

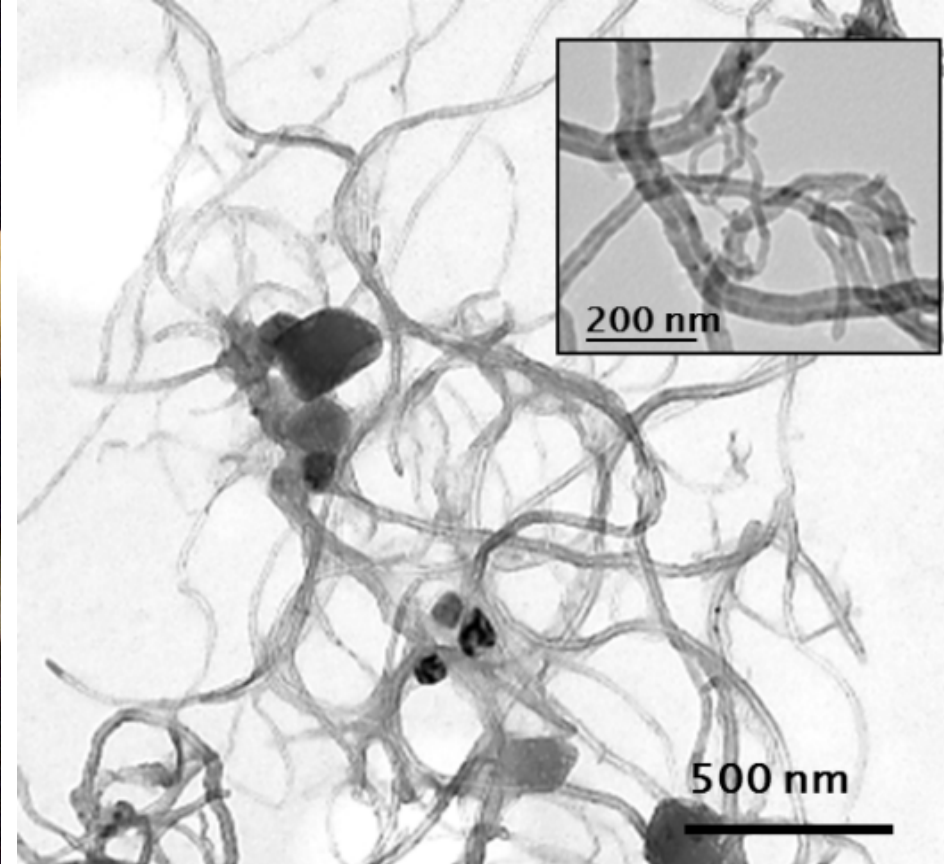
Проблема гигиенической характеристики вторичных наноразмерных аэрозолей в воздухе рабочей зоны

Л.М.Фатхутдинова

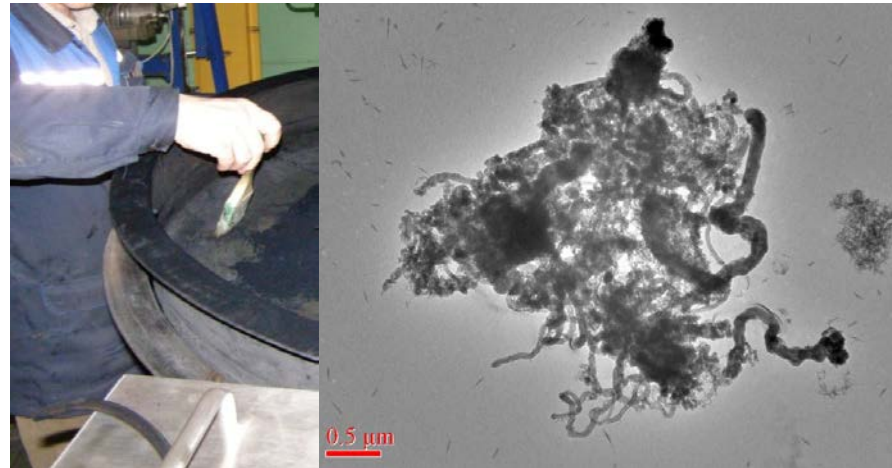
Казанский государственный медицинский университет

