

УДК (613.632:546.48'221.1-138):001.891

ОЦІНКА ПОТЕНЦІЙНОГО РИЗИКУ ПРИ ХІМІЧНОМУ СИНТЕЗІ НАНОЧАСТИНОК СУЛЬФІДУ КАДМІЮ

Демещька О. В.¹, Козицька Т. В.², Андрусишина І. М.¹,
Мовчан В. О.¹, Ткаченко Т. Ю.¹, Гродзюк Г. Я.³

¹ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», м. Київ

²Національний медичний університет імені О. О. Богомольця, м. Київ

³Інститут фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України, м. Київ

Стан проблеми. Дослідники та робітники, що зайняті в сфері нанотехнологій, є групою, яка найбільше підлягає впливу речовин в нанорозмірному стані.

Мета дослідження. Оцінити ступінь ризику для осіб, зайнятих хімічним синтезом наночастинок сульфідів кадмію. *Матеріали та методи дослідження.* Проведено хімічний синтез наночастинок сульфідів кадмію (CdS) у різних умовах. Уміст хімічних елементів у пробах визначали за допомогою методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) на приладі «Optima 2100 DV» фірми Perkin-Elmer (США). Концентрацію наночастинок у повітрі робочої зони вимірювали на приладі ДАС-2707. Оцінку ризику здійснювали за допомогою підходу «контрольних смуг».

Результати. Концентрація частинок від 1 до 100 нм у повітрі коливалася в межах 22 000–42 000 частинок/см³. У пробах повітря в нанорозмірному стані виявлено елементи, з якими на постійній основі працюють співробітники лабораторії: кадмій (Cd), свинець (Pb), залізо (Fe), мідь (Cu), срібло (Ag). При оцінці ризику було отримано контрольну смугу СКЗ, яка кореспондує з рівнем «значного» ризику та потребує вживання заходів з його зниження, зокрема, обмеження контакту працюючих з наночастинами CdS.

Висновки. Встановлено, що концентрація нанорозмірного кадмію, як до синтезів, так і після них була незмінною та не перевищувала розрахункові значення орієнтовно безпечних рівнів впливу для наноматеріалів. Підтверджено наявність у приміщеннях фонових рівнів наночастинок, якісний склад якого залежить від тих чи інших виробничих процесів, що відбуваються в ньому. Досліджено, що низькі рівні кількісної концентрації наночастинок у повітрі робочої зони не завжди кореспондують із рівнем ризику для працюючих.

Ключові слова: наночастинки, сульфід кадмію, потенційний ризик

Вступ

У світі відбуваються масштабна розробка та використання нанотехнологій, промислових наноматеріалів та нанопродукції, що мають потенційні переваги, але водночас можуть створювати потенційні ризики для здоров'я людей та оточуючого середовища. Ідентифікація продукції, виготовленої за допомогою нанотехнологій, та оцінка небезпеки вкрай важливі, як для розуміння масштабів «нанореволюції», так і для виявлення проблем, що можуть виникати при керуванні ризиком. Незважаючи на те, що сьогодні не існує підтверджених даних щодо негативного впливу нанотехнологій на здоров'я людини, лабораторні дослідження на тваринах та альтернативних токсикологічних моделях *in vitro* продемонстрували широкий спектр біологічної активності деяких видів наноматеріалів [3, 4]. Слід зазначити, що дослідники та працівники, які зайняті в сфері нанотехнологій, є групою, яка найбільше підлягає впливу речовин у нанорозмірному стані, отже, вельми

актуальними питаннями є оцінка та керування ризиком при створенні наноматеріалів. Зокрема, певний інтерес представляє оцінка ризику при створенні наноматеріалів хімічним методом.

Мета дослідження — оцінка ризику для осіб, зайнятих хімічним синтезом наночастинок сульфідів кадмію.

