УДК 546.815.022:542.465

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕМІСІЇ ЗВАЖЕНИХ У ПОВІТРІ ЧАСТИНОК НА ОСНОВНИХ ЕТАПАХ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ МОДЕЛІ РЕКУПЕРАЦІЇ СВИНЦЮ

Луговський С. П., Демецька О. В., Діденко М. М., Мельник Н. А., Мовчан В. О., Андрусишина І. М., Скорик М. А.

Державна установа «Інститут медицини праці імені Ю. І. Кундієва Національної академії медичних наук України», м. Київ

Вступ. В Україні проблема небезпеки свинцю привертає увагу в зв'язку з активним розвитком в останні десятиліття раніше відсутніх галузей промислового виробництва, серед яких провідного значення набули виробництва свинцево-кислотних акумуляторів і батарей та виплавка вторинного свинцю. Промислові аерозолі, що утворюються та виділяються в повітря при виробництві та використанні свинцю характеризуються наявністю наночастинок. Це створює умови для ризиків здоров'ю працюючих і населення.

Мета дослідження – вивчення особливостей емісії наночастинок (НЧ) у повітря при відтворенні в експерименті моделі технологічного процесу рекуперації свинцю.

Матеріали та методи дослідження. Емісію в повітря зважених частинок вивчали за допомогою дифузійного аерозольного спектрометра «ДАС 2702» (АероНаноТех). Розмір, форму, структуру НЧ визначали методом динамічного розсіювання світла («DinaSizer», Німеччина), а також методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ; мікроскоп «Tescan MIRA3»). Хімічний склад речовин досліджували методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою за допомогою АЕС «Optima 2100 DV» («Perkin-Elmer», США).

Результати. Результати досліджень довели, що майже всі основні етапи технологічного процесу рекуперації свинцю, що пов'язані з розігрівом, розплавленням, виплавкою та розливом свинцю характеризуються високим рівнем емісії в повітря наночастинок свинцю, що необхідно враховувати при проведенні гігієнічної оцінки умов праці та професійного ризику, а також при розробці та впровадженні профілактичних заходів, спрямованих на збереження здоров'я працівників свинцевих виробництв.

Висновки. Встановлено, що технологічний процес рекуперації свинцю характеризується виділенням у повітря зважених частинок, концентрація яких на різних етапах перевищує фонові значення в 2,6–6,4 разу. Доведено, що 88,2–95,1% усіх зважених у повітрі частинок мають розміри, що визначаються нанометровим діапазоном (1–100 нм) з максимумом їх розподілення у фракціях 5–10 нм, 10–15 нм і 15–20 нм. Показано, що збільшення емісії НЧ у повітрі супроводжується збільшенням концентрації свинцю, який визначає основні фізико-хімічні характеристики цих НЧ.

Ключові слова: наночастинки, емісія у повітря, рекуперація свинцю, експериментальна модель

Вступ

Результати гігієнічних досліджень, нещодавно проведених на вітчизняних підприємствах з виробництва свинцевих акумуляторних батарей (АКБ) і рекуперації свинцю з відпрацьованих свинцевих АКБ, довели провідну роль свинцю в структурі професійного ризику працівників основних професій підприємств, оскільки на 75 % робочих місць концентрація свинцю в повітрі робочої зони перевищувала ГДКп.р.з. у 1,2–2,8 разу [1, 2]. При цьому було встановлено, що утворення аерозолів свинцю відбувалося на етапах виробничих операцій, пов'язаних з розігрівом, розплавленням і розливом розплавленого металу у форми. Дослідження дисперсного складу аерозолю показали, що близько 80 % масової частки аерозолю складається з частинок, середній масмедіанний аеродинамічний діаметр яких не перевищує 5 мкм.

Результати аналізу вітчизняної та зарубіжної літератури свідчать про те, що підприємства з виробництва свинцю та свинцевих АКБ є джерелом утворення наночастинок (НЧ) свинцю [3]. На території України за останні 20 років з'явилось близько 18 нових підприємств, які виробляють свинцеві АКБ, металевий свинець та його сплави [4]. Разом з цим у доступній літературі даних щодо особливостей і закономірностей емісії НЧ у повітря при виробництві вторинного свинцю виявлено не було.

Виходячи з того, що робоча група з регістрів викидів і трансгресії пріоритетних забруднювачів

навколишнього середовища Європейської Економічної Комісії ООН [5] визначила виплавку вторинного свинцю з промислових відходів (відпрацьованих свинцевих АКБ) найефективнішим і перспективним способом знешкодження джерел забруднення навколишнього середовища промисловими відходами свинцю, а також економічно доцільним способом повернення відновленого свинцю у виробництво, актуального значення набувають питання щодо гігієнічної оцінки емісії НЧ свинцю при виробництві (рекуперації) вторинного свинцю.

Для проведення гігієнічних досліджень з метою гігієнічної оцінки, а також визначення закономірностей та особливостей емісії НЧ свинцю у повітря на різних етапах технологічного процесу рекуперації свинцю в умовах лабораторії медико-біологічних критеріїв професійних впливів і гігієни праці у зварювальному виробництві ДУ «Інститут медицини праці імені Ю. І. Кундієва НАМН України» було відтворено експериментальну модель технологічного процесу рекуперації свинцю з відпрацьованих свинцевих АКБ.

