

УДК 613.6.027:544.023.5.002.5

АНАЛІЗ ПОТЕНЦІЙНИХ РИЗИКІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ НАНОТЕХНОЛОГІЙ НА РОБОЧИХ МІСЦЯХ З ОБСЛУГОВУВАННЯ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ УСТАНОВКИ UE-202

Демещька О. В.¹, Ткаченко Т. Ю.¹, Мовчан В. О.¹,
Андрусишина І. М.¹, Рудой Ю. Е.², Васильєв В. І.³

¹ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», м. Київ

²Інститут електрозварювання імені Є. О. Патона НАН України, м. Київ

³Інститут фізики НАН України, м. Київ

Стан проблеми. Зростає кількість людей, що мають професійний контакт із наноматеріалами. *Мета.* Оцінити потенційний ризик на робочому місці оператора електронно-променевої установки UE-202 з виробництва наноматеріалів та порошків із наноструктурою. *Матеріали та методи.* Хімічний аналіз проб проводили методом ICP-AES на приладі Optima 2100 DV. Концентрацію наночастинок у повітрі робочої зони вимірювали на приладі ДАС-2707. Оцінку ризику здійснювали за допомогою підходу «контрольних смуг». *Результати.* Максимальна концентрація частинок від 1 до 100 нм перевищувала тестові рівні за умов припинення роботи установки. Концентрації нанорозмірних нікелю, хрому та цинку перевищували розрахункові значення ГДК для наноматеріалів навіть за умов відсутності перевищення ГДК для «макроречовин». Натомість розрахункові значення ризику комбінованої дії свідчать на користь відсутності несприятливого впливу на організм працюючих (за умов припинення роботи установки та при її роботі в теплий період року). *Висновки.* Закритий технологічний процес при виробництві наночастинок не завжди гарантує безпеку працюючих. При оцінці ризику на робочих місцях, де застосовують нанотехнології, інформація щодо масової концентрації речовин в нанодіапазоні є більш інформативною, ніж дані щодо кількості частинок. Запропоновані заходи щодо мінімізації ризику.

Ключові слова: нанотехнології, наночастинки, повітря робочої зони, потенційний ризик

Вступ

Нанотехнології бурхливо розвиваються. Протягом 1975–2008 років у світі зареєстровано понад 100 тис. патентів із використання нанотехнологій. Як свідчать економічні дослідження та прогнози, світовий ринок нанопродукції до 2015 року сягне 1 трлн дол. США. При цьому в 2015 році світова нао-індустрія буде потребувати близько 2 млн працівників, зокрема, у країнах Європи – 0,3–0,4 млн осіб.

Незважаючи на певні перешкоди (брак інвестицій з боку держави та недержавних структур та ін.), Україна сьогодні здатна лідувати на світовому ринку за такими напрямками в сфері нанотехнологій, як суперконденсатори, синтез порошків, біоімпланти, біомаркери, аморфні матеріали, мембрани різного призначення та матеріали тертя. Зробивши ці напрями пріоритетними, Україна отримує можливість суттєво розширити високотехнологічний сектор економіки. Зокрема, протягом останніх років лідируючі позиції у вітчизняній нао-індустрії займає Міжнародний центр електронно-

променевих технологій Інституту електрозварювання імені Є. О. Патона НАН України (МЦ ЕПТ). У центрі здійснюють дослідження та розробку технологій та устаткування для високошвидкісного електронно-променевого випару та осадження у вакуумі неорганічних речовин, дослідження їхньої структури та властивостей, створення нових матеріалів і покриттів із заданими хімічним складом, структурою та властивостями: аморфних і нанокристалічних матеріалів з нерівноважною структурою, включаючи діамантоподібні фази на основі вуглецю, дисперсно-зміцнених, мікрошарових і мікропористих матеріалів на основі металів, сплавів і кераміки, включаючи градієнтні термобар'єрні, ерозійно стійкі та демпфуючі покриття.

У свою чергу, розвиток нанотехнологій та поява значної кількості нових продуктів супроводжується суттєвим відставанням у розробці регламентів безпеки щодо їхнього виробництва та використання [2]. Саме тому одним із перспективних напрямів медицини праці є нанобезпека на робочому місці.