- Проблема современных производств
- Отсутствие данных о составе, физико-химических свойствах веществ (смесей), присутствующих в воздухе рабочей зоны
- Отсутствие адекватных методических подходов к оценке экспозиций и, как следствие, объективных оценок профессиональных рисков
- Необходимость работы в команде, участники которой обладают современными компетенциями, в том числе физико-химические методы исследований, электронная микроскопия и т.п.
 - Наличие предыдущего опыта работ на нанопроизводствах

Собственные исследования с МУНТ «Таунит»: нативные МУНТ / ПЭМ



Экспозиция к МУНТ на рабочих местах предприятий-производителей



Process	EC inhalable conc., $\mu\text{g}/\text{m}^3$	EC respirable conc., $\mu\text{g}/\text{m}^3$	%resprable fraction
Harvesting	29.6	6.11	20.65
Mechanical grinding	2.05	2.03	99.03
Packaging	25.3	2.65	10.48
Laboratory handling	0.71	0.54	76.06
Mean \pm Std. Error	14.42 \pm 3.8	2.83 \pm 0.6	-

***Фатхутдинова и др., Российские нанотехнологии, 2016
(Fatkhutdinova et al., Nanotechnology in Russia, 2016)***

Выводы предыдущей серии исследований

- Производство МУНТ сопровождается образованием в воздухе аэрозоля МУНТ на различных участках технологического процесса
- Концентрации МУНТ в воздухе рабочей зоны нередко превышают рекомендованный NIOSH уровень 1 мкг/м³
- Метод, предложенный в МР и основанный на подсчете индивидуальных МУНТ, практически не применим.
- МУНТ способны вызвать локальное воспаление, оксидативный стресс и развитие соединительной ткани (фиброз).
- Профессиональный контакт с МУНТ, возможно, может быть связан с повышенным риском развития ряда патологических состояний
- Система профилактических мероприятий должна основываться на **принципе разумной предосторожности** в обращении с МУНТ

Серия публикаций

- *Халиуллин и др., БЭБМ, 2015*
- *Фатхутдинова и др., Российские нанотехнологии, 2015*
(*Fatkhutdinova et al., Nanotechnology in Russia, 2015*)
- *Фатхутдинова и др., Российские нанотехнологии, 2016*
(*Fatkhutdinova et al., Nanotechnology in Russia, 2016*)
- *Fatkhutdinova et al. Toxicology and Applied Pharmacology, 2016*
- *Shvedova et al. PLOS One, 2016*
- *Фатхутдинова и др., Токсикологический вестник, 2016*
- *Khaliullin et al., Experimental Lung Research , 2017 (in press)*
- *Guseva-Ganu, Shulte, Bergamaschi, Fatkhutdinova, Riediker, Journal of Epidemiology & Community Health, 2017 (invited paper, in press)*



Российское производство ОУНТ

- Уникальная российская технология синтеза ОУНТ
- Выход на крупнотоннажное производство
- Необходимость разработки критериев безопасности и системы профилактических мероприятий

Изучение характеристик аэрозоля и уровней экспозиции при лазерной обработке нанокompозитов

КНИТУ-КАИ – А.Гильмутдинов, А.И.Носков

STAMI (Норвегия, Осло) – Ingvar Tomassen

КГМУ (Казань) – Л.М.Фатхутдинова, Е.Парфенова

Цель и задачи исследования

Целью исследования является изучение **свойств аэрозоля и концентрации наноразмерных, в том числе углеродсодержащих, частиц** на рабочих местах при лазерной обработке **нанокомпозитных углеродсодержащих материалов.**

Задачи исследования:

1. Отбор проб воздуха на рабочих местах лазерного центра КНИТУ-КАИ.
2. Изучение отобранных проб физико-химическими методами.
3. Практические рекомендации по улучшению условий труда.