Матеріали та методи дослідження

Проведено хімічний синтез наночастинок сульфідів кадмію (CdS) у різних умовах: синтез наночастинок CdS з желатином, підігрітим до 45–50 °С, синтез наночастинок CdS з желатином без нагрівання (при температурі близько 20 °С) та синтез наночастинок CdS, стабілізованих тіогліколевою кислотою в лужному середовищі (NaOH) без нагрівання.

Проби відбирали на робочому місці наукового співробітника, зайнятого хімічним синтезом сульфідів кадмію у відділі фотохімії Інституту фізичної

хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України до початку синтезу (проба 1) та під час синтезів, які були послідовними (проба 2).

Повітря, з об'ємною витратою 0,5 л/хв, аспірували за допомогою пробовідбірника ТАЙФУН Р-20-2 через поглинач Зайцева, що містить 10 мл деіонізованої води. Відібрану пробу відфільтрували за допомогою шприцу, до якого приєднаний фільтротримач із мембранним дисковим фільтром «Dornick Hunter» (Англія) діаметром 25 мм і розміром пор 100 нм [6].

Хімічний аналіз проб проводили методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-AES на приладі Optima 2100 DV (фірма Perkin-Elmer, США) [5].

Концентрацію наночастинок у повітрі робочої зони вимірювали на дифузійному аерозольному спектрометрі ДАС-2702 (Росія).

Розрахунок гранично допустимих рівнів впливу для певних речовин в ультрадисперсному стані здійснювали за Британським Стандартом BSI-PD 6699-2: 2007 [2].

Оцінку ризику здійснювали за допомогою підходу «контрольних смуг» [1].

Результати дослідження та їх обговорення

За допомогою дифузійного аерозольного спектрометра ДАС-2702 було встановлено, що концентрація частинок від 1 до 100 нм у повітрі на робочому місці наукового співробітника, зайнятого хімічним синтезом наночастинок CdS, переважно коливалася в межах 22 000–42 000 частинок/см³, що майже не перевищує рекомендовані в країнах ЄС рівні експозиції (20 000–40 000 частинок/см³) (рисунок). Щодо підвищеної концентрації наночастинок протягом декількох хвилин на початку вимірювань повітря «чистої кімнати» (50 000–70 000 частинок/см³), то останнє може бути обумовлено налаштуванням вимірювальної системи приладу. Протягом вимірювань температура повітря становила 17–18 °С при відносній вологості повітря 46–47 %.

Основну кількість наночастинок розміром від 1 до 100 нм спостерігали в діапазоні 5–50 нм, де вони розподілялися за фракціями наступним чином: 5–10 нм – 2000–4000 частинок/см³, 10–15 нм – 3000–7000 частинок/см³, 15–20 нм – 3000–5000 частинок/см³, 25–30 нм – близько

