

**ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ЕГО РИСК ДЛЯ ЗДОРОВЬЯ
НАСЕЛЕНИЯ, ПРОЖИВАЮЩЕГО В БОЛЬШОМ ГОРОДЕ С РАЗВИТОЙ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ**

Солонецкая Т.П., Лоскутов Н.Ф., Тимошенко Л.В., Биличенко Н.П., Тараканова О.Д.

На основании ретроспективного анализа данных лабораторного контроля атмосферного воздуха за 2006-2011 годы в г. Харькове по основным и специфическим загрязняющим веществам оценены уровни загрязнения, степень неканцерогенного и канцерогенного риска для здоровья населения. Наибольшее отрицательное влияние исследуемые химические вещества оказывали на органы дыхания (суммарный индекс неканцерогенной опасности =12,49). Канцерогенный риск для здоровья населения только от аерогенного воздействия на территории района прогнозируется в 4 случаях на 1000 жителей.

**AIR POLLUTION AND ITS RISK FOR THE HEALTH OF THE POPULATION THAT LIVE
IN A BIG CITY WITH DEVELOPED MACHINE-BUILDING INDUSTRY**

T.P. Solonetskaia, N.F. Loskutov, L.V. Tymoshenko, N.P. Bylychenko, O.D. Tarakanova

On the basis of retrospective laboratory's data analysis of air during 2006-2011 in Kharkiv the level of pollution degree of carcinogenic non-carcinogenic risk for the health of population was assessed on basis and specific pollutants. The most negative influence the studied chemical substances have impacted on the organs of respiratory system (total index of non-carcinogenic danger is =12.49). Carcinogenic risk for the health of the population only from erogenous impact on the territory of the district is predicted in 4 cases per 1000 inhabitants.

УДК 614.71 : 543.052-034

**МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ДО ВИЗНАЧЕННЯ
НАНОЧАСТОК МЕТАЛІВ У ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ**

Бабій В.Ф., Кондратенко О.Є., Худова В.М., Пімушина М.В.

ДУ «Інститут гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва НАМН України», м. Київ

Розвиток виробництва наноматеріалів та їх цілеспрямоване використання у різних галузях промисловості та медицини, що спостерігається останніми роками, призводить до поширення контакту людини з наночастками, внаслідок чого відбувається надходження їх в об'єкти навколишнього середовища, а також систематичне введення до організму. Усвідомлюючи позитивні зміни, що вносить у наше життя поява нанотехнологій та наноматеріалів, необхідно пам'ятати і про можливі негативні наслідки цих інноваційних процесів. Проблеми біобезпеки наночасток при використанні наноматеріалів останніми роками виходять на перший план.

Результати досліджень вчених різних країн щодо наслідків дії наноматеріалів на

живі організми свідчать про небезпеку наночасток, пов'язану з їх фізико-хімічними властивостями, високою дисперсністю та характером взаємодії з елементами живої клітини. Експозиція наночастками може негативно впливати на здоров'я людини, особливо при інгаляційному шляху надходження до організму. Тому питання визначення наночасток в об'єктах навколишнього середовища, в тому числі в повітрі та викидах відпрацьованих газів, є актуальним. Актуальність обумовлена, з одного боку, розвитком виробництва нанооб'єктів, а з іншого – необхідністю контролювати вміст наночасток як у викидах промислових виробництв, так і в повітряному середовищі.

Визначення наночастинок в об'єктах навколишнього середовища, зокрема у викидах відпрацьованих газів та в повітрі, пов'язане з певними труднощами. Для того щоб набрати достатнє для вивчення число частинок, потрібно аспірувати великий об'єм повітря з подальшим його концентруванням. Крім того, часто виникає необхідність розділяти частинки на фракції залежно від їх розміру.

Відомі різні способи дослідження і вимірювання складу та кількості частинок, зважених у газах: ситовий, седиментометричний, мікроскопічний, ультрамікроскопічний, фотоелектричний, кондуктометричний способи. Необхідно відмітити, що труднощі виникають при визначенні наявності частинок, зважених в газах, розміром менше 10 нм. Це обумовлено обмеженнями, що накладаються фізичними законами розсіяння світла на частинках малого розміру, а також законами термодинаміки і гідродинаміки витікання парогазової суміші в об'єм [1].

Існує метод визначення кількості наночастинок в газах, що включає приготування суміші проби і пари індикаторної рідини, отримання перенасиченої пари при охолодженні суміші до вибраної температури і розширенні струменя, що витікає через сопло, і реєстрацію фотоелектронним приймачем крапель конденсату, що пролітають через зону контролю, по світлу, розсіяному ними [2]. Але цей метод має певні недоліки при виявленні наночастинок розміром менше 10 нм, що пояснюється наявністю турбулентності в струмені парогазової суміші, яка витікає.

