинами потрібен спеціальний захист шкіри та очей [13]. Їх ГДКм.р. в атмосферному повітрі становить 0,01 мг/м³.

Середньолетальна доза при одноразовому пероральному введенні аліфатичних амінів фракції С₁₅-С₁₉ для білих мишей — 725 мг/кг, білих щурів -3150 мг/кг; при дії на шкіру у тварин визначається некротична реакція. ГДК у повітрі робочої зони для суміші аліфатичних амінів С₁₅-С₁₉ складає 1 мг/м³ [14].

Флотореагенти на основі вищих аліфатичних амінів (гексадециламінів, гептадециламінів, октадециламінів, нонадециламінів та ейкозиламінів) є помірно токсичними сполуками, LD₅₀ для мишей — 795 мг/кг, а для щурів — 3275 мг/кг. В клінічній картині визначають [15] симптоми подразнюючої дії — тварини чхають, реєструється значне слиновиділення. При макроскопічному огляді — повнокров'я внутрішніх органів, збільшення розмірів печінки, геморагічні осередки у легенях, різке кровонаповнення головного мозку та нирок. Загибель тварин відбувалася внаслідок розладу крово- та лімфообігу з масивними крововиливами у внутрішні органи [15,16]. Крім того, у тварин виникали зміни у слизовій оболонці шлунку у вигляді некротичних ділянок різного розміру. При їх загибелі на 4-12 день гострого досліді визначались явища жирової дистрофії у клітинах печінки та звивистих канальцях нирок, набряк легень та мозкових оболонок. Нанесення флотореагенту (на основі вищих аліфатичних амінів) на шкіру кролів викликало некроз на наступний день. Флотореагентам на основі

аліфатичних амінів з числом атомів вуглецю С₁₆ — С₂₀ притаманна місцево-подразнююча дія, вони здатні проникати через неушкоджену шкіру та обумовлювати помірно виражений токсичний вплив на організм людини, порушуючи цитоплазматичні бар'єри клітин та викликаючи зміни переважно з боку ЦНС, печінки, нирок та органів кровотворення. Їх сенсibilізуючі властивості збільшуються по мірі зростання тривалості впливу, а характер сенсibilізації при шкірній резорбції розцінюється як реакція уповільненого типу [16].

Флотореагенти АНП та ІМ -11 є сумішшю солянокислих солей аліфатичних амінів з 13-16 атомами вуглецю в молекулі. В дозах 1 мг/кг (для флотореагенту АНП) та 2 мг/кг (для флотореагенту ІМ-11) ці речовини у щурів різко зменшують активність каталази крові. Крім того відбуваються зміни у співвідношенні білкових фракцій та вірогідне подовження протромбінового часу. У щурів і кролів визначені зміни морфологічного складу периферійної крові та збільшення кількості еритроцитів. У тварин, що піддавалися впливу флотореагенту ІМ-11, виявлялось — дрібнокрапельне ожиріння печінкових клітин, у нирках — мутне набрякання епітелію звивистих канальців, в міокарді — оксифілія та базофілія [17]. У щурів при дії флотореагенту АНП реєструвались повнокров'я мозкових оболонок, в легенях — явища серозно-геморагічного плевриту, а у верхніх їх відділах — дрібноосередкові крововиливи, в печінці — різко виражена дистрофія печінкових клітин та осередки дисконкомпексації печінкових балок. Інгаляційне отруєння цими речовинами у промислових умовах призводить, у першу чергу, до ураження дихальних шляхів і центральної нервової системи [17].

Є відомості про гонадотропний вплив флотореагентів на основі амінів. Так, дія на білих щурів триетилендіамина та амінотриацетонаміна у дозі 600 мг/кг (0,2 LD₅₀) впродовж одного 1 міс викликає зниження рухливості сперматозоїдів. В хронічному експерименті зменшення часу рухливості сперматозоїдів визначено при дозі 0,02 LD₅₀. Виявлені також деякі біохімічні зміни у нащадків першої

генерації від самок, які піддавалися впливу діамінів [18].

При хронічній інгаляційній затравці флотореагентом на основі гексаметилендіаміну у концентраціях 1 та 0,4 мг/м³ у тварин мають місце: пригнічення імуноморфологічних реакцій; застійна гіперемія в печінці, нирках та міокарді, що супроводжується порушенням судинної проникності; дистрофічні зміни в нервових клітинах головного мозку [19].