Мета дослідження — вивчити особливості емісії НЧ у повітря при відтворенні в експерименті моделі технологічного процесу рекуперації свинцю.

Матеріали та методи дослідження

Основні етапи технологічного процесу рекуперації свинцю з відпрацьованих свинцевих АКБ відтворювали в лабораторних умовах за спрощеною схемою високотемпературної відновлювальної плавки вторинного свинцю [6]. За такою схемою виконували: підготовчі операції (зважування свинцевого лому, отриманого з відпрацьованих свинцевих АКБ; завантаження 1 кг свинцевого лому в жаростійку порцелянову чашку, діаметром 250 мм; завантаження чашки з ломом у високотемпературну муфельну піч («TermoLab»); основні операції (розігрів муфельної печі до температури плавлення свинцю — 328 °С; виплавка чорнового свинцю впродовж 60 хв за температури 370 °С; знімання з поверхні розплавленого металу свинцевого дросу металевим шпателем; розлив розплавленого свинцю у форми); заключні операції (вибивання металу та складування злитків).

Вивчення емісії зважених у повітрі НЧ проводили за допомогою дифузійного аерозольного спектрометра ДАС 2702 («АероНаноТех», Росія). Відбір проб повітря для вивчення фізико-хімічних властивостей зважених у повітрі НЧ проводили на відстані 1,0 м від муфельної печі за допомогою аспіратора ТАЙФУН Р-20-2 з об'ємною витратою повітря 0,5 л/хв, з'єднаного з поглиначем Зайцева, який заповнювали 10 мл деіонізованої води. Отримані таким способом проби фільтрували крізь мембранний фільтр «Domnick Hunter» (Англія) з розміром пор 100 нм [7]. Розмір НЧ у фільтратах досліджували методом динамічного розсіювання світла за допомогою лазерного спектрометра «DinaSizer» (Німеччина), а також методом растрової електронної мікроскопії (мікроскоп «Tescan MIRA3» («Tesla», США) з системою локального елементного енерго-дисперсійного мікроаналізу «Oxford Advanced Aztec Energy (IE350) / X-max 80») відповідно до рекомендацій [8]. Концентрацію хімічних речовин у пробах повітря досліджували методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) за допомогою приладу «Optima 2100 DV» («Perkin-Elmer», США) [9].

Структуру поверхні фільтруючого полотна аналітичних аерозольних фільтрів «АФА-ХА» та мембранних фільтрів «МІЛІПОР» і «СИНПОР» вивчали за допомогою методу растрової електронної мікроскопії. Для цього зразки фільтрів монтували на алюмінієвих предметних столиках за допомогою електропровідного клею, після чого за допомогою приладу «Gatan 682» PECS (Precision Etching Coating System for SEM, TEM and LM) наносили шар графіту (10 нм), після чого зразки досліджували у растровому електронному мікроскопі «Tescan MIRA3» за напруги 10 КВ.

Результати дослідження та їх обговорення

Результати гігієнічних досліджень, проведених на експериментальній моделі відтворення технологічного процесу рекуперації свинцю, показали, що в повітрі лабораторного приміщення за температури 26 °С і відносної вологості 28 % концентрація всіх зважених частинок до початку експерименту становила $8535 \cdot 10^3$ частинок /м^3 (рис. 1). Із них 99,7 % усіх зважених частинок мали розмір, що визначався в межах від 15 нм до 75 нм з максимумом розподілення у фракції 25—30 нм (рис. 2).

На етапі виконання підготовчих операцій, після зважування свинцевого лому, завантаження його в муфельну піч і розігріву впродовж 25 хв до темпе-

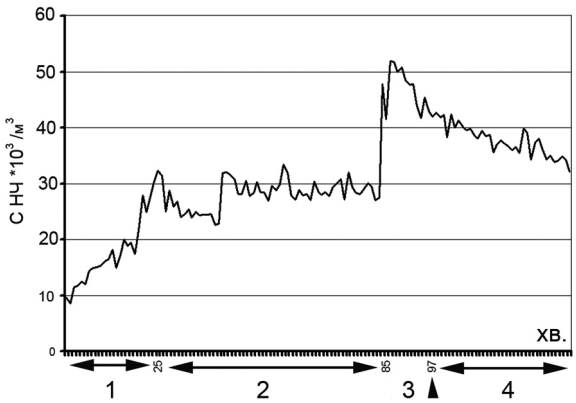

Рис. 1. Концентрація зважених у повітрі частинок на різних етапах експериментальної моделі технологічного процесу рекуперації свинцю: 1 – розігрів свинцю; 2 – виплавка свинцю; 3 – розлив розплавленого свинцю у форми; 4 – остигання гарячого металу у формах

ратури плавлення свинцю (328 °С) загальна концентрація всіх зважених у повітрі частинок поступово збільшувалася порівняно з фоном, досягаючи свого максимуму на 25 хв експерименту – 33 221 · 10^3 частинок /м^3 (рис. 1). Таке значення концентрації зважених у повітрі частинок перевищувало фон майже в 3,9 разу. При цьому 94,4 % усіх зважених у повітрі частинок мали розміри від 1 нм до 100 нм з максимумом їх розподілення у фракції 10–15 нм (рис. 2).