Відомий інший метод визначення наночастинок у повітрі, який включає змішування проби аерозолі з поглиначем і реєстрацію світлорозсіювання за принципом Тіндалля з наступним вимірюванням фізичних параметрів наночастинок [3]. При цьому аерозоль попередньо змішують з поглиначем у вигляді пари у камері-ресивері, зокрема із використанням вакуумно-нагнітальної помпи, в якій після конденсації у холодильному пристрої здійснюють вимірювання фізичних параметрів наночастинок. Недоліком цього способу є складність відбору проб повітря в умовах робочого майданчика, що полягає у необхідності створення і введення в робочу камеру

водяної пари та подальшого створення охолодження у холодильній системі.

Відомий гравіметричний спосіб відбору проб повітря на фільтри АФА-ВП-10 з подальшим надходженням наночастинок срібла в комплексі з матрицею (NaCl) в дистильовану воду, звільненням (елюцією) з матриці, очищенням від забруднювачів і визначенням дисперсного складу та якісною ідентифікацією наночастинок методом електронної мікроскопії [4]. Основним недоліком способу є неможливість визначення наночастинок будь-яких металів, спосіб призначений тільки для наночастинок срібла, які створюють комплекси з матрицею NaCl.

Існує методика визначення наявності і концентрації наночастинок в робочій зоні, що включає забір проби, для чого повітря з певною об'ємною витратою аспірують через фільтр АФА-ВП і послідовно з'єднану з ним склянку Дрекселя, що містить деіонізовану воду, у якій накопичуються наночастинок, утворюючи колоїдний розчин. В подальшому проводять визначення наявності і концентрації наночастинок [5]. Недолік цієї методики пов'язаний з проходженням через фільтр АФА-ВП великої кількості частинок, розмір яких перевищує 100 нм, що ускладнює подальший аналіз колоїдного розчину. Крім того, наночастинок, що накопичуються у деіонізованій воді, за рахунок своїх фізико-хімічних властивостей починають утворювати конгломерати.

Враховуючи те, що методи відбору та концентрування наночастинок, які існують на сьогодні в Україні, є вузькоспеціалізованими для певних за складом наночастинок або достатньо складними при підготовці до відбору та в процесі відбору, перед нами було поставлено завдання розробити доступну методику відбору проб газового середовища, що містить наночастинок металів.

Метою цієї роботи була розробка простого і доступного методу відбору проб газового середовища з концентруванням наночастинок металів для подальшого якісного та кількісного визначення їх на відповідних приладах.

Матеріали та методи дослідження. Перший етап досліджень включав вибір фільтрувального матеріалу, який дозволить використовувати розповсюджені електроаспі-

ратори і відокремити основну масу частинок, розмір яких перевищує 100 нм. Це значно полегшує подальший аналіз відібраних проб. Проведено порівняльний аналіз ефективності затримки частинок фільтрами АФА-ВП та фільтрами на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН. Умови проведення експерименту: температура навколишнього повітря – 23⁰С; відносна вологість повітря – до 50%; атмосферний тиск – (750±30) мм рт. ст.; відсутність парів кислот, лугів, газів, що викликають корозію; похибка вимірювання концентрації аерозолі – ±20%.

Для визначення фільтру, що найбільш ефективно затримує частинки, розмір яких більше 100 нм, в лабораторних умовах використовували фотоелектричний лічильник аерозольних частинок АЗ-5, принцип роботи якого ґрунтується на розсіюванні світла окремими аерозольними частинками.

В якості моделі для апробації методу визначення наночасток металів у газовому середовищі відбирали проби повітря при проведенні зварювальних робіт. Використовували електроди МР-3 діаметром 4 мм з рутіловим видом покриття, що призначені для зварювання конструкцій із низьковуглецевих сталей з вмістом вуглецю до 0,25% (час зварювання 75 с, струм 150 А, напруга 36 В).

Відбір проб газового середовища включав протягування газової фази за допомогою пробовідбірника з об'ємною витратою 10 л/хв через установку, яка складалася з фільтра, виготовленого на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН, та послідовно з'єднаної з ним склянки Дрекселя, що містила 100 мл поглинального розчину.

Другий етап досліджень був присвячений вибору поглинального розчину, який дозволив би сконцентрувати наночастки, запобігаючи при цьому їх конгломерації. Встановлено, що додавання флокулянту до деіонізованої води сприяє запобіганню злипанню наночастинок і утворення конгломератів, які змінюють фактичні концентрації наночастинок. Тому в якості поглинального розчину ми використовували 0,05%-ний розчин слабкоаніонного флокулянту Magnafloc (Магнафлок) LT-25 в деіонізованій воді.

