

лась совместно с Институтом биофизики Министерства здравоохранения СССР.

В дальнейшем в связи с широким внедрением применения источников ионизирующего излучения в промышленности, в других отраслях народного хозяйства и увеличением количества работающих с источниками потребовалось усиление контроля над соблюдением радиационной безопасности на всех этапах производственного процесса.

Учитывая, что значительный вклад в коллективную дозу облучения людей создают рентгенодиагностические исследования, в 1970-х годах была проведена большая работа по снижению лучевых нагрузок на население. Особое внимание уделялось детскому населению как более чувствительному к действию рентгеновского излучения. Внедрение результатов работы в практику лечебных учреждений области привело к значительному уменьшению доз облучения у детей. Итогом этой работы стала кандидатская диссертация Костенецкого Михаила Ильича.

Эти и другие разделы работы радиологической лаборатории Запорожской областной санэпидстанции не рассматриваются в данном сообщении, так как преследовалась цель напомнить, как все начиналось в далекие пятидесятые годы прошлого столетия, показать роль первых наших руководителей в становлении радиационной гигиены в Украине

В настоящее время радиологическая лаборатория Запорожской облсанэпидстанции переименована в радиологический отдел, оснащена самым современным радиометрическим оборудованием, имеет передвижную радиологическую лабораторию. Увеличены штаты отдела. За весь период работы специалистами лаборатории подготовлены и защищены две кандидатские диссертации, опубликовано более 100 научных работ. Руководит работой Костенецкий М.И., врач высшей категории, кандидат медицинских наук, член Национальной комиссии по радиационной защите населения Украины (НКРЗУ).
Надійшла до редакції 27. 11.2012.

ON THE ISSUE OF THE HYGIENIC CONTROL AEROSOLS WITH NANOSCALE DISPERSED PHASE IN THE WORKING AREA

Yavorovsky O.P., Veremey M.I., Demetska O.V.,
Zinchenko T.O.

ДО ПИТАННЯ ГІГІЄНИЧНОГО КОНТРОЛЮ У ПОВІТРІ РОБОЧОЇ ЗОНИ АЕРОЗОЛІВ З НАНОРОЗМІРНОЮ ДИСПЕРСНОЮ ФАЗОЮ



**ЯВОРОВСЬКИЙ О.П.,
ВЕРЕМЕЙ М.І., ДЕМЕЦЬКА О.В.,
ЗІНЧЕНКО Т.О.**

Національний медичний
університет
ім. О.О. Богомольця,
ДУ "Інститут медицини праці
НАМН України",
м. Київ
УДК 614.71:331.422.2:66.08:54
1.182.024:[546.3+546.28

**Ключові слова: гігієна,
наночастинки, повітря
робочої зони,
водорозчинні фільтри
з полівінілпірролідону.**

Ід час проведення технологічних процесів одержання нанопорошків існує реальна можливість надходження їх у повітря робочої зони і потрапляння до організму працівників інгаляційним шляхом [1, 2].

Нині вже створені прилади, які дозволяють контролювати наявність і вміст у повітрі наночастинок різних розмірів безпосередньо під час відбору проби повітря (аналізатори і лічильники компанії Grimm, дифузійні аерозольні спектрометри ООО АероНаноТех). Наприклад, дифузійний аерозольний спектрометр DAS Model 2702 (виробництва ООО АероНаноТех, Росія) дозволяє вимірювати загальну концентрацію наночастинок у повітрі у діапазоні від 1 нм до 200 нм (кількість частинок на см³) та здійснювати похвилинний пофракційний моніторинг (0-5 нм, 5-10 нм, 10-15 нм ... 195-200 нм) у режимі реального часу (кількість вимірювань необмежена) [3].

К ВОПРОСУ ГИГИЕНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ АЭРОЗОЛЕЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗОЙ
Яворовский А.П., Веремей М.И., Демецкая А.В., Зинченко Т.А.

На сегодня существует ряд методов визуализации наночастиц и определения их концентраций в воздухе. Однако подавляющее большинство из них имеет ряд недостатков. В данной работе предложены новые подходы к гигиеническому контролю содержания наночастиц в воздухе производственной зоны. Приведены результаты апробации поливинилпирролидоновых водорастворимых фильтров, способных задерживать аэрозольные частицы размером от 1 нм до 10 мкм при скорости аспирации воздуха до 30 л/мин. Химические свойства поливинилпирролидона обеспечивают получение суспензии уже со стабильными наночастицами. Это позволяет сразу использовать полученную суспензию для анализа форм и дисперсионного состава наночастиц методом электронной микроскопии и атомно-абсорбционным спектральным исследованием. Кроме определения форм и размеров нанообъектов использования водорастворимых фильтров, предоставляется возможность расчета их суммарной площади поверхности, что необходимо для полноценной токсикологической оценки.