Упродовж наступних 60 хв експерименту відбувався процес високотемпературної (за 370 °С) виплавки чорнового свинцю. На цьому етапі технологічного процесу концентрація зважених у повітрі частинок коливалася в межах від 22 707 · 10^3 частинок /м^3 до 33 334 · 10^3 частинок /м^3, що перевищувало значення їхньої фонової концентрації в 2,6–3,9 разу (рис. 1). При цьому було відмічено, що впродовж усього терміну виплавки чорнового свинцю в повітрі кількість зважених частинок нанометрового діапазону (1–100 нм) коливалася в межах від 88,2 до 91,5 %. Максимум їхного розподілення був визначений у фракції 10–15 нм (рис. 2).

Починаючи з 85 хв експерименту в технологічному процесі рекуперації свинцю проводилися операції зі знімання з поверхні розплавленого металу свинцевого дросу за допомогою металевого шпателя, а також розлив розплавленого металу у форми. Результати досліджень показали, що при відкриванні муфельної печі та зніманні свинцевого дросу з поверхні розплавленого металу в повітря відбувалася емісія зважених частинок у концентрації 54 624 · 10^3 частинок /м^3, що в 6,4 разу перевищувало їхню фонову концентрацію (рис. 1). При цьому 95,1 % усіх зважених у повітрі частинок були представлені частинками нанометрового діапазону з максимумом їхнього розподілення у фракції 5–10 нм (рис. 2).

При виливанні розплавленого металу у форми максимальне значення концентрації зважених частинок у повітрі визначалося на рівні 49 989 · 10^3 частинок /м^3, що в 5,8 разу перевищувало значення фону (рис. 1). Із них 93,8 % загальної кількості зважених у повітрі частинок були представлені НЧ

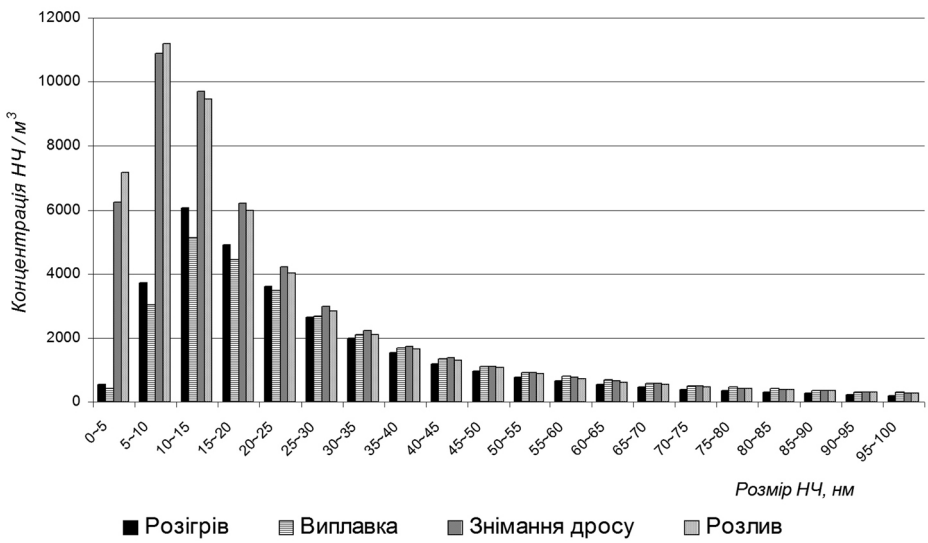

Рис. 2. Розподіл зважених у повітрі наночастинок за фракціями

з максимумом розподілення у фракції 10–15 нм (рис. 2).

На етапі остигання вилитого у форми свинцю концентрація зважених у повітрі частинок з часом постійно зменшувалася й на 121 хв експерименту досягла значення 35 396 · 10^3 частинок/$м^3$ (рис. 1). Така концентрація зважених у повітрі частинок перевищувала фонову концентрацію в 4,1 разу (рис. 1). При цьому за розміром 96 % усіх частинок були представлені НЧ з максимумом їхнього розподілення у фракції 15–20 нм.

На етапі вибивання металу з форми спостерігалося короткочасне збільшення концентрації зважених у повітрі частинок до величини 39 920 · 10^3 частинок/$м^3$, з подальшим зменшенням цього показника майже до рівня фонових значень упродовж наступних 120 хв.

Хіміко-аналітичні дослідження, проведені з метою вивчення хімічного складу зважених у повітрі НЧ, виявили їхній багатокомпонентний склад. Як свідчать дані, що надані в таблиці, хімічний склад НЧ, що утворювалися та виділялися в повітря на етапах розігріву, розплавлення та виплавки свинцю характеризувався присутністю в їхньому складі не тільки свинцю (Pb), але й інших важких металів, серед яких гігієнічного значення набувають олово (Sn), сурма (Sb), кадмій (Cd), цинк (Zn), мідь (Cu), а також кремній (Si) та інші.