Значна частина флотореагентів в умовах виробничого процесу здатна викликати подразнення дихальних шляхів внаслідок присутності в повітрі у вигляді аерозолі або пари. Так, у робітників, які мають у виробничих умовах контакт з подразнюючими дихальні шляхи газами в концентраціях до 3 ГДК, ознаки хронічного бронхіту за епідеміологічними критеріями ВОЗ виявляються у 25,1% випадків, що у 1,7 разів частіше, ніж у інших робітників [20]. Робота в умовах впливу подразнюючих газів призводить до змін показників функції зовнішнього дихання, які, у першу чергу, характеризуються зниженням прохідності у дистальних відділах бронхіального дерева, а також змінами імунного статусу, частота яких корелює з виразністю порушень бронхіальної прохідності [21].

Серед факторів, обумовлюючих ризик розвитку хронічного бронхіту, важливе місце посідають подразнюючі дихальні шляхи пари, гази та аерозолі. Доказана [22, 23] можливість розвитку функціональних порушень в системі зовнішнього дихання та хронічного бронхіту у людей, які мають виробничий контакт з деякими пневмотропними речовинами у відносно невисоких концентраціях.

При обстеженні 60 працівників, які мали контакт з подразнюючими дихальні шляхи аерозолями, виявлено зниження кількості Т-лімфоцитів, ІgМ, поглинаючої активності нейтрофілів на фоні збільшення рівня В-лімфоцитів та ІgG [24].

В останні роки особливу увагу приділяють екзогенному алергічному альвеоліту, який розвивається у робітників при контакті з промисловими аерозолями [25, 26]. Це захворювання характеризується клініко-рентгенологічними та морфологічними симптомами дифузного, дисемінованого легеневого процесу, специфічною сенсibiliзацією до

виробничих сполук-алергенів, типовими змінами з боку імунної системи з активізацією аутоімунітету.

Найбільш суттєвий вплив флотореагенту — аліфатичні аміни здійснюють на дихальні шляхи та слизові оболонки очей.

Для флотореагентів — діамінів, як і для амінів, характерною є переважно подразнююча дія, а також вплив на центральну нервову систему. Діаміни викликають захворювання шкіри як в результаті подразнення, так і внаслідок сенсibiliзації [14, 27].

Великі дози діамінів при хронічному впливі знижують активність сукцинатдегідрогенази, що свідчить про пригнічення окисно-відновних процесів. Крім того діаміни впливають на склад периферійної крові: лейкоцитоз з нейтрофіліозом, моноцитоз, лімфопенія [28].

Флотореагенти на основі діетанол- та триетаноламінів у тварин подразнюють слизові оболонки, викликають рухове збудження з наступним пригніченням. Загибель тварин відбувається на фоні клоніко-тонічних судом внаслідок зупинки дихання через 1-2 год після початку інгаляційних затравок. Ці речовини відносяться до паренхіматозних отрут, що викликають білкову дистрофію печінки та нирок, їх жирову інфільтрацію, а також уражають нервову систему по типу наркотичних речовин [29]. Порогова доза визначена на рівні 5 мг/кг, максимально недіюча — 1 мг/кг. У робітників, які контактують з триетаноламінівміщуючими речовинами, можуть виникати захворювання шкіри (дерматит, екзема), проявляється сенсibiliзуюча дія.

Флотореагент "Лілафлот Д 817 М", який належить до оксиетильованих діамінів [RO(CH₂)_n NH₂] та використовується на одному з гірничо-збагачувальних комбінатів України, є речовиною I класу небезпеки (табл.2). Клінічна картина гострого інгаляційного отруєння тварин характеризувалась зменшенням частоти дихання і поступовим переходом у тривалий судомний вдих та недовгий видих. Через 20-30 хв після початку інгаляції у тварин спостерігалось інтенсивне слиновиділення, а після припинення впливу — загальмованість рухів, утруднене ротове дихання.

Обґрунтована ГДК в повітрі робочої зони для флотореагента "Лілафлот Д 817 М" становить 0,07 мг/м³ із позначкою "потребує спеціального захисту шкіри та очей". У воді водоймищ господарсько-питного та культурно-побутового водокористування ГДК становить 0,05 мг/дм³ з лімітуючим санітарно-токсикологічним показником шкідливості. Середньодобова ГДК в атмосферному повітрі населених місць становить 0,005 мг/м³; ГДК максимально разова в атмосферному повітрі населених місць — 0,012 мг/м³ [30-32].