Сьогодні пріоритетними є такі питання нанобезпеки, як вивчення токсичності наночастинок та нових матеріалів; моніторинг професійних впливів; аналіз потенційних ризиків для здоров'я людей, оточуючого середовища та професійних ризиків; зменшення негативних впливів та розповсюдження інформації щодо потенційних ризиків [1, 2, 4].

Отже, на етапі розвитку нанотехнологій, коли постійно зростає кількість людей, що мають професійний контакт із наноматеріалами, першочерговим завданням є оцінка ризику на робочому місці. Це обумовлює необхідність застосування комплексного підходу, який передбачає визначення токсичних властивостей наноматеріалів, використання адекватних методів визначення вмісту наночастинок в оточуючому середовищі, зокрема, у повітрі робочої зони, та компетентного вибору засобів щодо керування ризиком на виробництві. У той самий час, оцінку ризику в контексті традиційної методології ускладнює той факт, що існуючі підходи не враховують фізико-хімічні властивості наночастинок та особливості їхньої біологічної дії. Також слід зазначити, що сьогодні нанотоксикологи воліють оперувати поняттям «потенційний ризик», маючи на увазі ризик, який не є виявленим, але умови для виникнення якого існують [4].

Сьогодні європейські роботодавці та профспілки, які дотримуються заходів належної виробничої практики, дуже стурбовані можливим негативним впливом нетестованих наноматеріалів на організм працюючих. У першу чергу, йдеться про моніторинг експозиції на робочому місці та встановлення тимчасових розрахункових гігієнічних нормативів з метою прийняття адекватних управлінських рішень. Як відомо, на сьогодні регламентація наноматеріалів пов'язана з певними перешкодами, тому ГДК чи TLV у повітрі робочої зони для наночастинок/наноматеріалів не визначені як в Україні, так і в інших країнах світу. У той самий час, Британський стандарт BSi PD 6699-2:2007 пропонує практичний підхід із використанням так званих «контрольних рівнів впливу» («benchmark exposure level») для досягнення обґрунтованих рівнів безпеки наноматеріалів [3].

Базуючись на власному досвіді розрахунків, Інститути професійної безпеки та здоров'я Німеччини та США (IFA та NIOSH) запропонували контрольні безпечні границі для повітря робочої зони при застосуванні нанотехнологій. Зокрема, для металів, оксидів металів та інших біологічно

стійких дисперсних наноматеріалів із щільністю > 6000 кг/м³ кількісна концентрація наночастинок не повинна перевищувати 20 000 частинок/см³, а для біологічно стійких дисперсних наноматеріалів із щільністю < 6000 кг/м³ – 40 000 частинок/см³ [6, 7]. Безумовно, ці рівні не гарантують тієї самої безпеки, що ГДК для повітря робочої зони, встановлені шляхом експериментальних досліджень, однак можуть бути використані для оцінки та керування ризиком на робочих місцях, де застосовують нанотехнології.

Таким чином, метою дослідження було оцінити потенційний ризик на робочому місці оператора електронно-променевої установки УЕ-202 з виробництва наноматеріалів та порошків з наноструктурою для авіації, двигунів, газоперекачуючих турбін МЦ ЕПТ.

Матеріали та методи дослідження

Проби відбирали на робочому місці оператора електронно-променевої установки/технолога/електрика-електронщика МЦ ЕПТ.

Повітря, з об'ємною витратою 0,5 л/хв, аспірували за допомогою пробовідбірника ТАЙФУН Р-20-2 через поглинач Зайцева, що містить 10 мл деіонізованої води. Відібрану пробу відфільтрували за допомогою шприца, до якого був приєднаний фільтротримач із мембранним дисковим фільтром «Dornick Hunter» (Англія) діаметром 25 мм, і розміром пор 100 нм. Концентрацію наночастинок у відфільтрованій пробі визначали методом атомно-емісійної спектроскопії (ICP-AES).

Хімічний аналіз проб проводився методом ICP-AES на приладі Optima 2100 DV (фірма Perkin-Elmer, USA).