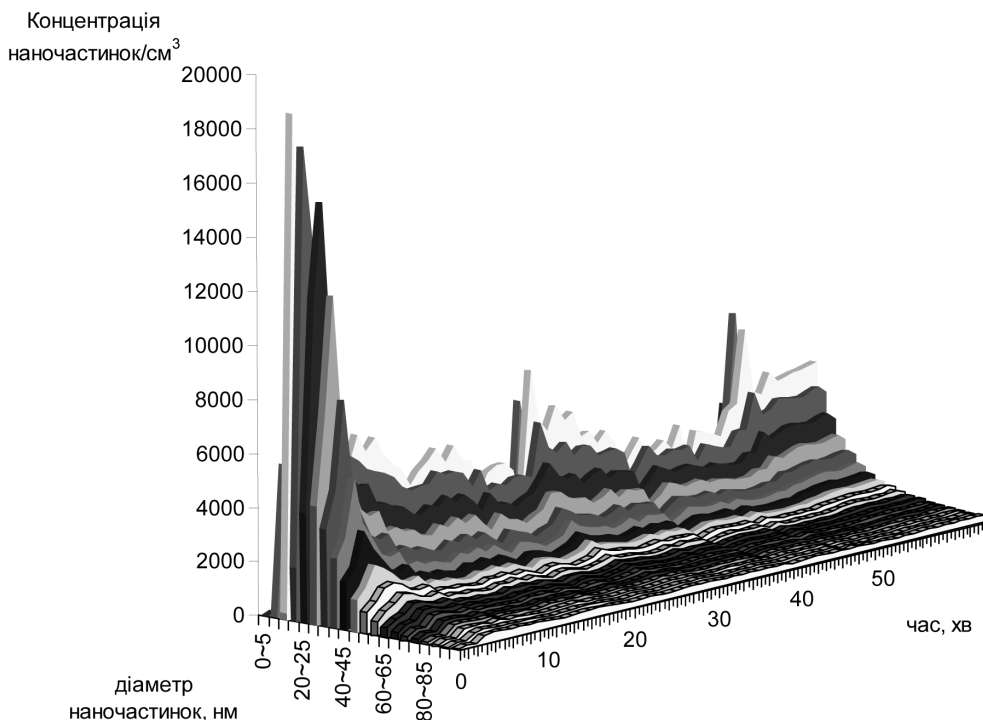


Рисунок. Динаміка концентрації в повітрі частинок від 1 до 100 нм при послідовних видах хімічного синтезу наночастинок сульфиду кадмію

2000 частинок/см³, 30–35 нм – близько 1500 частинок/см³, 35–40 нм – 1000–1500 частинок/см³, 40–45 нм – близько 1000 частинок/см³, 45–50 нм – 500–1000 частинок/см³.

Якщо аналізувати результати вимірювань концентрації наночастинок у повітрі при різних видах синтезу наночастинок CdS, то слід зазначити, що за 3 хв після першого синтезу з підігрітим желатином (через 26 хв після початку вимірювань) концентрація частинок від 1 до 100 нм збільшилася з 28 000 до 42 000 частинок/см³. Останнє відбулося за рахунок фракцій 0–5 нм, 5–10 нм, 10–15 нм, 15–20 нм (рисунок).

Натомість синтез наночастинок CdS з желатином без нагрівання (через 37 хв після початку вимірювань) не вплинув на загальну концентрацію частинок 1–100 нм у повітрі, яка коливалася як до синтезу, так і після нього в межах 21 000–29 000 частинок/см³.

Нарешті, при синтезі наночастинок CdS, стабілізованих тіогліколевою кислотою в лужному середовищі без нагрівання (через 46 хв після початку вимірювань), було зафіксовано концентрацію наночастинок у повітрі на рівні 23 000–26 000 частинок/см³. У той самий час, слід відмітити, що за 10 хв після синтезу загальна концентрація частинок 1–100 нм у повітрі збільшилася до 40 000 частинок/см³, що може бути пов'язано як безпосередньо з процесом синтезу, так і з ввімкненням газової горілки на відстані 1 м від зони синтезу.

Слід зазначити, що в лабораторній кімнаті, у якій проводили вимірювання, на постійній основі працюють дослідники та робітники з наступними хімічними елементами: кадмієм (Cd), свинцем (Pb), залізом (Fe), міддю (Cu), сріблом (Ag). Усі зазначені елементи було визначено у пробах повітря методом атомно-емісійної спектроскопії (табл. 1).

Було встановлено, що концентрація нанорозмірного Cd як до синтезів, так і після них була незмін-

ною та не перевищувала розрахункові значення орієнтовно безпечних рівнів (ОБРВ) для наноматеріалів. Останнє стосується й концентрації нанорозмірних Fe та Ag. У свою чергу, концентрації нанорозмірних Pb та Cu під час синтезу наночастинок CdS були навіть нижчими, ніж до початку експерименту (табл. 1).

У свою чергу, отримані дані було використано при оцінці потенційного ризику для працюючого під час хімічного синтезу наночастинок CdS. Першим кроком був розрахунок «індексу токсичності» (характеристика біологічної дії, токсичності), який проводився на підставі наявної інформації щодо токсичності Cd та його наночастинок (табл. 2). За сумою балів щодо токсичної, мутагенної та канцерогенної дії Cd та нанорозмірного Cd цей показник склав 81,25. Наступним кроком був підрахунок балів стосовно експозиції для кадмійвмісних наночастинок на підставі відомостей щодо організації виробничого процесу. Даний розрахунковий показник становив 38,75 бала (табл. 3).

