

УДК 614.715 613.633

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ МИКРО- И НАНОДИАПАЗОНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Т.С. Уланова^{1,2}, О.В. Гилева¹, М.В. Волкова^{1,2}

¹ ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения», Россия, 614045, г. Пермь, ул. Монастырская, 82

² ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29

³ ГБОУ ВПО «Пермский государственный медицинский университет имени академика Е.А. Вагнера» Министерства здравоохранения Российской Федерации, Россия, 614990 г. Пермь, ул. Петропавловская, 26

Приведены результаты исследований воздуха рабочей зоны горнодобывающего производства на содержание частиц микро- и нанодиапазона. На восьми рабочих местах из девяти исследованных установлено превышение содержания мелкодисперсной пыли фракции PM_{10} от 4 до 13 раз, фракции $PM_{4,0}$ и $PM_{2,5}$ – от 4 до 9 раз, фракции $PM_{1,0}$ – от 3,5 до 9,5 раза, при этом мелкая фракция $PM_{1,0}$ составляет от 53 до 85 %. При исследовании рабочих мест установлено достоверное превышение содержания наночастиц в воздухе рабочей зоны непосредственно во время производственного процесса по отношению к контролю от 5 до 68 раз.

Ключевые слова: воздух рабочей зоны, горнодобывающее производство, мелкодисперсные частицы, наночастицы.

По уровню влияния на здоровье человека взвешенные частицы, особенно мелкие, Всемирной организацией здравоохранения отнесены к приоритетным загрязняющим веществам.

Опасность пылевых частиц для здоровья человека подтверждена данными многолетних отечественных и зарубежных исследований. Наибольшую угрозу для здоровья человека представляют собой частицы фракций $PM_{2,5}$ и PM_{10} . $PM_{2,5}$ – это частицы с аэродинамическим диаметром 2,5 мкм и менее, PM_{10} – частицы с аэродинамическим диаметром 10 мкм и менее. PM_{10} и $PM_{2,5}$ содержат респирабельные частицы, которые имеют настолько малый диаметр, что могут проникать в торакальный отдел дыхательной системы. Влияние респирабельных мелкодисперсных частиц на здоровье имеет полное документальное подтверждение [1, 3].

Это влияние обусловлено как кратковременной (в течение часов или дней), так и долговременной (в течение месяцев или лет) экспозицией и включает: респираторную и сердечно-сосудистую заболеваемость, например,

обострение астмы и респираторных симптомов, и рост числа случаев госпитализации; смертность от сердечно-сосудистых и респираторных заболеваний, от рака легкого.

Одним из новых актуальных направлений в современных гигиенических исследованиях является определение частиц в наноразмерном состоянии, аэродинамический диаметр которых менее 0,1 мкм. В наноразмерном состоянии любые вещества приобретают новые химические, физические и биологические свойства, существенно отличающиеся от таковых в макрообъемном состоянии [2, 9, 10].

Анализ большого числа научных исследований показал, что наночастицы обладают более высокой токсичностью, чем обычные микрочастицы, способны проникать в неизменном виде через клеточные барьеры, а также через гематоэнцефалический барьер в центральную нервную систему, циркулировать и накапливаться в органах и тканях, вызывая более выраженные патоморфологические поражения внутренних органов, а также, обладая длитель-

© Уланова Т.С., Гилева О.В., Волкова М.В., 2015

Уланова Татьяна Сергеевна – доктор биологических наук, заведующий отделом химико-аналитических методов исследований; профессор кафедры охраны окружающей среды (e-mail: Ulanova@fcrisk.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37).

Гилева Ольга Владимировна – кандидат биологических наук, ведущий химик отдела химико-аналитических методов исследований (e-mail: lelyum1986@yandex.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37).

Волкова Марина Валерьевна – химик отдела химико-аналитических методов исследований; магистр кафедры охраны окружающей среды (e-mail: mari_703@mail.ru; тел.: 8 (342) 233-10-37).