Концентрацію наночастинок у повітрі робочої зони вимірювали на приладі ДАС-2707 (Росія).

Розрахунок гранично допустимих рівнів впливу для певних речовин в ультрадисперсному стані здійснювали за допомогою коефіцієнтів, рекомендованих Британським Інститутом Стандартів (табл. 1).

Оцінку ризику здійснювали за О. В. Кисельовим (1997 р.) [8] та за допомогою підходу «контрольних смуг» [5].

Результати дослідження та їх обговорення

Використання експрес-методу визначення наявності та концентрації наночастинок у повітрі робочої

Таблиця 1

Коефіцієнти безпеки для речовин у нанорозмірному стані

№	Опис (відомості про речовину)	Коефіцієнт безпеки
1	Волокнисті; високий рівень нерозчинності наноматеріалів	0,01 вол/мл
2	Будь-які наноматеріали, які класифікуються як канцерогени, мутагени, гонадотропні чи алергени (категорія КМА)	0,1
3	Нерозчинні чи слабо розчинні наноматеріали неволокнистої природи та такі, які не відносяться до категорії КМА	0,066
4	Розчинні наноматеріали неволокнистої природи та такі, які не відносяться до категорії КМА	0,5

зони дозволило визначити концентрацію наночастинок у повітрі робочої зони електронно-променевої установки УЕ-202, розрахувати гранично допустимі концентрації для виявлених речовин в нанорозмірному діапазоні та зіставити отримані значення.

На особливу увагу заслуговує той факт, що незважаючи на те, що на момент досліджень в установці знаходилося чотири елементи (Ti, Ag, Ni, Cr), у повітрі робочої зони навіть за умов роботи закритої установки було визначено 12 хімічних елементів (табл. 2). Останнє може свідчити на користь існування фонових рівнів наночастинок у повітрі робочої зони, який може бути обумовлений як «внутрішніми» (куріння у виробничому приміщенні, інші лабораторні процеси), так і зовнішніми факторами (близькість промислових об'єктів тощо). Зокрема, тютюновий дим містить близько 5 000 хімічних сполук, 76 металів, включаючи нікель, кадмій, миш'як, хром, свинець тощо [9].

Як видно з таблиці 2, концентрація нікелю та хрому перевищує розрахункові ГДК, а концентрація алюмінію знаходиться на рівні розрахункової ГДК. Звертає на себе увагу той факт, що концен-

трація речовин у нанодіапазоні є найвищою під час роботи установки (закрита установка). Останнє може бути пов'язане з особливостями конструкції установки. Також слід звернути увагу на те, що на галереї приміщення, де знаходиться УЕ-202 («II поверх»), концентрація нанорозмірних речовин є нижчою, ніж безпосередньо біля установки.

У свою чергу, уміст металів у пробах, відібраних на фільтри АФА-ВП не перевищує значення традиційних ГДК для повітря робочої зони (табл. 3). Дослідження було повторено через 5 місяців (табл. 4). У даному випадку концентрація цинку, нікелю та хрому була такою, що перевищувала розрахункові значення ГДК.

Використання дифузійного спектрометра аерозолів ДАС-2 дозволило спостерігати динаміку змін концентрації під час роботи УЕ-202, а також у момент та після її відкриття. Під час роботи закритої установки основна маса частинок спостерігалася в межах від 0 до 20 нм (зокрема, у діапазоні 0–5 нм концентрація наночастинок становила 45 600 частинок/см³, 5–10 нм – 33 653 частинок/см³, 10–15 нм – 21 396 частинок/см³, 15–20 нм – 11 997 частинок/см³) при

Таблиця 2

Концентрація нанорозмірних елементів у повітрі робочої зони УЕ-202 (травень)