Останнім кроком було використання «матриці смуг контролю», за допомогою якої можна запропонувати ті чи інші інженерні чи управлінські заходи щодо зниження ризику (табл. 4). Відповідно до розрахункових значень «індексу токсичності» та оцінки експозиції було отримано смугу контролю (СК) «СК3». Останнє кореспондує з рівнем «значного» ризику, що потребує вживання заходів з його зниження.

Зокрема, СК «СК3» передбачає інженерні заходи з ізоляції обладнання та обмеженню контакту працюючих з наночастинами CdS. Окрім того, підвищену увагу треба приділяти засобам індивідуального захисту та спецодягу, оптимізації виробничого процесу, зокрема, уведенні системи «Authorized personnel only»; вологому прибиранню приміщення; зберіганню сухих наноматеріалів у зачинених контейнерах.

Таблиця 1

Концентрація нанорозмірних елементів в повітрі при хімічному синтезі наночастинок сульфиду кадмію, мг/м³

Елемент	Проба 1	Проба 2	Орієнтовно безпечні рівні (за BSI-PD 6699-2: 2007)
Кадмій	< 0,00008	< 0,00008	0,001
Свинець	0,00380 ± 0,00021	0,0012 ± 0,0001	0,001
Залізо	< 0,0001	< 0,0001	0,6
Мідь	0,00056 ± 0,00010	< 0,0004	0,1
Срібло	< 0,0006	< 0,0006	0,1

Таблиця 2

Розрахунок «індексу токсичності» наночастинок сульфїду кадмію

Відомості щодо токсичності	Низька, бал	Середня, бал	Невідома, бал	Висока, бал
Форма наночастинок	0, якщо сферична чи компактна	5, якщо різна форма	7,5	10, якщо трубчаста або волокниста
Діаметр частинок	0, якщо 40–100 нм	5, якщо 11–40 нм	7,5	10, якщо 1–10 нм
Розчинність наночастинок		5, розчинні	7,5	10, нерозчинні
Канцерогенність наночастинок	0, неканцероген		5,625	7,5 потенційний
Репродуктивна токсичність наночастинок	0, немає ризику		5,625	7,5, з ризиком
Мутагенність наночастинок	0, ні		5,625	7,5, так
Дермальна токсичність наночастинок	0, нетоксична		5,625	7,5 токсична до шкіри
Токсичність «батьківського» матеріалу*	2,5, якщо ГДК 11–100 мкг/м ³	5, якщо ГДК 2–10 мкг/м ³	7,5	10, якщо ГДК 0–1 мкг/м ³
Канцерогенність «батьківського» матеріалу	0, неканцероген		3,75	5, канцероген
Репродуктивна токсичність «батьківського» матеріалу	0, нетоксична		3,75	5, токсична
Мутагенність «батьківського» матеріалу	0, ні		3,75	5, так
Дермальна токсичність «батьківського» матеріалу	0, ні		3,75	5, так

Примітка. *0 балів, якщо ГДК більше ніж 100 мікрограм/м³; кольором виділені показники, характерні для Cd та його НЧ.

Таблиця 3

Розрахунок оцінки експозиції при хімічному синтезі наночастинок сульфїду кадмію

Показник	Низька, бал	Середня, бал	Невідома, бал	Висока, бал
Кількість наноматеріалів, що використовують під час завдання	6,25, якщо > 10 мг	12,5, якщо 11–100 мг	18,75	25, якщо > 100 мг
Запиленість*	7,5	15	22,5	30
Кількість працюючих з однаковою експозицією**	5, якщо 6–10 (0, якщо 5 або менше)	10, якщо 11–15	11,25	15, якщо > 15
Частота операції	5, якщо менше ніж щомісячно	10, якщо тижнево	11,25	15, якщо щоденно
Час операції***	5, якщо 30–60 хв	10, якщо 1–4 год	11,25	15, якщо > 4 год

Примітка. *Рівень запиленості бажано оцінювати за допомогою лічильників, **0 балів, якщо п'ять працюючих або менше, ***0 балів, якщо менше 30 хв; кольором виділені показники, характерні для Cd та його НЧ.