ным периодом полувыведения, крайне тяжело выводятся из организма [5, 7, 11, 13].

В связи с токсичностью мелкодисперсных и ультратонких частиц существует необходимость организации контроля их содержания в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны промышленных предприятий, в процессе производственной деятельности которых образуются взвешенные частицы.

Во многих отраслях промышленности – таких как металлургия, горнодобывающая промышленность, производство строительных материалов, производство минеральных удобрений – в основном используются сыпучие и гранулированные материалы. В процессе их переработки и транспортировки неизбежно создаются аэродисперсные системы [6, 12]. Но на сегодняшний день на территории Российской Федерации корректная оценка экспозиции рабочих, занятых на том или ином производстве, к мелкодисперсной пыли и наночастицам затруднена, что обусловлено недостаточностью актуальных данных о дисперсном составе пылевых выбросов производственных процессов, отсутствии нормативно-методических документов по контролю содержания наночастиц в воздухе рабочей зоны [2, 8].

Контроль общей запыленности воздуха является обязательным в литейных цехах, сварочных мастерских, шахтах, в строительстве, на цементных и кирпичных заводах и т.д. Промышленные аэрозоли отличаются от естественных более высокой концентрацией, дисперсностью, микроструктурой частиц и химическим составом.

В зависимости от конкретного производства изменяется не только химический, но и физический состав пыли, вследствие чего необходим систематический контроль, в том числе исследование дисперсного состава этой пыли, в особенности наиболее мелких фракций.

Высокое содержание и токсичность мелкодисперсных частиц обусловливают необходимость организации контроля их содержания в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий.

Цель работы – исследование содержания частиц микро- и нанодиапазона в воздухе рабочей зоны горнодобывающего предприятия.

Материалы и методы. Определение мелкодисперсных частиц в воздухе рабочей зоны выполнялось лазерным анализатором аэрозоля DustTrak 8533. В анализаторе пыли DustTrak 8533 (США) реализован принцип лазерной нефелометрии, что дает возможность измерения

концентраций в широком динамическом диапазоне.

Диапазон размеров регистрируемых частиц 0,1–15 мкм. Диапазон измерения массовой концентрации аэрозоля 0,1–150 мг/м³. Анализатор предназначен для измерения массовой концентрации аэрозольных частиц в воздухе рабочей зоны, технологического контроля систем кондиционирования, вентиляционных систем и чистоты воздуха объектов различного назначения.

Распознавание наночастиц по размерам и измерение их счетной концентрации проводилось с использованием диффузионного аэрозольного спектрометра ДАС 2702. Прибор позволяет получать распределение частиц по размерам в диапазоне от 3 до 200 нм; предел измерения 50 000 частиц в см³.

Инструментальные исследования воздуха рабочей зоны проводили в 2015 г. на рабочих местах предприятия горнодобывающей промышленности. Исследование осуществлялось на рабочих местах машиниста мельниц, фильтровальщика ленточного конвейера, центрифуговщика, аппаратчика дозирования в цехе с банией для выпарки аминов из бочек, в сушильно-грануляционном отделении (СГО) на рабочих местах транспортерщика конвейера, аппаратчика сушки бака приготовления красителя, аппаратчика сушки скрубберов «Вентури» для мокрой очистки отходящих газов, аппаратчика гранулирования двухвалковой дробилки, аппаратчика гранулирования скребковых конвейеров. Для сравнительной оценки исследовали качество воздуха рабочей зоны административного помещения, изолированного от производственного процесса.

Обследованное предприятие является ведущим в мире производителем калия, на долю компании приходится около 20 % мирового производства калийных удобрений. Предприятие занимает первое место в мире по объемам производства хлористого калия. В основном производственном подразделении компании работают около 11 300 сотрудников. Ведущими производственными факторами, воздействующими на работников и определяющими структуру риска, являются: пыль сильвинита, шум, тяжесть трудового процесса, работа в подземных условиях. Основной из этих факторов – пылевой.