Елемент	Концентрація, закрита установка, мг/м ³	Концентрація, закрита установка, II поверх, мг/м ³	Концентрація, відкрита установка, мг/м ³	ГДК _{розрах.} мг/м ³
Ti	0,0013	0,000095	0,000062	1 (0,3)
Ag	0,002	—	0,00032	0,1
Ni	0,0063	—	—	0,005
Cr	0,0039	—	—	0,001
Al	0,2	0,10	0,202	0,2
Mn	0,00063	0,00009	0,00108	0,01
Zn	0,0043	0,003	0,0006	0,05
Fe	0,0021	0,00019	0,0015	0,6
Co	0,00071	0,000019	0,000019	0,05
Cu	0,03	0,0043	0,0095	0,1
Mo	0,0044	—	—	0,3
V	0,0013	—	—	0,01

Таблиця 3

Уміст металів у пробах, відібраних на фільтри АФА-ВП

Елемент	Концентрація, мг/м ³	ГДК, мг/м ³
Al	0,004	2
Mn	0,00005	0,1
Zn	0,0003	0,5
Fe	0,01	6
Co	0,0005	0,5
Cu	0,005	1
Ni	0,02	0,05
Mo	0,0001	3
Cr	0,0063 (0,01)	0,01
V	0,00002	0,1
Ag	0,044	1
Ti	0,076	10

Таблиця 4

Концентрація елементів у повітрі робочої зони УЕ-202 (жовтень)

Елемент	Концентрація, закрита установка, мг/м ³	Концентрація, закрита установка, мг/м ³	Концентрація, відкрита установка, витяжка, мг/м ³	ГДК _{розрах.} мг/м ³
Al	0,011	0,0009	—	0,2
Mn	0,0047	0,0015	0,001	0,01
Zn	1,109	0,139	0,05	0,05
Fe	0,006	—	—	0,6
Co	—	0,0042	—	0,05
Cu	0,004	0,0043	0,0038	0,1
Ni	—	0,0092	—	0,005
Cr	—	—	0,00165	0,001

загальній концентрації від 0 до 100 нм 146 117 частинок/см³ (рисунок). Саме ця концентрація була максимальною за час спостереження та значно перевищувала рекомендовані в світі рівні експозиції для наночастинок (40 000 частинок/см³).

Після відкриття установки концентрація частинок у діапазоні від 1 до 100 нм поступово знижувалася. Зокрема, на момент відкриття установки (через 40 хв після початку дослідження) концентрація становила вже 48 889 частинок/см³, тобто спостерігалось незначне перевищення рекомендованих рівнів для

наноматеріалів у повітрі робочої зони. У свою чергу, мінімальну концентрацію наночастинок було зафіксовано через 1 год 10 хв після відкриття установки, — вона становила 16 841 частинок/см³ та відповідала допустимим рекомендованим рівням. Зниження концентрації після відкриття установки можна пояснити тим, що закрита камера установки є дегазованою, тому при відкритті працює як адсорбент.

У той самий час, використання кількісної методики оцінки ризику дозволило дійти цікавого та важливого висновку. Було розраховано ризик ком-

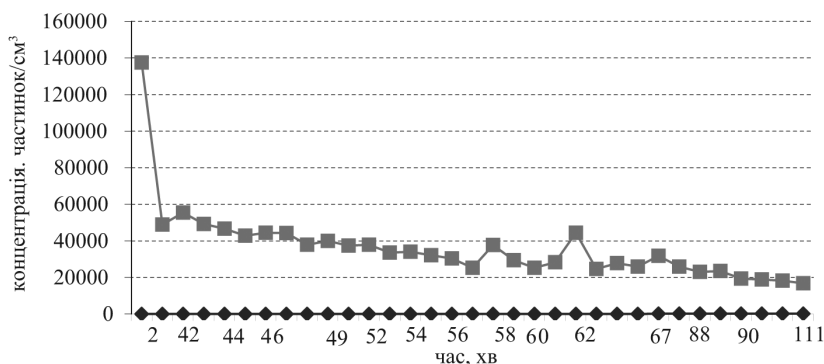


Рисунок. Динаміка концентрації наночастинок у повітрі робочої зони електронно-променевої установки УЕ-202.