Таким чином, головна токсикологічна особливість флотореагентів (у тому числі і для збагачення залізної руди) — їх переважаючий подразнюючий характер при інгаляційному та нашкірному впливі. Флотаційні реагенти — хімічні сполуки зі складним та багатокомпонентним складом є одним із головних шкідливих факторів при використанні флотації як методу збагачення залізної руди, що гальмує їх широке застосування.

Таблиця 2

Основні токсикологічні характеристики флотореагенту "Лілафлот Д 817 М" (шурі-самці)

Показники	Параметри токсикометрії
LD ₅₀	354,9±23,9 мг/кг
LC ₅₀	49,82±9,24 мг/м ³
Lim _{ac}	0,54 мг/м ³
Lim _{ir}	0,22 мг/м ³
Lim _{chr}	0,172 ± 0,004 мг/м ³
МНД	0,0025 мг/кг
Lim _{chr} ^{int}	0,026±0,0021 мг/м ³

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузькин А.С., Глинкин В.А. Реагенты двойного собирательно-депрессирующего действия и новый принцип конструирования режимов селекции минерального сырья. // Цветные металлы.—1996.—№ 4.—С.27-29.
2. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. — М.: Недра, 1981. — 384 с.
3. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. — М.: Недра, 1986. — 270 с.
4. Соложенкин П.М., Аврахов А.А., Горносталь А.А. Флотационные свойства карбоновых кислот, модифицированных сульфгидрильными реагентами // Обогащение руд.—1990.— № 2.—С.18-21.
5. Кузькин А.С. Флотационные реагенты. Состояние и перспективы развития технологических режимов флотации // Обогащение руд. — 1997.—№ 4.—С.27-30.
6. Горловский С.И., Шоршер Г.И. К вопросу о производстве и применении водорастворимых сульфидов при флотации // Обогащение руд. — 1993.— № 4.—С. 17-21.
7. Рябой В.И., Познек А.К., Нечай Л.А. Особенности флотационного действия реагентов с тиамидной группировкой в зависимости от их строения // Обогащение руд.—1993.— №3.— С. 26-31.
8. Мельниченко Р.К., Эрман М.И. К токсикологической характеристике высших жирных кислот, предложенных для флотации руд // Гигиена и санитария.—1964.—№6.—С.97-98.
9. Чхен Най-тун. Экспериментальные данные к установлению предельно допустимой концентрации талового масла в воде водоемов // Гиг. и сан.—1972.—№ 5.— С. 9-12.
10. Турбинский В.В. Обоснование допустимого уровня флотореагента ЭФК-1 в воде // Гиг. и сан. — 1991.— № 12.—С.29-31.
11. Воскобойникова В.Б. Обоснование предельно допустимых концентраций флотореагента ИМ-68 и составляющих его спиртов (гексилевого, гептилового, октилового) в воде водоемов // Гиг. и сан.—1966.—№ 3.— С.16-20.
12. Сиренко О.В. Вивчення гонадотоксичного, ембріотоксичного та мутагенного впливу флотореагенту ОІБ ІБС на організм теплокровних тварин в умовах підгострого експерименту // Одеський медичний журнал.—2004.—№6 (86).—С.97-99.
13. Сидоров К.К., Голубович Е.Я. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. // Гигиена труда и проф. забол.—1992.—№ 9-10.— С.35-38.
14. Лазарев В.Н. Вредные вещества в промышленности — Л., 1988.- Т.1. — С.521-522.
15. Демешкевич Н.Г. К токсикологии аминов высшего алифатического ряда (16-20 углеродных атома) // Гиг. труда и проф. забол. — 1964. — №4. — С.60-62.
16. Тишкевич Г.И., Ашельрод А.А., Косаченко Г.Е. и др. О кожном пути поступления высших алифатических аминов в организм // Гиг. труда и проф. забол. — 1987. — № 8. — С.43-44.
17. Куклина М.Н. Гигиеническое обоснование предельно допустимых концентраций флотационных реагентов АНП и ИМ-11 в воде водоемов // Гиг. и сан.—1964.—№ 11.— С.18-24.
18. Мазаев В.Т., Троеккина Л.Б., Гладун В.И. Влияние алифатических аминов на репродуктивную функцию животных // Гиг. и сан. — 1986. — №10. — С.66-68.