По данным научной литературы, пыль калийной руды следует относить к аэрозолям смешанного типа с преобладанием общетоксического действия. Степень и характер направ-

ленности изменений показателей заболеваемости, функции внешнего дыхания, перекисного окисления липидов и активности ферментов сыворотки крови горнорабочих отражают интенсивность и длительность воздействия пылевого фактора [4, 8, 14].

Результаты и их обсуждение. По результатам исследования воздуха рабочей зоны предприятия непосредственно во время производственного процесса была установлена массовая концентрация взвешенных частиц фракций $PM_{1,0}$, $PM_{2,5}$, PM_{10} (табл. 1).

Максимальная запыленность воздуха установлена на рабочих местах аппаратчика гранулирования СГО 4-го разряда (двухвалковая дробилка), аппаратчика сушки 5-го разряда СГО (бак приготовления красителя), транспортерщика СГО (конвейера) и аппаратчика сушки 5-го разряда СГО (скруббера «Вентури» для мокрой очистки отходящих газов), массовая концентрация взвешенных частиц фракции PM_{10} (по среднему значению) для них составила 2,197; 1,520; 1,500; 1,487 $\text{мг}/\text{м}^3$ соответственно, по максимальному значению – 3,467; 4,013; 2,127; 2,123 $\text{мг}/\text{м}^3$ соответственно.

Минимальное содержание мелкодисперсной пыли было определено на рабочем месте аппарачтика дозирования (баня для выпарки

аминов из бочек) и составило по среднему значению 0,061 $\text{мг}/\text{м}^3$, что, вероятно, может быть объяснено высокой влажностью воздуха – более 85 % – и быстрым оседанием частиц.

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 1, показывает, что на восьми рабочих местах из девяти исследованных установлено превышение контрольных уровней содержания мелкодисперсной пыли фракции PM_{10} от 4 до 13 раз, $PM_{4,0}$ и $PM_{2,5}$ – от 4 до 9 раз, $PM_{1,0}$ – от 3,5 до 9,5 раза.

При определении мелкодисперсных частиц ($PM_{1,0}$, $PM_{2,5}$, PM_{10}) в воздухе рабочей зоны всех исследуемых объектов (администрация, рабочие места) установлено, что преобладают частицы размером 1 $\mu\text{м}$ и менее ($PM_{1,0}$). При этом мелкая фракция $PM_{1,0}$ составляет от 53 до 85 %.

Повышенное содержание в воздухе рабочей зоны мелкодисперсных частиц фракции $PM_{1,0}$ позволило предположить наличие частиц более мелкой дисперсности и продолжить исследование содержания частиц уже в нанодиапазоне. Результаты данной работы представлены в табл. 2 и на рисунке.

По результатам исследований воздуха рабочей зоны на территории администрации (рабочее место сравнения) можно сделать вывод,

Таблица 1

Концентрации состава мелкодисперсных пылей в воздухе рабочей зоны

Рабочее место	$PM_{1,0}$, $\text{мг}/\text{м}^3$		$PM_{2,5}$, $\text{мг}/\text{м}^3$		PM_{10} , $\text{мг}/\text{м}^3$	
	$M \pm m$	min max	$M \pm m$	min max	$M \pm m$	min max
Администрация	0,122±0,022	0,097 0,227	0,130±0,026	0,111 0,237	0,166±0,033	0,117 0,308
Машинист мельниц	0,577±0,115	0,316 0,876	0,599±0,120	0,346 0,901	0,679±0,136	0,396 1,012
Фильтровальщик (сменный) на ленточном конвейере, перегрузка готового продукта	0,483±0,097	0,317 0,751	0,531±0,106	0,389 0,816	0,778±0,156	0,476 1,420
Центрифуговщик	0,443±0,089	0,321 0,816	0,489±0,098	0,395 0,873	0,769±0,154	0,475 1,630
Аппаратчик дозирования, баня для выпарки аминов из бочек	0,061±0,012	0,041 0,106	0,064±0,013	0,043 0,112	0,073±0,015	0,045 0,141
Транспортерщик (сменный) СГО конвейера	0,840±0,168	0,707 1,078	0,911±0,182	0,856 1,150	1,500	1,153 2,123
Аппаратчик сушки СГО, скрубберы «Вентури» для мокрой очистки отходящих газов	0,947±0,189	0,730 1,237	1,057±0,211	0,814 1,357	1,487±0,297	1,006 2,127
Аппаратчик сушки, бак приготовления красителя	0,915±0,183	0,717 2,973	1,053±0,211	0,827 3,140	1,520±0,304	1,097 4,013
Аппаратчик гранулирования, двухвалковая дробилка	1,177±0,235	0,665 1,893	1,260±0,252	0,739 1,997	2,197±0,439	1,220 3,467
Аппаратчик гранулирования (скребковые конвейеры)	0,700±0,140	0,317 1,117	0,786±0,157	0,359 1,220	1,323±0,265	0,648 2,227