Таблиця 5

Значення сумарного ризику на робочому місці оператора електронно-променевої установки УЕ-202

	Сумарний ризик ($R_{\text{сум}}$)			
	Закрита установка	Закрита установка, 2-й поверх	Відкрита установка	Відкрита установка, витяжка
Жовтень	1,40	-	0,68	0,15
Травень	0,83	0,022	0,25	-

бінованої/комплексної дії ($R_{\text{сум}}$). Зокрема, $R_{\text{сум}}$ на робочому місці оператора електронно-променевої установки УЕ-202 в умовах закритої камери становив 1,4 – тобто був таким, що може спричинити несприятливий вплив на організм працюючих, натомість, при відкритті установки значення ризику становило 0,68, а при включенні витяжки – 0,15, що дозволяє зробити припущення про відсутність несприятливого впливу на організм (табл. 5).

Таким чином, незважаючи на те, що загальна концентрація частинок нанодіапазону на робочому місці оператора електронно-променевої установки перевищує контрольні рівні, розрахунки ризику комбінованої/комплексної дії ($R_{\text{сум}}$) свідчать про те, що масова концентрація хімічних речовин нанодіапазону є більш інформативною при оцінці ризику, ніж дані щодо кількості частинок в одиниці об'єму повітря.

Використання підходу «смуги контролю» дозволило визначити заходи щодо керування потенційним ризиком. Цей підхід, запропонований у Великій Британії та вдало модифікований і успішно апробований у сфері нанотехнологій. Цей простий, але ефективний підхід базується на використанні доступної інформації щодо токсичності та рівнів експозиції. Кожна «контрольна смуга» є результатом поєднання розрахункових значень різних аспектів токсичності та експозиції, та виводить на практичні шляхи щодо керування ризиком з метою його мінімізації.

Отже, оскільки сума балів за показниками токсичності склала 91,875 (при максимумі 100), а сума балів за показниками експозиції становила 80,000 (при максимумі 100), потенційний ризик на зазначених робочих місцях є високим та потре-

бує прийняття спеціальних управлінських рішень (за матрицею контрольних смуг «СК-4» – «консультація фахівця»). Таким чином, на даному робочому місці доцільним є використання засобів індивідуального захисту та спецодягу не тільки під час відкриття установки, а й, найголовніше, під час її роботи, оскільки саме в цей період концентрація наночастинок є максимально високою. Також слід обмежити час знаходження персоналу в приміщенні, де розташована установка. Крім того, доречним є використання електрофільтрів з метою зниження концентрації наночастинок у повітрі робочої зони.

Висновки

1. Установлено, що закритий технологічний процес при виробництві наночастинок не завжди гарантує безпеку працюючих.
2. Установлено, що концентрації речовин у нанорозмірному стані можуть перевищувати розрахункові значення ГДК для наноматеріалів навіть за умов відсутності перевищення ГДК для «макроречовин».
3. Рекомендовано використання засобів індивідуального захисту та спецодягу протягом усієї робочої зміни, обмеження часу знаходження персоналу в приміщенні УЕ-202 та використання додаткового вентиляційного устаткування.

Колектив авторів висловлює вдячність академіку НАН України Б. О. Мовчану за сприяння в проведенні дослідження.

Література

1. Демецька О. В. Оцінка ризику в сфері нанотехнологій / Демецька О. В. // Український журнал з проблем медицини праці. – 2011. – № 1. – С. 36–43.
2. Balbus J. M. Meeting Report: Hazard assessment for nanoparticles – Report from an interdisciplinary Workshop / J. M. Balbus, A. D. Maynard, V. L. Colvin // *Envir. Health Persp.* – 2007. – V. 115, № 11. – P. 1664–1669.

3. BSI-British Standards, Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. PD 6699-2: 2007, BSI 2007.

4. Kuempel E. D. Risk Assessment Approaches and Research Needs for Nanomaterials: An Examination of Data and Information from Current Studies / Kuempel E. D., Geraci C. L., Schulte P. A. // *NATO Security through Science Series Book.* – 2007. – P. 119–145.

5. Paic S. Y. Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle

exposures / S. Y. Paik, D. M. Zalk, P. Swuste // Ann. Occup. Hyg. – 2008. – V. 52, № 6. – P. 419–428.