Для приготування поглинального розчину наважку LT-25 в колбі попередньо об-

робляли 0,5 мл етанолу для ретельного змочування та швидко додавали необхідну кількість деіонізованої води, після чого колбу закривали та струшували протягом 30-60 хв до повного розчинення LT-25. Для аналізу відбирали 300 л досліджуваного газу. Після завершення відбору проб газового середовища поглинальний розчин з наночастками аналізували на лазерному аналізаторі розмірів частинок Fritsch (Німеччина).

Результати дослідження. Для визначення найбільш оптимального фільтрувального матеріалу, придатного для застосування при відборі проб газового середовища, що містить наночастки металів, нами було визначено «пропускну спроможність» паперового фільтрувального матеріалу АФА-ВП. Отримані результати свідчать, що даний фільтрувальний матеріал повністю затримує частинки 4,0-10,0 мкм; приблизно на 90% – частинки розміром (2,0-0,5) мкм, та менше ніж на 50% – частинки розміром 0,4 мкм. Крім того, досліджуваний фільтрувальний матеріал марки АФА-ВП нерівномірний за своєю структурою: «пропускну спроможність» зразків у деяких випадках суттєво відрізнялася.

Проведено порівняльну характеристику ефективності паперових фільтрувальних матеріалів марки АФА-ВП та на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН. Результати аналізу свідчать про більшу ефективність фільтрувального матеріалу на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН, ніж фільтрів АФА-ВП (таблиця 1).

Аналізуючи результати, представлені в таблиці 1, можна зробити висновок, що ефективність затримки частинок з розмірами 0,5-10,0 мкм фільтрами із поліпропіленових мікрОВОЛОКОН становить 100%, а для частинок розміром 0,4 мкм – 99,99%. В той же час, фільтри марки АФА-ВП затримують на 100% тільки частинки з розмірами 10,0-4,0 мкм. Отже, фільтрувальний матеріал із поліпропіленових мікрОВОЛОКОН має переваги у порівнянні з паперовими фільтрами марки АФА-ВП, і саме цей матеріал ми використовували при відборі проб газового середовища, що містить наночастки металів.

Таблиця 1. Порівняння ефективності фільтрувальних матеріалів.

Розмір частинок, мкм	Ефективність, %	
	Фільтрувальний матеріал АФА-ВП	Фільтрувальний матеріал на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН
10,0	100	100
7,0	100	100
4,0	100	100
2,0	99,2	100
1,5	98,9	100
1,0	98,7	100
0,9	97,8	100
0,8	96,2	100
0,7	95,4	100
0,6	94,6	100
0,5	92,1	100
0,4	37,7	99,99

Після завершення відбору проб газового середовища проведено аналіз поглинального розчину, що містив флокулянт Magnafloc LT-25. Досліджуючи розчин на лазерному аналізаторі розмірів частинок Fritsch (Німеччина), встановлено присутність у ньому наночастинок розміром від 2 до

100 нм. Розподіл наночастинок у поглинальному розчині представлено у графічному зображенні (рисунок).

Таким чином, додавання флокулянта у поглинальний розчин дозволяє сконцентрувати наночастки, запобігаючи їх конгломерації.