Ключевые слова: гигиена, наночастицы, воздух рабочей зоны, водорастворимые фильтры из поливинилпирролидона.

© Яворовський О.П., Веремей М.І., Демецька О.В.,
Зінченко Т.О. СТАТТЯ, 2013.



Проте ці прилади не дають можливості визначати форму та хімічний склад присутніх у повітрі робочої зони наночастинок, що необхідно для оцінки їхньої біологічної активності і токсикологічної характеристики. Тому у разі здійснення гігієнічного контролю вмісту у повітрі робочої зони наночастинок необхідні також методи, які б давали можливість визначати, окрім концентрації і спектру розмірів частинок, їхні точні індивідуальні розміри, форму і хімічне походження. Як правило, для цього необхідне переведення наночастинок, що надходять у повітря робочої зони під час здійснення нанотехнологічних операцій, у водні суспензії. У подальшому ці суспензії можуть використовуватися для різних маніпуляцій, у тому числі для визначення розмірів, форми і хімічної будови наночастинок. З практики санітарно-хімічних досліджень відомо, що утворення таких суспензій можливе двома основними шляхами: а) затриманням пилових частинок у розчині під час протягування крізь нього повітря, забрудненого наночастинами [4, 5]; б) затриманням наночастинок на спеціальному фільтрі у процесі протягування забрудненого повітря з подальшим переведенням затриманих наночастинок у водне середовище шляхом або промивання фільтрів бідистильованою водою, або розчиненням фільтра з затриманими наночастинами у бідистильованій воді. В обох цих випадках існує висока ймовірність виникнення достатньо суттєвих відмінностей у дисперсному складі пилових частинок, що перебували у повітрі, і тими, що містяться у водному середовищі (суспензії). Це зумовлене відомою схильністю наночастинок до злипання у рідкому середовищі, що можна пояснити високою кривизною їхньої поверхні і некомпенсованим зарядом та кореляційним радіусом взаємодії [6-9].

У разі використання першого способу для зменшення агрегації наночастинок у водному середовищі у деіонізовану воду, через яку протягують забруднене наночастинами повітря, попередньо додають поверхнево-активні речовини (ПАВ), які зменшують утворення конгломератів наночастинок [4, 5]. Даний спосіб широко використову-



ГІГІЄНА ПРАЦІ

ється у процесі протягування повітря, яке може містити наночастинок, крізь поглинальні прилади, що зменшують агрегацію наночастинок. Такий метод було розроблено в Інституті медицини праці НАМН України [4, 5]. Забруднене наночастинами повітря за допомогою електроаспіратора протягується через деіонізовану воду, яка зменшує агрегацію наночастинок. У подальшому одержана таким чином водна суспензія наночастинок використовується для проведення аналізу вмісту та дисперсного складу наночастинок на наосайзері або на атомно-абсорбційному спектрометрі.

Проте за невисокого рівня забруднення повітря наночастинами виникає необхідність протягування достатньо значних його об'ємів, що, у свою чергу, зумовлює потребу під час відбору проб значного часу або використання високих швидкостей протягування повітря (5, 10 або 20 л/хв.). Як відомо, у разі використання поглинальних посудин з рідкими середовищами максимально можлива швидкість протягування під час відбору проб має не перевищувати 1 л/хв. Ця обставина суттєво обмежує можливості використання даного способу для визначення вмісту наночастинок у повітрі робочої зони під час здійснення нанотехнологічних виробничих операцій. До того ж він відносно трудомісткий.

Для оцінки стану забрудненості повітря робочої зони наночастинами у виробництві нанорозмірних силіцидів металів кафедра гігієни праці і професійних хвороб НМУ було випробувано водорозчинні фільтри з полівінілпірролідону, виготовлені в Інституті теоретичної і експериментальної біофізики РАН за технологією, яка описана у низці публікацій [10-13]. Ці фільтри здатні затримувати аерозольні частинки роз-

міром від 1 нм до 10 мкм за швидкості аспірації повітря до 30 л/хв. До того ж вони повністю розчиняються у невеликій кількості води (для цілкового розчинення одного фільтра діаметром 25 мм достатньо 0,1 мкл води), утворюючи при цьому 1-2% водний розчин полівінілпірролідону. За такої технології утворюється суспензія наночастинок у розчині полівінілпірролідону, який відіграє роль фактора стабілізації наночастинок у суспензії [14-17].

