Дәріс 15.

Гидрофобты күйенің қоршаған ортаға әсері және қауіпсіздік аспектілері.

Дәрістің жоспары:

1 Күйенің қоршаған ортаға түсуі және атмосфераға әсері

2 Күйенің адам денсаулығына әсері және нанотоксикология негіздері

3 Су мен топырақтағы тағдыры, модификаторлардың экологиялық қаупі

4 Жұмыс орнындағы қауіпсіздік және қалдықтармен жұмыс

Наноматериалдарды өндіріске енгізгенде олардың пайдасымен қатар қоршаған ортаға және адам денсаулығына тигізетін әсері де бағаланады. Күйе табиғатта да (өрт, жанартау) және адам қызметінің нәтижесінде де түзіледі, сондықтан оның тағдыры жақсы зерттелген. Гидрофобты күйе жабындарында қосымша мәселелер бар: беттік модификаторлардың табиғаты (әсіресе фторлы қосылыстар), жабынның тозуы кезінде наноөлшемді бөлшектердің бөлінуі. Дәрісте осы мәселелер қарастырылады.

1 Күйенің қоршаған ортаға түсуі және атмосфераға әсері

Атмосферада күйе қара көміртек (black carbon, BC) деп аталады. Ол жанармайдың және биомассаның толық жанбауы кезінде түзіледі (дизельді қозғалтқыштар, көмір мен биомассаны жағу, орман өрттері). Қара көміртек күн сәулесін жақсы жұтады, сондықтан атмосфераны қыздырады. Оның бөлшектері қар мен мұзға шөккенде беттің шағылу қабілетін (альбедоны) төмендетіп, еруді жылдамдатады. Bond және т.б. (2013) бағалауы бойынша қара көміртектің индустриялық дәуірдегі жиынтық климаттық әсері шамамен +1,1 Вт/м² болады, бірақ белгісіздік үлкен. Атмосферадағы өмір сүру уақыты шамамен бір апта, сондықтан оның азаюы климатқа жылдам әсер етеді.

Гидрофобты күйе жабындарының өзі ауа ластануының негізгі көзі емес: оны жабын түрінде қолданғанда бөлшектер байланыстырғышта бекітілген. Алайда өндіру, тасымалдау, жабынды тозу және қалдықтарды жағу кезінде күйе бөлшектері ауаға түсуі мүмкін. Ұсақ бөлшектердің ауада жүру қабілеті олардың өлшеміне байланысты. Бөлшектің шамасын аэродинамикалық диаметрмен сипаттайды. Сфералық бөлшек үшін жуық шамамен:

$$d_a \approx d\sqrt{(\rho / \rho_0)} \qquad (1)$$

Мұндағы d — геометриялық диаметр, ρ — бөлшектің тығыздығы, ρ0 = 1 г/см³. Күйе агрегаттарында тиімді тығыздық жеке бөлшектің тығыздығынан төмен, сондықтан бұл теңдеу тек бағалау үшін қолданылады. Ауадағы бөлшектер шаңды PM10 және PM2.5 (аэродинамикалық диаметрі тиісінше 10 және 2,5 мкм-ден

аспайтын бөлшектер) деп жіктейді. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымының 2021 жылғы ұсынысында PM2.5 үшін жылдық орташа мән 5 мкг/м³, тәуліктік мән 15 мкг/м³ болуы керек. Наноөлшемді бөлшектердің қозғалысында тұну емес, броундық диффузия басым болады. Диффузия коэффициенті Стокс–Эйнштейн теңдеуімен бағаланады:

$$D = kT / (3\pi \eta d) \qquad (2)$$

Мұндағы k — Больцман тұрақтысы, T — температура, η — ортаның тұтқырлығы. Бөлшек кіші болған сайын D үлкен, сондықтан ұсақ бөлшектер тыныс жолдарының тереңіне тез жетеді.