Size dispersion by Intensity

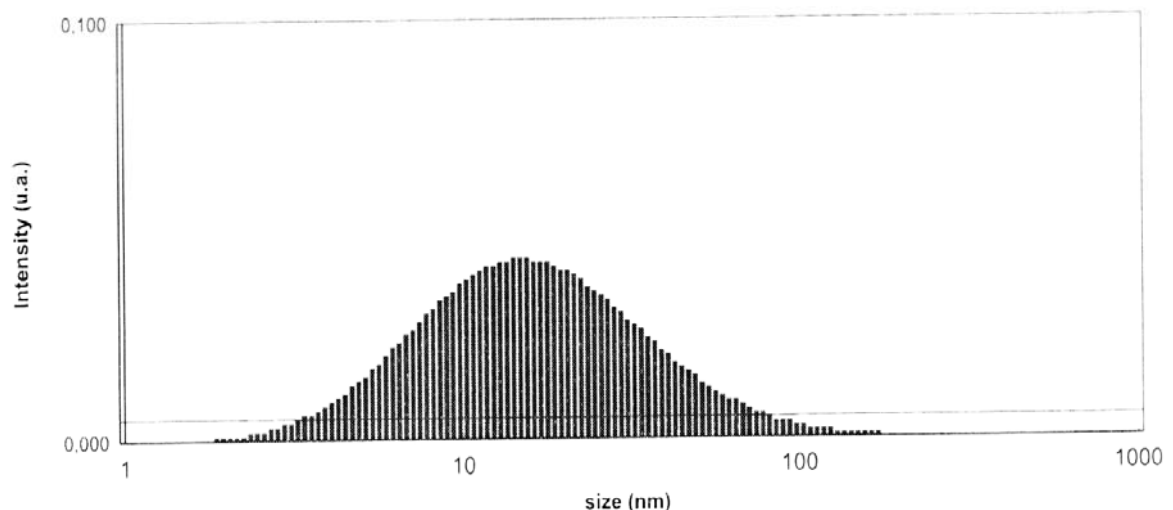


Рисунок. Розподіл наночастинок за розмірами у поглинальному розчині (за показниками інтенсивності).

Висновки

Запропонований спосіб відбору проб газового середовища дозволяє підвищити точність аналізу наночастинок металів у досліджуваному середовищі, скоротити час та спрости-

ти процедуру відбору завдяки використанню високоефективного фільтру на основі поліпропіленових мікрОВОЛОКОН, який не пропускає у поглинальний розчин частинки, розмір яких більше 100 нм, та додаванню у поглинальний розчин флокулянту для запобігання утворення конгломератів наночастинок. Розроблений метод відбору проб газового середовища захищений патентом [6]. Даний метод може використовуватись установами санітарно-епідеміологічної служби та іншими організаціями, які досліджують атмосферне повітря, повітря робочої зони або викиди від технологічного обладнання та інше .

ЛІТЕРАТУРА

1. Штокман Е.А. Очистка воздуха от пыли на предприятиях пищевой промышленности / Е.А. Штокман. – М. : Агропромиздат, – 1989.
2. Патент России №2096758. МПК7 G01N15/02 Способ определения количества субмикронных частиц в газах / В.П. Ковалев, В.И. Рябинкин, А.С.Филатов ; Оpubл. 1997.11.20.
3. Патент України №54098. ⁽⁵¹⁾МПК (2009) G01N15/10. Спосіб визначення наночастинок у повітрі / Ю.І. Кундієв, М.О. Кашуба; Оpubл. 25.10.2010, Бюл. №20, – 2010.
4. Патент України № 42371. ⁽⁵¹⁾МПК (2009) G01N33/48. Спосіб визначення в повітрі наночастинок срібла / О.П. Яворовський, В.П. Ширококов, В.В. Бобир та ін.; Оpubл. 25.06.2009, Бюл. №12, – 2009.
5. Патент України № 45625. ⁽⁵¹⁾МПК (2009) G01N15/02. Спосіб визначення наявності і концентрації наночастинок в робочій зоні / Ю.І. Кундієв, В.Г. Каплуненко, М.В. Косінов та ін.; Оpubл. 25.11.2009, Бюл. №22, – 2009.
6. Патент України №77782. ⁽⁵¹⁾МПК (2006.01) G01N15/10. Спосіб відбору проб газового середовища для визначення наявності та концентрації наночастинок металів / В.Ф. Бабій, О.Є. Кондратенко, В.М. Худова, М.В. Цебренко, О.В. Демецька; Оpubл. 25.02.2013, Бюл.№4.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Бабий В.Ф., Кондратенко Е.Е., Худова В.Н., Пимушина М.В.

Статья посвящена вопросу разработки методики отбора проб газообразной среды, содержащей наночастицы металлов, для дальнейшего качественного и количественного определения наночастиц на соответствующих приборах. Разработанная методика включает протягивание газовой фазы через фильтр, изготовленный на основе полипропиленовых микроволокон, с последующим концентрированием наночастиц в поглотительном растворе. Предложенный метод отбора проб газообразной среды позволяет повысить точность анализа наночастиц металлов, сократить время и упростить процедуру отбора проб.

METHODICAL APPROACHES TO THE DETERMINATION OF METAL NANOPARTICLES IN GAS MEDIUM

V.F. Babii, Ye.Ye. Kondratenko, V.N. Khudova, M.V. Pimushyna

The article is devoted to the issue of the development of the sampling method for gaseous medium containing the metal nanoparticles for further quantitative and qualitative determination of nanoparticles on the appropriate devices. Developed methodology includes pulling of gas phase through a filter made of polypropylene microfibers with a further concentration of nanoparticles in absorbing solution. Proposed sampling method for gaseous medium allows to increase an accuracy of the analysis of metal nanoparticles, to reduce of time, and to simplify of sampling procedure.