Необхідно відмітити, що на етапах знімання з поверхні розплавленого металу свинцевого дросу та розливу металу у форми, що проводилися в експерименті при відкритому муфелі, середні значення концентрації важких металів у повітрі значимо ($pu < 0,05$) збільшувалися. Так, концентрація Pb збільшувалася в 3,0 разу, Sn – у 1,15 разу, Sb – у 6,0 разу, Cd – у 2,3 разу, Zn – у 37,5 разу, Cu і Si – у майже 2,0 разу, а Ca – у 149,0 разу (табл. 1). Такі зміни хімічного складу зважених у повітрі НЧ можуть бути зумовлені присутністю в складі сировинних матеріалів, які використовуються для виплавки вторинного свинцю різних хімічних домішок, що відповідним чином впливає на фізико-хімічні властивості НЧ, які утворюються та виділяються в повітря в складі аерозолю. Це надає підстав характеризувати такі аерозолі, як аерозолі з перемінним хімічним складом.

При дослідженні фізико-хімічних характеристик частинок у пробах повітря, відібраних для аналізу за допомогою методу растрової електронної мікроскопії (мікроскоп «Tescan MIRA3») і енерго-дисперсійного мікроаналізу (ЕЕДМ: система «Oxford Advanced Aztec Energy (IE350) / X-max. 80»), було встановлено, що на різних етапах технологічного процесу рекуперації свинцю в повітря виділялися частинки, що характеризувалися: високою електронною щільністю частинок; їхньою формою у вигляді подовженого еліпса (середнє співвідношення короткої вісі еліпса до його довгої вісі – не менше ніж 3:1; рис. 3 а); розміром довгої вісі еліпса в межах від 5 нм до 100 нм; наявністю у складі частинок елементів Pb і S, що були визначені методом ЕЕДМ (рис. 3 б, в).

При вивченні за допомогою растрової електронної мікроскопії форми, розмірів і хімічного елементного складу частинок з проб повітря, відібраних на різних етапах відтвореного в експерименті технологічного процесу рекуперації свинцю, визначалася помітна їхня варіабельність. Так, на етапах розігріву, розплавлення та виплавки свинцю в повітрі переважали частинки з середнім розміром довгої вісі в межах від 10 нм до 50 нм (рис. 4). Разом з цим на етапах знімання свинцевого дросу та розливу свинцю у форми в повітрі переважали еліпсоподібної форми частинки з середнім розміром довгої вісі еліпса, що коливався в межах від 20 нм до 60 нм (рис. 4).

При цьому необхідно відмітити, що на цих етапах технологічного процесу рекуперації свинцю в пробах повітря виявлялися частинки, у яких розмір довгої вісі перевищував 100 нм, 150 нм і навіть

Таблиця

Хімічний склад зважених у повітрі наночастинок, відібраних для аналізу на основних етапах технологічного процесу рекуперації свинцю

Етап технологічного процесу	Середнє значення концентрації хімічних речовин, 10^{-3} мг/$м^3$							
	свинець	олово	кремній	сурма	кальцій	кадмій	цинк	мідь
Розігрів, розплавлення та виплавка свинцю	0,13	4,76	60,0	0,01	1,61	0,11	0,20	0,91
Знімання свинцевого дросу та розлив свинцю у форми	0,39	5,49	120,27	0,06	240,0	0,26	7,50	1,80