Таблица 2

Исследование воздуха рабочей зоны в нанодиапазоне

Рабочее место	Максимальная концентрация частиц, млн/м ³	Диапазон размера частиц с максимальной концентрацией, нм
Администрация	1012±202	30–35
Машинист мельниц	13805±2761	20–25
Фильтровальщик (сменный), ленточные конвейеры перегрузки готового продукта	6075±1215	10–15
Центрифуговщик 3-го разряда, центрифуги	9698±1940	10–15
Аппаратчик дозирования 4-го разряда, баня для выпарки аминов из бочек	42468±8494	15–20
Транспортерщик (сменный) СГО (контейнеры)	54279±10856	25–30
Аппаратчик сушки 5-го разряда СГО, скруббера «Вентури» для мокрой очистки отходящих газов	68466±13693	45–50
Аппаратчик сушки 5-го разряда СГО, бак приготовления красителя	67144±13429	45–50
Аппаратчик гранулирования СГО 4-го разряда (двухвалковая дробилка)	19440±3888	35–40
Аппаратчик гранулирования СГО 3-го разряда (скребковые конвейеры)	26218±5243	25–30



Рис. Сравнительная оценка концентрации наночастиц при производственном процессе и в воздухе административного помещения

что максимальная концентрация частиц находится в диапазоне размеров 25–40 нм, счетная концентрация ~953–1012 млн частиц на м³ (с максимумом, принадлежащим частицам размером ~30–35 нм).

Максимальная счетная концентрация наночастиц установлена в воздухе рабочей зоны аппарата сушки 5-го разряда СГО (бак приготовления красителя), аппарата сушки 5-го разряда СГО (скруббера «Вентури» для мокрой очистки отходящих газов) и составила ~63 925–68 466 млн частиц на м³ с максимумом, принадлежащим частицам размером ~40–50 нм.

Всего при исследовании всех рабочих мест установлено достоверное превышение содержания наночастиц от 5 до 68 раз в воздухе рабочей зоны непосредственно во время производственного процесса по отношению к контролю.

Особое внимание обращают на себя результаты исследования воздуха рабочей зоны аппарата дозирования (баня выпарки аминов из бочек), где была отмечена минимальная концентрация взвешенных частиц, значение которой было даже ниже, чем в административном помещении, в 2 раза, при этом фракция PM_{1,0} составила порядка 83 %. Фракционный анализ наноразмерных частиц для данного процесса показал сравнительно высокое значение счетной концентрации, превышающее контроль более чем в 40 раз, ~41 822–42 468 млн частиц на м³ с максимумом, принадлежащим частицам размером ~10–20 нм.

Выводы. Представленные исследования могут быть использованы в качестве дополнительной информации при оценке условий труда, вредных факторов и профессионального риска при производстве и применении материалов, содержащих микро- и наноразмерные частицы, а также производственных процессов с их образованием.