28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург

Методы исследования аэрозоля

Отбор проб воздуха проводился:

- в рабочей зоне (на уровне зоны дыхания работника),
- в зоне лазерной резки (без присутствия работника).



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург

Методы исследования аэрозоля

Отбор проб воздуха проводился:

- синхронно на фильтры из смешанных эфиров целлюлозы (СЭЦ-фильтры) диаметром 37 мм с диаметром пор 0,8 мкм (для просвечивающей электронной микроскопии) и высокочистые кварцевые фильтры диаметром 25 мм (для термооптического анализа).
- также использовался 5-ступенчатый персональный каскадный импактор для изучения распределения массы аэрозоля по размерам.
- в зоне лазерной резки отбирались пробы воздуха для хроматографического и масс-спектрометрического анализа на присутствие органических и ряда неорганических (бисфенолы, например) компонентов.



5-ступенчатый каскадный импактор



Образцы, собранные с помощью каскадного импактора Sioutas





28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург

ELEMENTAL CARBON (DIESEL PARTICULATE)

5040

C AW: 12.01 CAS: none RTECS: none

METHOD: 5040: Issue 3 (Interim) EVALUATION: FULL Issue 1: 15 May 1996
Issue 3: 30 September 1999 (Interim)

OSHA : no REL PROPERTIES: nonvolatile solid; MP >350 EC
NIOSH: no PEL
ACGIH: see APPENDIX A

SYNONYMS (related terms): soot, black carbon, diesel emissions, diesel exhaust particles, diesel particulate matter

SAMPLING

MEASUREMENT

SAMPLER: FILTER
(quartz fiber, 37-mm; size-selective sampler may be required, see APPENDIX B)
FLOW RATE: 2 to 4 L/min (see APPENDIX B)
VOL-MIN: 142 L @ 40 µg/m³
-MAX: 19 m³ (for filter load of ~ 90 µg/cm²)
SHIPMENT: routine
SAMPLE STABILITY: stable
BLANKS: 2 to 10 field blanks per set

TECHNIQUE: EVOLVED GAS ANALYSIS (EGA) by thermal-optical analyzer
ANALYTE: elemental carbon (EC)
FILTER PUNCH SIZE: 1.5 cm² (see APPENDIX C)
CALIBRATION: methane injection [1]
RANGE: 1 to 105 µg per filter portion (see EVALUATION OF METHOD)
ESTIMATED LOD: 0.3 µg per filter portion