6. <http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmasstaebe/index.jsp>

7. <http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/messtechnik/index.jsp>

8. http://www.uzmzgcge.by/_files/news/risky.doc

9. http://www.who.int/fctc/text_download/ru/index.html

Демешкая А. В.¹, Ткаченко Т. Ю.¹, Мовчан В. А.¹, Андрусишина И. Н.¹, Васильев В. И.²

АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ РИСКОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ НА РАБОЧИХ МЕСТАХ ПО ОБСЛУЖИВАНИЮ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ УСТАНОВКИ УЭ-202

¹ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины», г. Киев

²Институт физики НАН Украины, г. Киев

Состояние проблемы. Растет число людей, имеющих профессиональный контакт с наноматериалами. *Цель.* Оценить потенциальный риск на рабочем месте оператора электронно-лучевой установки УЭ-202 по производству наноматериалов и порошков с наноструктурой. *Материалы и методы.* Химический анализ проб проводился методом ICP-AES на приборе Optima 2100 DV. Концентрацию наночастиц в воздухе рабочей зоны измеряли на приборе ДАС-2707. Оценку риска проводили с помощью подхода «контрольных полос». *Результаты.* Максимальная концентрация частиц от 1 до 100 нм превышала тестовые уровни в условиях работы закрытой установки. Концентрации наноразмерных никеля, хрома и цинка превышали расчетные значения ПДК для наноматериалов даже при отсутствии превышения ПДК для «макровеществ». В то же время расчетные значения риска комбинированного действия свидетельствуют в пользу отсутствия неблагоприятного воздействия на организм работающих (при условии прекращения работы установки и при ее работе в теплое время года). *Выводы.* Закрытый технологический процесс при производстве наночастиц не всегда гарантирует безопасности работающих. При оценке риска на рабочих местах, где применяют нанотехнологии, информация о массовой концентрации веществ в нанодиапазоне более информативна, чем данные о количестве частиц. Предложены меры по минимизации риска.

Ключевые слова: нанотехнологии, наночастицы, воздух рабочей зоны, потенциальный риск

Demetska O. V.¹, Tkachenko T. Yu.¹, Movchan V. A.¹, Andrusyshyna I. M.¹, Vasilyev V. I.²

ANALYSIS OF POTENTIAL RISKS IN NANOTECHNOLOGIES AT WORKPLACES USING E-BEAM DEVICE UE-202

¹SI «Institute for Occupational Health of NAMS of Ukraine», Kyiv

²Institute of Physics of NAS of Ukraine, Kyiv

Background. The number of people, who contact professionally with nanomaterials, permanently increases. *Purpose.* To evaluate potential risk for an operator at workplace in the use of the E-beam device UE-202 in manufacturing nanomaterials and nanopowders. *Materials and methods.* The chemical analysis of samples was carried out by ICP-AES method, using the spectrometer Optima 2100 DV. The concentration of nanoparticles in the working zone air was measured with the diffusion aerosol spectrometer DAS-2702. The risk was evaluated using a «control banding» method. *Results.* The maximum concentrations of particles with sizes between 1 and 100 nm exceeded the test levels on conditions of ceasing the work with the E-beam device in the closed camera. The concentrations of the nanosized nickel, chromium, and zinc exceeded the calculated TLVs for nanomaterials even on conditions, when «macrosubstance» concentrations did not exceed TLVs. On the contrary, the calculated risk levels of the combined effect indicate the absence of the adverse effect on workers (on conditions of the device stopping and its working in the warm season). *Conclusions.* The closed technological process of nanoparticles manufacturing does not always guarantee the safety for workers. When evaluating the risk at workplace, where nanotechnologies are used, the information on the mass concentration of the nanosized substances is more useful than the data about the number of particles. The risk minimization measures have been proposed.

Key words: nanotechnology, nanoparticles, working zone air, potential risk

Надійшла: 06.02.2013 р.

Контактна особа: Демешка Олександра Віталіївна, кандидат біологічних наук, лабораторія токсикології аерозолів та гігієни праці в зварювальному виробництві, ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», вул. Сакаганського, буд. 75, м. Київ, 01033. Тел.: + 38 044 289-43-66. Електронна пошта: dalexandra@ukr.net