Кроме того, результаты выполненных исследований позволяют говорить о необходимости проведения контроля содержания взвешенных частиц в воздухе рабочей зоны. Полученные результаты подтверждают актуальность оценки фракционного состава воздуха рабочей зоны для дальнейшей разработки и обоснования нормативов предельно допустимых концентраций, что является значимым с гигиенической точки зрения при оценке риска здоровью рабочих, профилактике и лечении профессиональных заболеваний.

Список литературы

1. Голохваст К.С. Нано- и микроразмерные частицы атмосферных взвесей и их экологический эффект (на примере городов юга Дальнего Востока): автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Владивосток, 2014. – 310 с.
2. Онищенко Г.Г. Организация надзора за оборотом наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека // Гигиена и санитария. – 2011. – № 2. – С. 4–9.
3. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 143 с.
4. Струтинский Г.М. Гигиена труда при добывче полимерной калийной руды: автореф. дис. ... канд. мед. наук. – М., 1990. – 24 с.
5. Acute toxicological affects of copper nanoparticles in vivo / Z. Chen, H. Meng, G. Xing [et al.] // The journal of Physical chemistry. Toxicology letters. – 2006. – № 163. – P. 109–120.
6. Brimblecombe P. Air composition and chemistry. – Cambridge: Cambridge Univ, press, 1996. – 253 p.
7. Hoet P.M., Bruske-Hohlfeld I., Salata O.V. Nanoparticles – known and unknown health risks // Journal of Nanobiotechnology. – 2004. – № 2. – P. 12.
8. Oberdörster G. Toxicokinetics and effects of fibrous and nonfibrous particles // Inhalation Toxicology. – 2002. – № 12. – P. 28–56.
9. Origin and health impacts of emissions of toxic by – products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials / Cormier S.A.[et al.] // Environ Health Perspect. – 2006. – № 114 (6). – P. 810–817.
10. Possible mechanisms of the cardiovascular effects of inhaled particles: systemic translocation and prothrombotic effects / A. Nemmar, M.F. Hoylaerts, P.H. Hoet, B. Nemery // Toxicology letters. – 2004. – Vol. 149. – P. 243–253.
11. Sahoo S.K., Parveen S., Panda J.J. The present and future of nanotechnology in human health care // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2007. – № 3. – P. 20–31.
12. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities / F. Amato, M. Pandolfi, T. Moreno, M. Furger, J. Pey, A. Alastuey, N. Bukowiecki, A.S.H. Prevot, U. Baltensperger, X. Querol // Atmospheric Environment. – 2011. – Vol. 45. – № 37. – P. 6777–6787.
13. Stern S.T., McNeil S.E. Nanotechnology safety concerns revisited // Toxicology science. – 2008. – № 101 (1). – P. 4–21.
14. Pulmonary and systematic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats / S. Takenaka, E. Karg, C. Roth [et al.] // Environmental health perspectives. – 2002. – № 109. – P. 547–551.