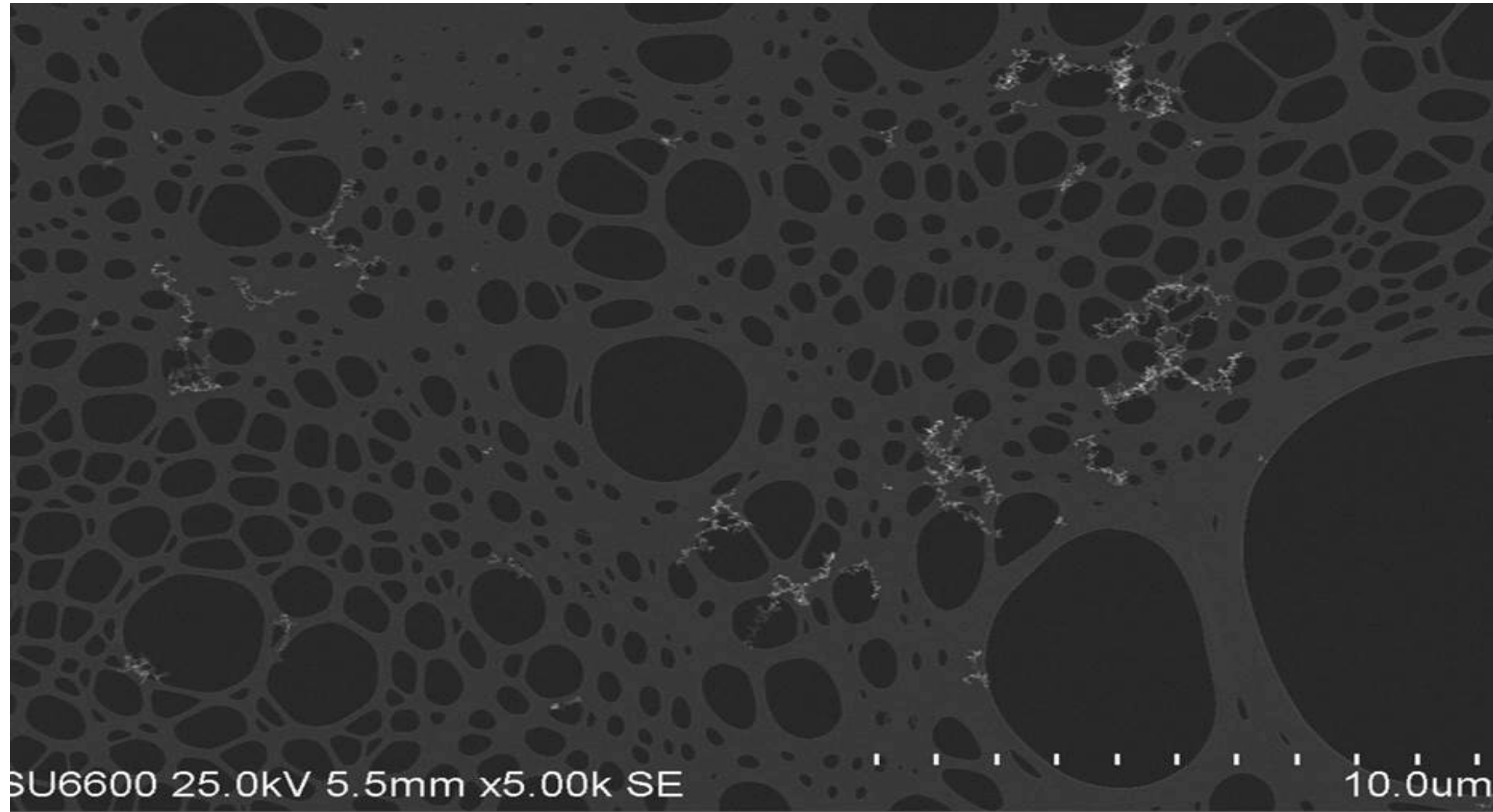
ACCURACY

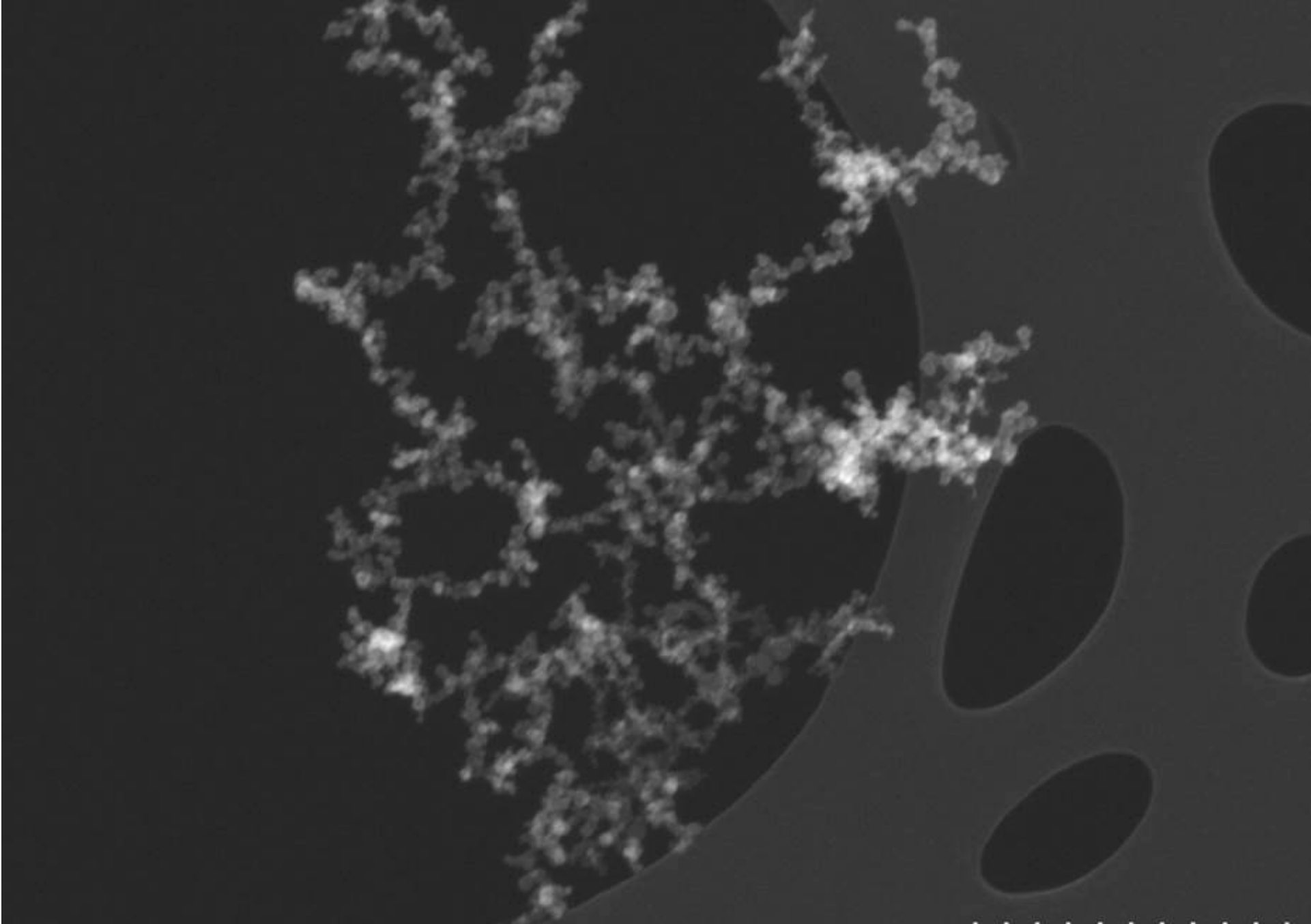
PRECISION (b.): 0.19 @ 1 µg C.

Дисперсность аэрозоля (распределение массовой доли частиц)