Відбір проб повітря на зазначені фільтри було здійснено у відділі технології тугоплавких сполук і матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. У цьому відділі відпрацьовується технологія отримання нанорозмірних силіцидів металів шляхом високоенергетичної механоактивації (надтонкого помелу). За допомогою портативного аспіраційного пробовідбірника "Тайфун Р 20-2" на водорозчинні фільтри, які випробовувалися, у процесі виконання основних виробничих операцій, пов'язаних з можливістю надходження у повітря робочої зони нанорозмірного пилу, було відібрано проби повітря. Кожен з фільтрів після пропускання через нього досліджуваного повітря вміщувався у мікроцентрифужну пробірку (типу Еппендорф) і розчинявся в 1 мл бідистильованої води. З одержаних суспензій пилових частинок у водному розчині полівінілпірролідону було виготовлено препарати для проведення електронної просвічувальної мікроскопії з використанням мікроскопу марки JEM-100 CX II (виробництво Японії) та для визначення дисперсного складу відібраних наночастинок за допомогою аналізатора ANALYSETTE 12 DynaSizer. Робота цього приладу заснована на принципі динамічного розсіювання

світла (лазерна дифракція). Він здатний вимірювати розміри частинок у діапазоні від 1 нм до 6000 нм.

У ході приготування препаратів для електронної просвічуваної мікроскопії пробірки після розчинення у них фільтрів протягом 2-х хвилин струшувалися на приладі Вортекс. Після цього з кожної пробірки мікропіпеткою МШ-10М відбирали по 5 мкл розчину і переносили на опорні сітки з плівкою-підкладкою з колодію. При цьому рідина разом з наночастинками, які у ній містилися, заповнювала всю поверхню опорної сітки. Далі опорні сітки з нанесеним матеріалом вміщувалися у термостат, в якому витримувалися протягом 20 хвилин за температури 37°C. За цей час бідистильована вода повністю випаровувалася, досліджувані об'єкти (наночастинки) при цьому фіксувалися на плівці-підкладці опорної сітки.

Електронна мікроскопія виготовленого таким способом препарату дає можливість визначити форму і розміри наночастинок, які надходять у повітря робочої зони у процесі здійснення нанотехнологічних операцій.

Загальний вигляд наночастинок, які утворюються під час високоенергетичної механоактивації силіцидів металів, представлено на електроннограмі (рис.).

Як видно з рисунка, наночастинки у переважній більшості мають овальну форму. Розмір основної кількості пилових частинок коливається у межах від 10 нм до 20 нм. Виявляється також певна кількість більш крупних об'єктів, деякі розміром близько 300 нм. Можна припустити, що наночастинки, які мають овальну форму, представлені агломератами металів та їхніх силіцидів, а інші (трикутної і шестикутної форми) представлені кремнієм. Тобто наночастинки, які містились у повітрі, після утворення суспензії шляхом розчинення фільтра з осадженими на ньому наночастинками у воді, майже не утворювали агрегатів. Це можна пояснити тим, що після розчинення полівінілпірролідонного фільтра у бідистильованій воді наночастинки одразу зв'язуються з молекулами полівінілпірролідону. Покриті такою полімерною гідрофільною "шубою" наночастинки стають

захищеними від агрегації. Можна припустити, що агрегація дрібних наночастинок овальної форми з утворенням конгломератів, представлених на рисунку, могла відбуватися на фільтрі у процесі відбору проби повітря.

У подальшому суспензії пилових частинок у водному розчині полівінілпірролідону, з яких було відібрано по 0,1 мкл для виготовлення електронно-мікроскопічних препаратів, були використані для визначення дисперсного складу наночастинок за допомогою аналізатора ANALYSETTE 12 DynaSizer. При цьому аналіз проб проводився у двох варіантах: без підготовки проби і з попередньою підготовкою проби.

Підготовку проби здійснювали, виходячи з наявних відомостей про те, що наночастинки характеризуються підвищеною реакційною здатністю, і, відповідно, швидко агломерують. При цьому вони можуть утворювати тимчасові неміцні хімічні зв'язки. Щоб наблизити діапазон розмірів наночастинок, що містились у водній суспензії, до того, який був на момент відбору проб повітря, проби піддавали ультразвуковій обробці з частотою до 25 кГц і температурою 25°C (така температура відповідає температурі нагріву проби у кюветі аналізатора Nanosizer) протягом 30 хвилин.