References

1. Golohvast K.S. Nano- i mikrorazmernye chastyi atmosfernyh vzvesej i ih jekologicheskij jeffekt (na primere gorodov juga dal'nego vostoka): avtoref. dis. ... d-ra biol. Nauk [Nano- and micro-sized particles of atmospheric mists and environmental benefits (on the example of cities in the south of the Far East): Abstract Dis. ... Dr. of Biol. Sciences]. Vladivostok, 2014, 310 p. (in Russian).
2. Onishchenko G.G. Organizacija nadzora za oborotom nanomaterialov, predstavljaljajushhih potencial'nuju opasnost' dlja zdorov'ja cheloveka [Organization of supervision over the circulation of nanomaterials posing a potential danger to human health]. *Gigiena i sanitarija*, 2011, no. 2, pp. 4–9. (in Russian).
3. Rukovodstvo po ocenke riska dlja zdorov'ja naselenija pri vozdejstvii himicheskikh veshhestv, zagrjaznja-jushhih okruzhajushhuju sredu R 2.1.10.1920-04 [Guidelines for assessment of health risk when exposed to chemicals polluting the environment R 2.1.10.1920-04]. Moscow: Federal'nyj centr Gossanjepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 143 p. (in Russian).
4. Strutinskij G.M. Gigiena truda pri dobycze polimernoj kalijnoj rudy: avtoreferat, dis. ... kand. med. nauk [Occupational health in polymer potash mining: Abstract Dis. ... Cand. of Medicine]. Moscow, 1990, 24 p. (in Russian).
5. Chen Z., Meng H., Xing G. et al. Acute toxicological affects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicology letters*, 2006, no. 163, pp. 109–120.
6. Brimblecombe P. Air composition and chemistry. Cambridge: Cambridge Univ, press, 1996, 253 p.
7. Hoet P.M., Bruske-Hohlfeld I., Salata Nanoparticles O.V. Nanoparticles – known and unknown health risks. *Journal of Nanobiotechnology*, 2004, no. 2, 12 p.
8. Oberdörster G. Toxicokinetics and effects of fibrous and nonfibrous particles. *Inhalation Toxicology*, 2002, no. 12, pp. 28–56.
9. Cormier S.A., et al. Origin and health impacts of emissions of toxic by – products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous wastes and materials. *Environ Health Perspect*, 2006, no. 114 (6), pp. 810–817.
10. Nemmar A., Hoylaerts M.F., Hoet P.H., Nemery B. Possible mechanisms of the cardiovascular effects of inhaled particles: systemic translocation and prothrombotic effects. *Toxicology letters*, 2004, vol. 149, pp. 243–253.

11. Sahoo S.K., Parveen S., Panda J.J. The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2007, no. 3, pp. 20–31.
12. Amato F., Pandolfi M., Moreno T., Furger M., Pey J., Alastuey A., Bukowiecki N., Prevot A.S.H., Baltensperger U., Querol X. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, no. 37, pp. 6777–6787.
13. Stern S.T., McNeil S.E. Nanotechnology safety concerns revisited. *Toxicology science*, 2008, no. 101 (1), pp. 4–21.
14. Takenaka S., Karg E., Roth C. et al. Pulmonary and systematic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environmental health perspectives*, 2002, no. 109, pp. 547–551.

DETERMINATION OF MICRO AND NANOPARTICLES IN THE WORKPLACE AREA AT THE ENTERPRISES OF MINING INDUSTRY

T.S. Ulanova^{1,2}, O.V. Gileva¹, M.V. Volkova^{1,2}

¹ FBSI “Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies”, 82 Monastyrskaya St., Perm, Russian Federation, 614045

² FSBEI HPE “Perm State National Research Polytechnic University”, 29 Komsomolsky Prospect St., Perm, Russian Federation, 614990

³ SBEI HPE “Perm State Medical University named after academician E.A. Wagner” of Ministry of Health of the Russian Federation, 26 Petropavlovskaya St., Perm, Russian Federation, 614990

The results of the studies of working area air in mining operations on the content of micro and nanoparticles are presented. In eight of the nine workplaces the excess is detected to the control of fine dust fraction PM₁₀ content from 4 to 13 times, fractions RM_{4,0} and PM_{2,5} from 4 to 9 times, fraction RM_{1,0} from 3.5 to 9.5 times, wherein the fine fraction RM_{1,0} is from 53 to 85 %. During the workplace study a significant excess of nanoparticles is found directly during the production process in relation to the control from 5 to 68 times.

Key words: working area air, mining production, fine particles, nanoparticles.

© Ulanova T.S., Gileva O.V., Volkova M.V., 2015

Tatyana Sergeevna Ulanova – Doctor of Biological Sciences, head of the Department of chemical and analytical research methods; Professor at the Department of Environmental Protection (e-mail: ulanova@fcrisk.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37).

Olga Vladimirovna Gileva – Candidate of Biological Sciences, leading chemist of the Laboratory of elemental analysis methods (e-mail: lelyum1986@yandex.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37).

Marina Valeryevna Volkova – chemist of the Department of chemical and analytical research methods; magister at the Department of Environmental Protection (e-mail: mari_703@mail.ru; tel.: +7 (342) 233-10-37).