Таблиця 4

Матриця смуг контролю

Експозиція Токсичність	Вкрай малоімовірно (0–25)	Менш імовірно (26–50)	Імовірно (51–75)	Більш імовірно (76–100)
Дуже висока (76–100)	СК 3	СК 3	СК 4	СК 4
Висока (51–75)	СК 2	СК 2	СК 3	СК 4
Середня (26–50)	СК 1	СК 1	СК 2	СК 3
Низька (0–25)	СК 1	СК 1	СК 1	СК 2

Висновки

1. Встановлено, що концентрація нанорозмірно-го кадмію як до синтезів, так і після них була незмінною та не перевищувала розрахункові значення орієнтовно безпечних рівнів для наноматеріалів.

2. Підтверджено наявність фонового рівня наночастинок у приміщеннях, якісний склад якого залежить від тих чи інших виробничих процесів, що відбуваються в ньому.

3. Підтверджено, що низькі рівні кількісної концентрації наночастинок у повітрі робочої зони не завжди кореспондують з рівнем ризику для працюючих.

Література

1. Brouwer D. H. Control banding approaches for nanomaterials / Brouwer D. H. // Ann. Occup. Hyg. – 2012. – 56(5). – P. 506–514.

2. BSI-British Standards, Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. PD 6699-2: 2007, BSI 2007. December 2007.

3. Folkmann J. Oxidatively damage DNA in rats exposed by oral gavage to C60 fullerenes and single-walled carbon nanotubes / Folkmann J. // Environ Health Perspect. – 2009. – V. 117 (5). – P. 703–709.

4. Gorth D. J. Silver nanoparticle toxicity in Drosophila: size does matter / Gorth D. J. // Int. J. Nanomedicine. – 2011. – V. 6. – P. 343–350.

5. Методические указания 4.1.1482-03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». – М. : Минздрав России, 2003. – 16 с.

6. Патент України № 45625 «Спосіб визначення наявності і концентрації наночастинок в повітрі робочої зони» від 25.11.2009.

**Демешкая А. В.¹, Козишкая Т. В.², Андрусишина И. М.¹, Мовчан В. А.¹,
Ткаченко Т. Ю.¹, Гродзюк Г.Я.³**

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО РИСКА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

¹ГУ «Институт медицины труда НАМН Украины», г. Киев

²Национальный медицинский университет имени А. А. Богомольца, г. Киев

³Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины, г. Киев

Состояние проблемы. Исследователи и рабочие, занятые в сфере нанотехнологий, являются группой, которая в наибольшей степени подвержена воздействию веществ в наноразмерном состоянии.

Цель исследования. Оценить степень риска для лиц, занятых химическим синтезом наночастиц сульфида кадмия.

Материалы и методы исследования. Проведен химический синтез наночастиц сульфида кадмия (CdS) в различных условиях. Содержание химических элементов в пробах определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе «Optima 2100 DV» фирмы Perkin-Elmer (США). Концентрацию наночастиц в воздухе рабочей зоны измеряли на приборе ДАС-2707. Оценку риска осуществляли с помощью подхода «контрольных полос».

Результаты. Концентрация частиц от 1 до 100 нм в воздухе была в пределах 22 000–42 000 частиц/см³. В пробах воздуха в наноразмерном состоянии выявлены элементы, с которыми на постоянной основе работают сотрудники лаборатории: кадмий (Cd), свинец (Pb), железо (Fe), медь (Cu), серебро (Ag). При оценке риска было получено контрольную полосу СКЗ, которая коррелирует с уровнем «значительного» риска и требует принятия мер по его снижению, в частности, ограничения контакта работающих с наночастицами сульфида кадмия.