			Before mg	After mg	Mass on filter mg	Fractions %	Air volume m3	Air conc. mg/m3	Sampling site
I,	A	2.5 - 10 µm	86,549	86,590	0,041	3,8	2,20	0,019	general atmosphere in the hall
	B	1.0 - 2.5 µm	84,662	84,687	0,025	2,3	2,20	0,011	
	C	0.5 - 1.0 µm	87,844	87,863	0,019	1,7	2,20	0,009	
	D	0.25 - 0.5 µm	89,038	89,090	0,052	4,8	2,20	0,024	
	End filter	<0.25 µm	54,493	55,445	0,952	87,4	2,20	0,433	
	SUM			1,089		2,20	0,496		
II,	A	2.5 - 10 µm	87,385	87,445	0,060	3,0	0,52	0,116	by laser cutting of the composite
	B	1.0 - 2.5 µm	87,45	87,492	0,042	2,1	0,52	0,081	
	C	0.5 - 1.0 µm	93,529	93,568	0,039	2,0	0,52	0,076	
	D	0.25 - 0.5 µm	92,507	92,578	0,071	3,6	0,52	0,138	
	End filter	<0.25 µm	52,488	54,248	1,760	89,2	0,52	3,412	
	SUM			1,972		0,52	3,823		
III,	A	2.5 - 10 µm	103,732	103,756	0,024	2,2	0,25	0,098	by laser cutting of the composite
	B	1.0 - 2.5 µm	91,808	91,831	0,023	2,1	0,25	0,094	
	C	0.5 - 1.0 µm	85,907	85,924	0,017	1,6	0,25	0,069	
	D	0.25 - 0.5 µm	89,182	89,224	0,042	3,9	0,25	0,171	
	End filter	<0.25 µm	54,541	55,518	0,977	90,2	0,25	3,988	
	SUM			1,083		0,25	4,420		
IV,	A	2.5 - 10 µm	85,392	85,453	0,061	3,2	0,51	0,120	by laser cutting of the composite
	B	1.0 - 2.5 µm	89,99	90,029	0,039	2,1	0,51	0,077	
	C	0.5 - 1.0 µm	89,095	89,173	0,078	4,2	0,51	0,154	
	D	0.25 - 0.5 µm	92,454	92,509	0,055	2,9	0,51	0,108	
	End filter	<0.25 µm	54,726	56,371	1,645	87,6	0,51	3,242	
	SUM			1,878		0,51	3,701		
V,	A	2.5 - 10 µm	95,187	95,223	0,036	1,9	0,22	0,166	by laser cutting of the composite
	B	1.0 - 2.5 µm	92,874	92,914	0,040	2,1	0,22	0,184	
	C	0.5 - 1.0 µm	91,367	91,399	0,032	1,7	0,22	0,147	
	D	0.25 - 0.5 µm	99,39	99,438	0,048	2,6	0,22	0,221	
	End filter	<0.25 µm	53,748	55,473	1,725	91,7	0,22	7,931	
	SUM			1,881		0,22	8,648		