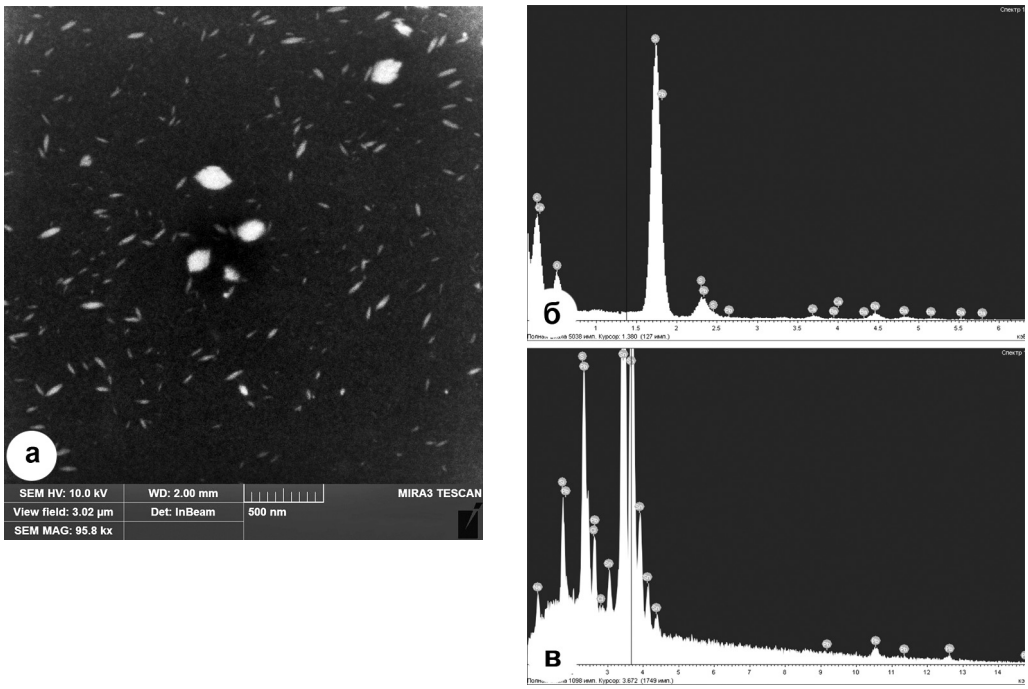

Рис. 3. Електронограма наночастинок з проби повітря (а) та їх ідентифікація за спектром ЕЕДМ (б, в): а) — наночастинки сульфіду свинцю у формі витягнутого еліпса, розміром від 10 до 100 нм; б) — спектр ЕЕДМ сульфіду свинцю з проби повітря, відібраної на етапі виплавки свинцю; в) — спектр ЕЕДМ сульфіду свинцю з проби повітря, відібраної на етапі знімання з поверхні розплавленого металу свинцевого дросу та виливання металу у форми. РЕМ «Tescan MIRA3» з системою ЕЕДМ «Oxford Advanced Aztec Energy (IE350) / X-max. 80»

200 нм (рис. 3 а). За таких умов у частинках відмічали зменшення показника співвідношення його короткої та довгої вісі до значень — 2:1. У таких частинках також відмічали зміни їхнього елементного складу, що визначалося за наявністю в їхній структурі таких елементів, як Sn, Sb, Zn, Cu, Si та ін. (рис. 3 в).

Планом проведення експериментальних гігієнічних досліджень також було передбачено вивчення властивостей аналітичних аерозольних фільтрів типу АФА («АФА-ХА»), а також мембранних міліпорових фільтрів «Міліпор» і «Синпор» з метою оцінки можливого їхнього використання для відбору проб повітря з подальшим визначенням концентрації НЧ та їхніх фізико-хімічних характеристик.

Результати проведених досліджень показали, що поверхня фільтруючого полотна аерозольного аналітичного фільтра АФА-ХА сформована хаотично розташованими волокнами з перхлорвінілу товщиною від 100 нм до 200 нм, які не щільно прилягають одне до одного, що визначає формування у фільтруючому полотні наскрізних пор розміром від 200 нм до 500 нм (рис. 5 а).

а)

Size(*nm*)	%Chan
95	1,4
80	6,8
70	7,6
60	8,2
50	12,7
40	13,6
30	15,2
20	15,1
10	11,3
5	8,1

б)

Size(*nm*)	%Chan
95	5,6
80	9,7
70	9,6
60	10,2
50	11,9
40	12,5
30	14,6
20	12,2
10	8,4
5	5,3

Рис. 4. Відносний розподіл наночастинок сульфіду свинцю за середнім показником розміру довгої вісі еліпса (Me): а) наночастинки з проб повітря на етапі розігріву, розплавлення та виплавки свинцю; б) наночастинки з проб повітря на етапах знімання свинцевого дросу та розливу розплавленого свинцю у форми

Електронно-мікроскопічні дослідження фільтрів «Міліпор» виявили, що на поверхні його фільтруючого полотна з нітроцелюлози розташовані з рівним контуром наскрізні пори овальної або округлої форми, діаметр яких коливається від 70 нм до 450 нм (рис. 5 б, в). У глибині таких пор часто відмічали наявність декількох внутрішніх перетинок, унаслідок чого діаметр наскрізних пор помітно зменшувався, досягаючи в окремих випадках 20 нм.

При електронно-мікроскопічному дослідженні фільтрів «Синпор» було встановлено, що їхнє фільтруюче полотно має складну багатошарову сітчасту структуру, сформовану з дрібних нітроцелюлозних глобул, зібраних у ланцюжки (рис. 5 г). За рахунок такої багатошарової конструкції дрібних нітроцелюлозних дрібноглобулярних ланцюжків у фільтруючому полотні формуються наскрізні пори, діаметр яких варіює у відносно широких межах від 20 нм до 450 нм.

Широка варіабельність розміру та глибини наскрізних пор у досліджених під електронним мікроскопом мембранних аналітичних фільтрів визначає головну перешкоду для їхнього використання з метою відбору проб повітря для вивчення фізико-хімічних властивостей наявних у повітрі НЧ. Тут необхідно відмітити, що широка варіабельність пор у фільтруючому полотні аналітичних фільтрів буде сприяти втраті дрібних НЧ, які здатні без значних перешкод проникати крізь великі пори аналітичних фільтрів.

Таким чином, результати проведених експериментальних досліджень надають пояснення для тих досить типових ситуацій, у яких часто опиняються лікарі-профпатологи при вирішенні низки експертних питань у працівників свинцевих виробництв зі стажем. Так, часто відсутність даних у санітарно-гігієнічних характеристиках умов праці працівників основних професій свинцевих виробництв, направлених у клініку профзахворювань для встановлення зв'язку захворювання з умовами праці про перевищення ГДК свинцю у повітрі робочої зони, не завжди співпадають з наявністю у них виражених клінічних ознак свинцевої інтоксикації. Це може бути пояснено тим, що дотепер не завжди беруться до уваги переконливі дані, які визначають наявність свинцю у виробничому середовищі, переважно, у формі НЧ. Методологічні помилки, що допускаються на етапі відбору проб повітря при проведенні гігієнічних досліджень умов праці, стають на заваді отримання об'єктивних даних щодо гігієнічної оцінки умов праці, а відтак, помилок при вирішенні експертних питань для працівників свинцевих виробництв з підозрою на хронічне професійне захворювання.