У результаті проведеного аналізу встановлено, що середній розмір наночастинок у пробі, яка попередньо не піддавалася дії ультразвуку, становив 1833,04 нм. При цьому у пробі були присутні частинки діаметром від 389,15 нм до 9774,96 нм. Індекс полідисперсності (PDI) становив 2,070. Під

час проведення на аналізаторі Nanosizer аналізу проби, яка піддавалася обробці ультразвуком, середній розмір частинок становив 5,47 нм. У пробі були присутні частинки діаметром від 2,69 нм до 234,49 нм, а PDI дорівнював 3,841.

Значення індексу полідисперсності (PDI) являє суттєвий інтерес. Як відомо, полідисперсність — характеристика розмірів часток, розподілених в об'ємі іншої фази. У загальному випадку вона визначається як співвідношення загальної поверхні усіх частинок з їхнім сумарним об'ємом (масою). Дисперсність зворотно пропорційна середньому діаметру частинок і визначається питомою поверхнею, тобто співвідношенням загальної поверхні частинок з одиницею об'єму (інколи масою) дисперсної фази. Таким чином, розмір частинок зворотно пропорційний дисперсності.

Як відомо, зі зростанням полідисперсності системи, тобто зі збільшенням різниці у розмірах частинок максимум на кривій розподілу знижується і стає ширшим. У окремих випадках, коли частинки мають майже однаковий розмір, крива монодисперсної системи має вигляд гострого піку з вузькою основою.

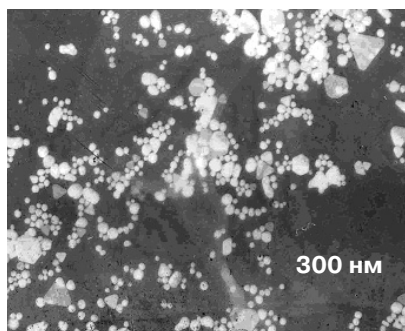
Привертає увагу той факт, що після пробопідготовки значення PDI зростає. Тобто можна припустити, що пробопідготовка дає можливість усунути процеси агломерації наночастинок, які відбуваються під час затримання їх на фільтрі та у водному середовищі, і максимально відобразити ситуацію, що спостерігається у разі надходження їх у повітря. Водночас вона дає можливість передбачити процеси, які можуть виникати у разі потрапляння до органів дихання, де наночастинки взаємодіють між собою на слизових оболонках.

Після порівняння результатів аналізу проби повітря щодо дисперсності наночастинок, одержаних методом електронної мікроскопії і за допомогою приладу Nanosizer, було одержано співставні дані.

Висновки

1. Водорозчинні фільтри з полівінілпірролідону у процесі пропускання крізь них забрудненого пилом повітря здатні затримувати пилові частинки нанорозмірного діапазону (від

Рисунок
Електроннограма
наночастинок силіцидів металів. Збільшення — 40000.
Проекційне збільшення — 120000



**ON THE ISSUE OF THE HYGIENIC CONTROL
AEROSOLS WITH NANOSCALE DISPERSED
PHASE IN THE WORKING AREA**

**Yavorovsky O.P., Veremey M.I.,
Demetska O.V., Zinchenko T.O.**

There are several methods of nanoparticles visualization and determine their concentrations in the air, but the vast majorities have some disadvantages. In this paper, we propose new approaches for the hygienic control of the nanoparticles content in the working area. The water-soluble polyvinylpyrrolidone filters

testing have shown that they keep aerosol particles with size from 1 nm to 10 microns at a speed of air aspiration to 30 l/min. The polyvinylpyrrolidone is provided to obtain a suspension with stable nanoparticles and can use to analyze the nanoparticles form and dispersion immediately. The water-soluble filters provides the ability to calculate their total surface area. This is needed for a full toxicological assessment of nanoparticles.

Keywords: hygiene, nanoparticles, the air of working zone, water-soluble polyvinylpyrrolidone filters.

1 нм до 100 нм), які можуть бути використаними для контролю вмісту у повітрі робочої зони наночастинок, одержаних різними технологічними прийомами, зокрема методом високоенергетичної активації суміші металів і кремнію. Новостворені фільтри дають можливість протягувати повітря з швидкістю 20-30 л/хв.

2. Висока водорозчинність полівінілпіролідонних фільтрів дозволяє утворювати стійку суспензію з наночастинок, яка може бути використана для визначення форми і дисперсного складу наночастинок методом просвічуальної електронної мікроскопії або за допомогою аналізатора Nanosizer, а також для проведення атомно-абсорбційного спектрального аналізу.