Для всех образцов около 90% частиц имело диаметр менее 0,25 мкм



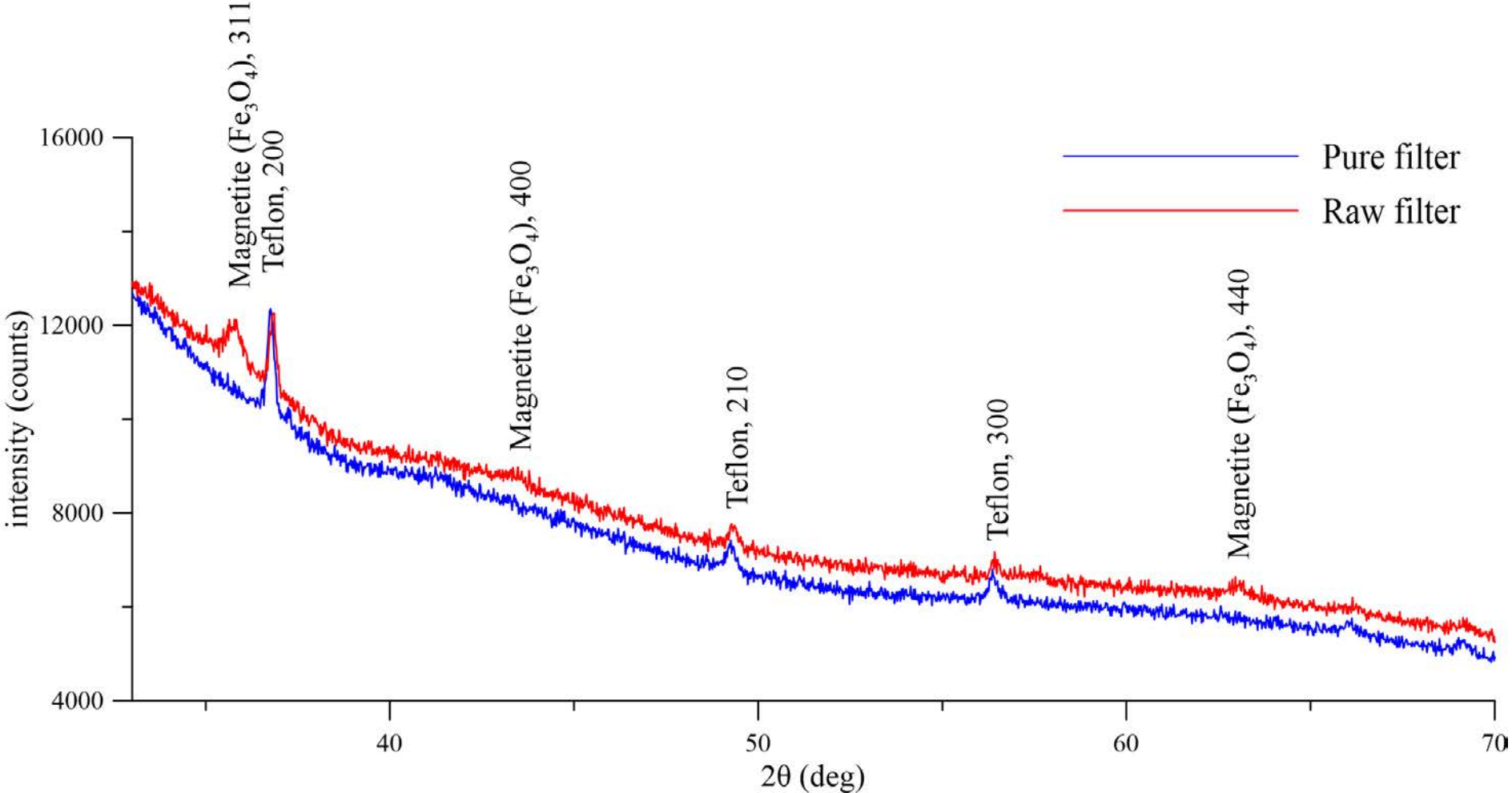


SU6600 25.0kV 5.5mm x60.0k SE

28 сентября 2017 28г. Санкт-Петербург

500nm

The XRD pattern of the "Pure" and "Raw" filter in the range 2θ 33-70°. The diffraction pattern includes peaks of Teflon (ICDD PDF-2 00-060-1504) and magnetite (Fe_3O_4 , ICDD PDF-2 01-076-2949)
A.Noskov, personal communication



OC/EC

23.05.2017

Sample ID	On the 25 m m filter			Data from Sunset Instrument			
	OC (ug)	EC (ug)	TC (ug)	OC(ug/sq cm)	EC(ug/sq cm)	TC(ug/sq cm)	
Sample Laser1 - 018	6.4	568,67	89,24	657,91	164,18	25,76	189,95
Sample Laser1 -017	14.5	252,39	17,42	269,81	72,87	5,03	77,90
Sample Lser1 - 016	14.2	238,19	16,83	255,02	68,77	4,86	73,63
Sample Laser1 - 004	19.8	236,72	12,03	248,74	68,34	3,47	71,82
Sample Laser1 - 020	44.4	74,20	1,67	75,86	21,42	0,48	21,90
Sample Laser1 -SV-End- 0.061 mg	3.5				15,17	4,36	19,53
Sample Laser1 - 015		37,72	0,00	37,72	10,89	0,00	10,89
Sample Laser1 - 013		30,37	0,00	30,37	8,77	0,00	8,77
Sample Laser1 - 014		21,17	0,00	21,17	6,11	0,00	6,11