Висновки

1. При відтворенні в лабораторних умовах експериментальної моделі технологічного процесу рекуперації свинцю виявлено виділення в повітря зважених частинок, концентрація яких на різних етапах перевищує фонові значення в 2,6–6,4 разу. Встановлено, що 88,2–95,1 % усіх зважених у повітрі частинок представлені частинками нанорозмірного діапазону з максимальним їхнім розподіленням у фракціях від 5 нм до 30 нм.
2. Експериментально доведено, що в процесі виплавки вторинного свинцю найінтенсивніша емісія в повітря зважених частинок відбувається на етапах виконання технологічних операцій, пов'язаних з розігрівом, розплавленням і виплавкою свинцю та при розливі гарячого металу у форми.

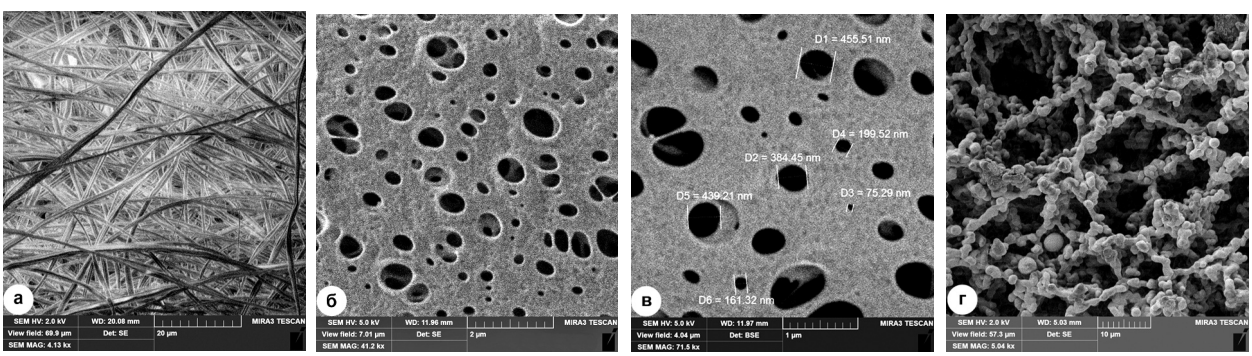

Рис. 5. Ультраструктурна характеристика поверхні мембранних аналітичних фільтрів: а) АФА ХА-20; б, в) «Міліпор»; г) «Сінпор». РЕМ

3. Дослідження структури та фізико-хімічних характеристик частинок з проб повітря, відібраних для аналізу на різних етапах відтворення експериментальної моделі технологічного процесу рекуперації свинцю за допомогою методу РЕМ показали, що більшість частинок з проб повітря мали форму подовженого конуса з розміром довгої вісі 5—100 нм. У таких частинок розмір більшої та меншої вісі характеризувався співвідношенням 3:1. Разом з цим у пробах повітря були присутні такої самої форми частинки з розміром більшої вісі 100—200 нм, у яких співвідношення більшої та меншої вісі часто дорівнювало 2:1. Такі дані дають підстави для визначення розрахунковим методом показника середньої площі питомої поверхні НЧ, що набуває провідного значення для оцінки їхньої небезпеки.
4. За результатами хіміко-аналітичних досліджень зважених у повітрі частинок встановлено, що за хімічним складом НЧ представлені переважно сульфідом свинцю (PbS). Разом з цим на різних етапах технологічного процесу рекуперації свинцю в повітрі також виявлялися й інші важкі метали, зокрема, Sn, Sb, Cd, Zn, Cu, Si, Ca, що входять до складу сировинних матеріалів.
5. Електронно-мікроскопічні дослідження фільтруючого полотна мембранних аналітичних фільтрів типу АФА-ХА, «МІЛІПОР» і «СИНПОР», що використовуються для визначення концентрацій шкідливих речовин у повітрі, довели сумнівну можливість їхнього використання в тих досить типових випадках, коли в повітрі переважають аерозолі свинцю, представлені частинками нанометрового діапазону. Це стає підґрунтям для розроблення відповідних рекомендацій, що стосуються способу та методу відбору проб повітря в разі визначення концентрації зважених у повітрі частинок переважно нанометрового діапазону.

Література

1. Кравченко О. К., Ермоленко А. Е. Значение гигиенического мониторинга в выявлении закономерностей развития хронической свинцовой интоксикации на предприятиях аккумуляторной промышленности. Медицина труда и промышленная экология. 1998. № 12. С. 14–18.

2. Луговський С. П., Послєдніченко І. П. Умови праці та професійний ризик робітників основних професій акумуляторних підприємств. Український журнал з проблем медицини праці. 2008. № 3. С. 71–80.

3. Шушкевич Н. И. Влияние свинцового производства на популяцию населения промышленного города: автореф. дисс. на соискание ученой степени докт. биологичных наук. – Москва, 2008. 42 с.

4. Особливості розміщення потенційно-небезпечних виробництв в Україні та їхня загроза. [Електронний ресурс]. Держ. ком. статистики України. URL: http:// www.ukrstat.gov.ua. (Дата звернення: 16.04.2018).