3. Для визначення дисперсного складу частинок, які мають розміри понад 0,1 мкм, доцільно під час відбору проб на водорозчинні фільтри попередньо пропускати повітря крізь фільтри АФА. Це дозволяє встановити питому вагу нанорозмірних частинок і частинок більших розмірів, які можуть міститися у повітрі робочої зони під час здійснення нанотехнологічних виробничих операцій.

4. Використання водорозчинних фільтрів є досить перспективним напрямком моніторингу наночастинок у повітрі робочої зони, який дає можливість не тільки визначати їх вміст у повітрі робочої зони, але й форму та сумарну площу поверхні — характеристики, які є важливими під час дослідження можливого негативного впливу наночастинок на живі організми.

5. Описані способи визначення наявності та концентрації наночастинок у повітрі [4, 5] є достатньо інформативними і простими у використанні та можуть застосовуватися на промислових об'єктах під час

технологічних операцій, які супроводжуються значним рівнем запиленості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Москаленко В.Ф., Яворовський О.П. Екологічні і токсикологічні аспекти біологічної безпеки нанотехнологій, наночастинок та наноматеріалів (аналітичний огляд) // Науковий вісник Національного медичного університету ім. О.О. Богомольця. — 2009. — № 3. — С. 25-35.

2. Использование методов количественного определения наноматериалов на предприятиях нанодустирии — М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. — 79 с.

3. Диффузионный аэрозольный спектрометр. [Электронный ресурс] // АэроНаноТех. — 2010. — Режим доступа: <http://www.rusnanonet.ru/equipment/das2702>

4. Кучерук Т.К., Демченко В.Ф., Андрушишина І.М., Демецька О.В., Сальникова Н.А., Лампека О.Г., Голуб І.О., Мовчан В.О., Каплуненко В.Г., Косінов М.В. Підходи до оцінки вмісту частинок нанодіапазону у повітрі робочої зони // Український журнал з медицини праці. — 2010. — № 1. — С. 36-43.

5. Демецкая А.В., Мовчан В.А., Андрушишина І.Н., Ткаченко Т.Ю. Современные подходы к оценке риска на рабочих местах с использованием нанотехнологий / Матер. Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (27-28 октября 2011 г.) "Современные вопросы организации медицины труда и управления профессиональными рисками". — Екатеринбург, 2011. — С. 26-27.

6. Берзоногов С.С. Агрегация первичных нано- и микрочастиц, приводящая к формированию полых образований // Вестник Московского университета: серия "Химия". — 2009. — Т. 50, № 5. — С. 334-340.

7. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 46 с.

8. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы

/ Под ред. Лучника В.В., Таирова Ю.М. — М.: Физматлит, 2006.

9. Знаменская И.В. Новые возможности управления агломерацией наночастиц и их использование при решении некоторых радиохимических задач: Автореф. дис., 2006. — 174 с.

10. Vetcher A.A., Gearheart R., Morozov V.N. Correlation of morphology of electrospun fibers with rheology of linear polyacrylamide solution // Polymer Journal. — 2007. — № 39 (8). — P. 878-881.

11. Vetcher A.A., Gearheart R., Morozov V.N. Polyacrylamide-based material for electrospun humidity-resistant, water-soluble nanofilters // Polymers for Advanced Technology. — 2008. — № 19. — P. 1276-1285.

12. Morozov V.N. Cost-efficient technological solutions for warning-type bioaerosol detection // In: Biodetection Technologies. 5-th Edition Proceedings // The Knowledge Press Inc. — 2008. — Chapter 9. — P. 183-208.

13. Morozov V.N., Vsevolodov N.N. Electro-spray-Neutralization Method for Manufacturing Free and Supported Nanomats // Advanced Materials. — 2007. — Vol. 19, № 24. — P. 4381-4386.

14. Hamley I.W. Nanostructure fabrication using block copolymers // Nanotechnology. — 2003. — Vol. 14, № 10. — P. 1088-1095.

15. Soch B.H., Gohen R.E., Papefthymiou G.C. Magnetic properties of iron oxide nanoclusters within microdomains of block copolymers // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1998. — Vol. 182, № 1-2. — P. 216-224.

16. Sung J.H., Ji J.H., Park J.D., Yoon J.U. et al. Sub chronic inhalation toxicity of silver nanoparticles // Toxicological Sciences. — 2009. — № 108. — P. 452-461.

17. Suslik K.S., Hueon T., Fang M. Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies // Chemical Materials. — 1996. — Vol. 8. — P. 2172-2179.

Надійшла до редакції 15.07.2012.