0.061 mg of sample Laser1-SV-End has been weighed on the 25 m m quartz filter

Filter area, cm2
3,46

Aldehydes						
ALD1						
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>ng i prøven/ mg per prøve</u>		<u>air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>	<u>Norwegian OEL</u>
Formaldehyd	129,6	28,818	0,000617715	0,0024	0,257	0,6
Acetaldehyd	236	57,853	0,001705207	0,0024	0,711	45
Aceton	69,9	18,522	0,000677439	0,0024	0,282	295
Propanal	9,3	2,914	0,000106585	0,0024	0,044	0,25
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>ng i prøven/ mg per prøve</u>		<u>air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>	
Formaldehyd	158	34,998	0,00075018	0,001	0,750	
Acetaldehyd	307,7	75,254	0,002218116	0,001	2,218	
Aceton	72,1	19,086	0,00069807	0,001	0,698	
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>ng i prøven/ mg per prøve</u>		<u>air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>	
Formaldehyd	17,9	4,512	9,67177E-05	0,0005	0,193	
Acetaldehyd	20	5,430	0,00016004	0,0005	0,320	
Aceton	24,8	6,959	0,000254507	0,0005	0,509	
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>ng i prøven/ mg per prøve</u>		<u>air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>	
Formaldehyd	28	6,710	0,000143827	0,001	0,144	
Acetaldehyd	39,4	10,138	0,000298819	0,001	0,299	
Aceton	27	7,523	0,000275138	0,001	0,275	
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>ng i prøven/ mg per prøve</u>		<u>air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>	
Formaldehyd	43,8	10,148	0,000217522	0,001	0,218	
Acetaldehyd	69,4	17,419	0,000513425	0,001	0,513	
Aceton	32,6	8,959	0,000327652	0,001	0,328	

BPA001					
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>Ng i prøven/2µl</u>	<u>mg per prøve</u>	<u>Air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>
Bisfenol F	5,4	2,77	4,155E-03	0,051	0,081
Unknown	24	12,57	1,886E-02	0,051	0,370
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>Ng i prøven/2µl</u>	<u>mg per prøve</u>	<u>Air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>
Bisfenol F	3,5	1,77	2,655E-03	0,037	0,072
Unknown	14,8	7,72	1,158E-02	0,037	0,313
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>Ng i prøven/2µl</u>	<u>mg per prøve</u>	<u>Air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>
Bisfenol F	1,1	0,51	7,650E-04	0,032	0,024
Unknown	4,2	2,14	3,210E-03	0,032	0,100
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>Ng i prøven/2µl</u>	<u>mg per prøve</u>	<u>Air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>
Bisfenol F	2,3	1,14	1,710E-03	0,046	0,037
Unknown	10,9	5,67	8,505E-03	0,046	0,185
<u>Component</u>	<u>Areal</u>	<u>Ng i prøven/2µl</u>	<u>mg per prøve</u>	<u>Air volum (m3)</u>	<u>mg/m3</u>
Bisfenol F	3,9	1,98	2,970E-03	0,027	0,110
Unknown	16,6	8,67	1,301E-02	0,027	0,482

Результаты исследования

- Полученные данные свидетельствуют о наличии контакта работников с аэрозолем, в основном состоящим из наноразмерных частиц.
- Информация показывает, что Fe является доминирующим элементом и присутствует в виде Fe₂O₃.
- Структур, похожих на углеродные нанотрубки, все-таки не было выявлено.
- В воздухе рабочей зоны возможно присутствие формальдегида. Кроме того, обнаружено значительное соединение не идентифицированных по химическому составу соединений.

Выводы

- В отсутствие убедительных данных о безопасности НЧ для здоровья человека и исходя из принципа разумной предосторожности, на производствах необходимо внедрять систему профилактических мероприятий:
 - выбор закрытых технологических процессов на этапе проектирования, контроль уровней НЧ в объектах рабочей среды, санитарно-технические мероприятия, применение средств индивидуальной защиты, биомониторинг и медицинские осмотры работников

март 2018 г., г.Казань,
«Наноматериалы и живые системы»



28 сентября 2017 г., г.Санкт-Петербург