5. Европейская экономическая комиссия ООН. Рабочая группа по регистрам выбросов и переноса загрязнителей: Второе совещание. Женева, 13–15 апреля 2005 г. URL: http://www.unece.org/env/documents/2005/pp/ece/ac.1/ece.mp.pp.ac.1.2005.5.r.doc. (Дата звернення: 08.02.2017).

6. Луговський С. П., Послєдніченко І. П. Умови праці робітників основних професій на підприємстві з рекуперації свинцю та оцінка професійного ризику. Український журнал з проблем медицини праці. 2007. № 2. С. 21–30.

7. Патент № 45625 UA Спосіб визначення наявності і концентрації наночастинок в робочій зоні. Ю. І. Кундієв, В. Г. Каплуненко, М. В. Косінов та ін. ; ДУ «Інститут медицини праці АМН України». Опубл. 25.11.2009; Бюл. № 22.

8. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. Книга 2. Пер. с англ. Дж. Гоулдстейн, П. Эчлин, Д. Ньюбери и др. Москва : Мир, 1984. 384 с.

9. Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой : методические указания МУ 4.1.1482-03. Москва : Минздрав России, 2003. 16 с.

Луговской С. П., Демецкая А. В., Диденко М. Н., Мельник Н. А., Мовчан В. А., Андрусишина И. Н. Скорик М. А.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭМИССИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ВОЗДУХЕ ЧАСТИЦ НА ОСНОВНЫХ ЭТАПАХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ РЕКУПЕРАЦИИ СВИНЦА

Государственное учреждение «Институт медицины труда имени Ю. И. Кундиева Национальной академии медицинских наук Украины», г. Киев

Вступление. В Украине проблема опасности свинца привлекает особое внимание в связи с активным развитием в последние десятилетия ранее отсутствующих отраслей промышленного производства, среди которых ведущее

значение имеют производство свинцово-кислотных аккумуляторов и батарей и выплавка вторичного свинца. Промышленные аэрозоли, которые образуются и выделяются в воздух при производстве и использовании свинца, характеризуются наличием наночастиц (НЧ). Это создает условия для рисков здоровью работающих и населения.
Цель исследования – изучить особенности эмиссии НЧ в воздух при воспроизведении в эксперименте модели технологического процесса рекуперации свинца.
Материалы и методы исследования. Эмиссию в воздух взвешенных частиц изучали с помощью диффузионного аэрозольного спектрометра «ДАС 2702» (АероНаноТех). Размер, форму, структуру НЧ определяли методом динамического рассеяния света («DinaSizer», Германия), а также методом растровой электронной микроскопии (РЭМ; микроскоп «Tescan MIRA3»). Химический состав веществ исследовали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с помощью АЭС «Optima 2100 DV» («Perkin-Elmer», США).
Результаты. Результаты исследований показали, что почти все основные этапы технологического процесса рекуперации свинца, связанные с разогревом, расплавлением, выплавкой и разливом свинца, характеризуются высоким уровнем эмиссии в воздух НЧ свинца, что необходимо учитывать при проведении гигиенической оценки условий труда и профессионального риска, а также при разработке и внедрении профилактических мероприятий, направленных на сохранение здоровья работников свинцовых производств.
Выводы. Установлено, что технологический процесс рекуперации свинца характеризуется выделением в воздух взвешенных частиц, концентрация которых на разных этапах превышает фоновые значения в 2,6–6,4 раза. Доказано, что 88,2–95,1 % всех взвешенных в воздухе частиц имеют размеры, которые определяются нанометровым диапазоном (1–100 нм) с максимумом их распределения во фракциях 5–10 нм, 10–15 нм и 15–20 нм соответственно. Показано, что увеличение эмиссии НЧ в воздухе сопровождается увеличением концентрации свинца, который определяет основные физико-химические характеристики этих НЧ.

Ключевые слова: наночастицы, эмиссия в воздух, рекуперация свинца, экспериментальная модель

Lugovskiy S. P., Demetska O. V., Didenko M. M., Melnyk N. A., Movchan V. O., Andrusyshyna I. M., Skoryk M. A.

REGULARITIES OF EMISSIONS OF WEIGHED AIR PARTICLES ON MAIN STEPS OF THE EXPERIMENTAL MODEL OF LEAD RECUPERATION

State Institution «Kundiiev Institute of Occupational Health of the National Academy of Medical Sciences of Ukraine», Kyiv

Introduction. In Ukraine, the problem of lead hazards attracts special attention in connection with the active development of previously absent industries, among which the leading place is taken by the production of lead-acid batteries and accumulators and the smelting of secondary lead. The industrial aerosols that are formed and released into the air during the production and use of lead are characterized by the presence of nanoparticles. This creates conditions for risks to the health of workers and the population.
The purpose of the study was to study peculiarities of nanoparticle (NP) emission into the air when reproducing a model of the technological process of lead recovery in the experiment.
Materials and methods of the study. The emission of the air suspended particles air was studied using a «DAS 2702» diffusion aerosol spectrometer (AeroNanoTech). The size, shape, and structure of the NPs were determined by a dynamic light scattering («DinaSizer», Germany) and, also, by the raster scanning electron microscopy (REM, Tescan MIRA3 microscope). The chemical composition of substances was studied with atomic-emission spectroscopy with inductively coupled plasma (AES-ISP) using the «Optima 2100 DV» (Perkin-Elmer, USA).
Results. The results of the research showed that almost all main stages of the process of lead recovery related to heating, melting, smelting and casting of lead are characterized by a high level of emission of lead nanoparticles into the air, which should be taken into consideration in hygienic assessment of working conditions and occupational risk as well as in development and introduction of preventive measures aimed at preserving the health of workers engaged in lead production.
Conclusion. It is established that the technological process of lead recovery is characterized by the release of suspended particles into the air, the concentration of which at different stages exceeds the background values by 2,6–6,4 times. It is proved that 88,2–95,1 % of all particles suspended in the air are with dimensions that are determined by the nanometer range (1–100 nm) with a maximum of their distribution in 5–10 nm, 10–15 nm and 15–20 nm fractions, respectively.
It is found that the increase in the emission of nanoparticles into the air is accompanied by the increase of lead concentration, which determines the basic physico-chemical characteristics of nanoparticles.