Выводы. Установлено, что концентрация наноразмерного кадмия, как до синтеза, так и после него была неизменной и не превышала расчетные значения ориентировочно безопасных уровней воздействия для наноматериалов. Подтверждено наличие в помещениях фонового уровня наночастиц, качественный состав которых зависит от тех или иных производственных процессов, происходящих в нем. Подтверждено, что низкие уровни количественной концентрации наночастиц в воздухе рабочей зоны не всегда коррелируют с уровнем риска для работающих.

Ключевые слова: наночастицы, сульфид кадмия, потенциальный риск

Demetska O. V.¹, Kozytska T. V.², Andrusishina I. M.¹, Movchan V. O.¹,
Tkachenko T. Yu.¹, Grodzyuk G. Ya.³

ASSESSMENT OF THE POTENTIAL RISK IN CHEMICAL SYNTHESIS OF CADMIUM SULPHIDE NANOPARTICLES

¹SI «Institute for Occupational Health of NAMS of Ukraine», Kyiv

²Bogomolets National Medical University, Kyiv

³L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv

Background. Researchers and workers, which are engaged in nanotechnologies, is a group, which is at most exposed to nanoparticles.

Objective. To assess risk level for workers, engaged in chemical synthesis of cadmium sulphide nanoparticles.

Materials and methods. A synthesis of the cadmium sulphide (CdS) nanoparticles was carried out in various conditions. The chemical analysis of samples was conducted by ICP-AES method on the Optima 2100 DV, Perkin-Elmer, USA. The concentration of nanoparticles in the air of the workplace was measured using DAS-2707, Russia. The risk assessment was made using a “control banding” tool.

Results. The concentration of particles of 1–100 nm in the air fluctuated in the range of 22 000–42 000 particles/cm³. In the air samples nanoparticles of metals, which are usually used in the laboratory, were found: cadmium (Cd), lead (Pb), iron (Fe), copper (Cu), and silver (Ag). As a result of risk assessment the control band CB3 was received. CB3 corresponds to high risk level and requires risk reduction, including restriction of workers' contacts with cadmium sulphide nanoparticles.

Conclusions. It was determined that concentrations of cadmium nanoparticles before and after the synthesis were constant and did not exceed the calculated safe reference levels for nanomaterials. The presence of the background level of nanoparticle in premises, the composition of which depends on production processes, was proved. Also, it is confirmed, that low levels of quantitative concentrations of nanoparticles in the working zone air do not always correspond to risk levels for workers.

Key words: nanoparticles, cadmium sulphide, potential risk

References

1. Brouwer, D. H. 2012, «Control banding approaches for nanomaterials», *Ann. Occup. Hyg.*, v. 56, no. 5, pp. 506–514.

2. «BSI-British Standards, Nanotechnologies, Part 2. 2007, Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials». PD 6699, BSI 2007. December 2007.

3. Folkmann, J. 2009, «Oxidatively damage DNA in rats exposed by oral gavage to C60 fullerenes and single-walled carbon nanotubes», *Environ Health Perspect.*, v.117, no. 5, pp. 703–709.

4. Gorth, D. J. 2011, «Silver nanoparticle toxicity in *Drosophila*: size does matter», *Int. J. Nanomedicine*, no. 6, pp. 343–350.

5. Guidelines, 4.1.1482-03. 2003, «Determination of chemical elements in biological media and preparations by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy and inductively coupled plasma mass-spectrometry», Moscow: Minzrdav of Russia, 16 p. (in Russian).

6. Patent of Ukraine № 45625, «Method for determination of the presence and concentration of nanoparticles in the air of the working zone», 25.11.2009. (in Ukraine).

Надійшла: 13.10.2014 р.

Контактна особа: Демецька Олександра Віталіївна, ДУ «Інститут медицини праці НАМН України», буд. 75, вул. Саксаганського, м. Київ, 01033. Тел.:+ 38 0 44 289 43 66. Електронна пошта: dalexandra@ukr.net