19. Осипцева В.П., Кулаков А.Е. Морфологические исследования влияния гексаметилендиамина на белых крысах // Гиг. и сан. — 1976. — №2. — С.89-91.
20. Topping M. Defence of workers from the toxic chemical matters // Safety and Health Pract.—1996, №2. — Р. 25-27.
21. Пенкович А.А., Литовская А.В., Пенкович Арк.А., Владыко Н.В. Бронхолегочная патология у работников, подвергающихся воздействию раздражающих газов // Мед. труда и пром. экология.—2001.— № 9.—С. 33-36.
22. Милюшикова В.В., Кузьмина Л.П., Мельникова О.В. Проблема индивидуальной предрасположенности к профессиональному хроническому бронхиту // Мед. труда и пром. экология. — 2002. — №1. — С.21-26.
23. Пенкович А.А., Пенкович А. А. Дозо-стажевая оценка риска развития хронического бронхита у работающих с раздражающими химическими веществами // Мед. труда и пром. экология.—2002.—№ 2.— С. 40-42.
24. Литовская А.В., Егорова И.В., Егорова Н.И. Иммунокоррекция у больных с бронхолегочной патологией, работающих в контакте с раздражающими дыхательные пути веществами / Новости науки и техники: Сер. Медицина. Аллергия, астма и клиническая иммунология. ВНИИТИ. — 2001.—№ 9.—С.18.
25. Жестков А.В., Косарев В.В., Косов А.И. Иммунологическая диагностика ингаляционного воздействия промышленных аэрозолей / Современные методы диагностики и лечения аллергической астмы и иммунодефицитов. (докл. междунар. конф).— Тбилиси, 1996. — 25 с.
26. Gherman N., Chialda L., Simon A., Baiescu M. The relationship of skin test positivity and penipherel blood eosinophilia to symptomatic airway hyperresponsiveness in occupationally exposed patients // Rom. Arch. Microbial and Immunol. — 2000.—59, № 4. — Р. 333-334.
27. Packham C.L. Estimation of risk for a skin and control of influence in productions terms // Allergologic.—1995.— №18.—Р. 449.
28. Дубинина О.М., Фукалова Л.А., Кузнецова Т.Н. Аллергенная активность этилендиамина при ингаляционном воздействии / В кн.: Гигиена произв. и окр. среды, охрана здоровья рабочих нефтегазодобыв. и нефтехим. промышленности. — М, 1983.— С. 85-89.
29. Дьячков В.И. Экспериментальные данные к гигиеническому нормированию содержания диэтанолдиамина и триэтанолдиамина в воде водоемов // Гиг. и сан.—1964.—№ 11.—С.25-30.
30. Альохина Т.М., Гапон В.О., Крушевский В.Д. та ін. Гігієнічне обґрунтування гранично допустимої концентрації флотореагента "Лілафлот Д 817 М" у повітрі робочої зони // Гігієна праці. — 2002.— Вип.33. — С.299-303
31. Альохина Т.Н., Гапон В.А., Крушевский В.Д. и др. Результаты экспериментальных исследований по обоснованию предельно допустимой концентрации флотореагента "Лілафлот Д 817 М" в воде водоемов // Гігієна населених місьць.—2002.— Вип.40.— С.90-94.
32. Альохина Т.М., Гапон В.О., Крушевский В.Д. та ін. Результаты экспериментальных исследований з обґрунтування ГДК "Лілафлоту Д 817 М" в атмосферному повітрі населених місьць // Гігієна населених місьць.—2004. — Вип.43.—С.69-73.

Т.Н.Алехина
**ТОКСИКОЛОГИЯ И ГИГИЕНА
ФЛОТАЦИОННЫХ РЕАГЕНТОВ**

Приведены токсиколого-гигиенические характеристики реагентов, используемых для флотационного обогащения железных руд. Показаны преимущественный характер биологического действия и связанные с ним опасности.

T.M.Alyokhina
**TOXICOLOGY AND HYGIENE OF FLOTATIVE
REAGENTS**

The toxicological-hygienic characteristics of reagents used for a flotation of iron ores are reduced. Are shown primary character of a biological effect and danger, connected to it.