Key words: nanoparticles, emission into the air, lead recuperation, experimental model

References

1. Kravchenko O. K. and Yermolenko A. E. (1998), «Significance of hygienic monitoring in detection of regularities of development of chronic lead intoxication at enterprises of accumulator industry», Meditsina truda i prom. ekologia,12, 14–18.
2. Lugovskyi S. P. and Poslednichenko I. P. (2008), «Work conditions and occupational risk for workers of main professions at accumulator enterprises», Ukr. J. Occup. Health, 3, 71–80.
3. Shushkevich N. I. (2008), Effect of lead production on the population of the industrial city, Thesis, cand. biol. Sci., Moscow.
4. «Pecuiarities of placement of potentially dangerous manufactures in Ukraine and their threat» [Електронний ресурс], State Statistics Committee of Ukraine, URL: http:// www.ukrstat.gov.ua. (Access date 16.04.2018).
5. UN European Economic Committee. (2005), Working Group on Pollutant Release and Transfer Registers, Second Meeting, Geneva, URL: http://www.unece.org/env/documents/2005/pp/ece/ac.1/ece.mp.pp.ac.1.2005.5.r.doc. (Access date 08.02.2017).
6. Lugovskyi S. P. and Poslednichenko I. P. (2007), «Work conditions of employees of main professions at the enterprise for lead recuperation and occupational rik assessment», Ukr. J. Occup. Health, 2, 21–30.
7. Kundiiev Yu. I., Kaplunenko V. G and Kosinov M. V. (2009) Metod [Method of determination of the presence and concentration of nanoparticles in the working zone], SI «Institute of Occupational Health of the NAMS of Ukraine», Patent № 45625 UA, Опубл. 25.11.2009; Бюл. № 22.
8. Rastrovaya elektronnaya mikroskopia i rentgenovskiy mikroanaliz (1984) [Rastor electronic microscopy and X-ray microanalysis], in 2 books, Book 2. Пер. с л. J. Goldstein, РП. Echlin, D. Newberry et al. Mir, Moscow.
9. Opredeleniye khimicheskikh elementov v biologicheskikh credakh i preparatakh metodami atomno-emissionnoi spektrometrii i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi: методicheskiye ukazaniya (2003) [Determination of chemical elements in biological media and preparations by methods of atomic-emission spectrometry and inductively-coupled plasma mass spectrometry: Methodical instructions MU 4.1.1482-03], Minzdrav Rosii, Moscow.

ORCID ID співавторів та їхній внесок у підготовку та написання статті:
Луговський С. П. (ORCID ID 0000-0002-3948-7026) – дослідження розміру, форми, структури НЧ та структури фільтрів методом РЕМ; аналіз результатів дослідження, формування висновків;
Демецька О. В. (ORCID ID 0000-0002-8174-7813) – оцінка емісії наночастинок у повітря робочої зони при рекуперації вторинного свинцю за допомогою дифузійного аерозольного спектрометра ДАС 2702, «АероНаноТех», Росія;
Діденко М. М. (ORCID ID 0000-0002-2540-2685) – оцінка аналіз результатів дослідження, формування висновків;
Мельник Н. А. (ORCID ID 0000-0003-1271-4476) – обробка та аналіз результатів дослідження, формування висновків; підготовка матеріалу до друку;
Мовчан В. О. (ORCID ID 0000-0002-6712-7976) – оцінка емісії наночастинок у повітря робочої зони при рекуперації вторинного свинцю за допомогою дифузійного аерозольного спектрометра ДАС 2702, «АероНаноТех», Росія;
Андрусишина І. М. (ORCID ID 0000-0001-5827-3384) – вивчення хімічного складу проб повітря методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) за допомогою АЕС «Optima 2100 DV»;
Скорик М. А. – дослідження розміру, форми, структури НЧ та структури фільтрів методом РЕМ.

Інформація щодо джерел фінансування дослідження: дослідження виконано за темою «Експериментальні морфофункціональні дослідження змін бар'єрних функцій шкіри при дії наночастинок важких металів та механізмів їх резорбції крізь непошкоджену шкіру», № 0117U000663.

Надійшла: 25 липня 2018 р.

Контактна особа: Мельник Н. А., ДУ «Інститут медицини праці імені Ю. І. Кундієва НАМН України», буд. 75, вул. Саксаганського, м. Київ, 01033. Тел. + 38 073 468 85 80