2 Күйенің адам денсаулығына әсері және нанотоксикология негіздері

Күйе бөлшектері негізінен тыныс арқылы ағзаға түседі. Бөлшектердің өлшеміне қарай олар жоғарғы тыныс жолдарында немесе өкпе альвеолаларына дейін жетіп тұнады. Зиянды әсердің механизмдері: өкпедегі қабыну, оксидативті стресс (белсенді оттек түрлері), макрофагтардың шамадан тыс жүктелуі. Күйенің өзі химиялық инертті, ал оның бетінде адсорбцияланған заттар (мысалы, полициклді ароматты көмірсутектер) қосымша қауіп тудыруы мүмкін. Сондықтан токсикологиялық әсерді бөлшектің массасымен ғана емес, меншікті бетімен де байланыстырады. Шар тәрізді бөлшек үшін меншікті бет мына формуламен есептеледі:

$$S = 6 / (\rho d) \qquad (3)$$

Мысалы, ρ = 1,8 г/см³ және d = 30 нм болғанда S ≈ 110 м²/г. Бұл шама жеке бөлшектердің геометриялық бетін ғана береді: нақты күйенің беті кеуектілігіне қарай бұдан жоғары болуы мүмкін.

Халықаралық онкологиялық зерттеу агенттігі (IARC, 2010) техникалық көміртекті адамға қатысты «мүмкін канцероген» (2B тобы) деп жіктеді. Бұл жіктеу негізінен егеуқұйрықтарда ұзақ уақыт жоғары концентрацияда ингаляциядан кейін пайда болған ісіктерге негізделген. Ондай әсер аз еритін және токсикалығы төмен бөлшектердің өкпе жүктелуімен (lung overload) байланысты. Кәсіби жұмысшыларға жүргізілген эпидемиологиялық зерттеулерде жоғары қауіп нақты дәлелденген жоқ. Демек, мәселе — жоғары шаң концентрациясының ұзақ ықпалы, ал нақты жұмыс жағдайында қауіпсіздік нормаларын сақтау маңызды.

Жұмыс орнындағы ауаның ластану деңгейін 8 сағаттық уақытпен өлшенген орташа концентрациямен (TWA) бағалайды:

$$TWA = \Sigma (C_i\, t_i) / 8 \qquad (4)$$

Мұндағы Ci — i-ші кезеңдегі концентрация (мг/м³), ti — сол кезеңнің ұзақтығы (сағат). Күйе шаңы үшін ресми шекті мәндер елге және ұйымға байланысты

шамамен 3–3,5 мг/м³ аралығында беріледі. Сондықтан нақты жұмыста қолданылатын ұлттық гигиеналық нормативті тексеру қажет. Ағзаға енген дозаны жуық шамамен былай бағалауға болады:

$$M = C \cdot Q \cdot t \cdot f \qquad (5)$$

Мұндағы C — ауадағы концентрация, Q — тыныс алу жылдамдығы (м³/сағ), t — әсер ету уақыты, f — өкпеде тұнатын бөлшектердің үлесі. Бұл теңдеу тәуекелді бағалау үшін қарапайым модель болып табылады.

3 Су мен топырақтағы тағдыры, модификаторлардың экологиялық қаупі

Гидрофобты күйе суда нашар таралады: бөлшектер бетінде жиналып, агрегаттар түзеді немесе шөгінді қабатқа түседі. Қоршаған ортада олардың ыдырауы өте баяу, сондықтан жинақталу мүмкіндігі бар. Су организмдеріне әсер туралы зерттеулер (мысалы, дафниялар мен балдырларға) бар, бірақ нәтижелер бөлшектің түріне, беттік модификаторына және концентрацияға байланысты, сондықтан жалпы қорытынды жасау қиын.

Гидрофобты жабындардың экологиялық қауіпі көбіне күйенің өзінен гөрі модификаторларға байланысты. Фторлы қосылыстар (PFAS тобы) қоршаған ортада ыдырамайды, тірі организмдерде жинақталады. Стокгольм конвенциясына PFOS 2009 жылы, PFOA 2019 жылы енгізілді. Осыған байланысты фторсыз гидрофобты жүйелер (ПДМС, алкилсиландар, балауыз) зерттелуде. Олар майды тойтару қабілеті жағынан фторлыдан төмен, бірақ экологиялық жағынан қауіпсіздеу. Силандарды пайдаланғанда ұшқыш еріткіштер мен гидролиз өнімдері (спирт, хлорсиландарда HCl) шығатынын ескеру керек.

Экологиялық қауіпті бағалауда тәуекел коэффициенті қолданылады:

$$RQ = PEC / PNEC \qquad (6)$$

Мұндағы PEC — ортадағы болжамды концентрация, PNEC — организмдерге зиянсыз болжамды концентрация. RQ < 1 болса, тәуекел төмен, RQ ≥ 1 болса, қосымша зерттеу немесе басқару шаралары қажет. Наноматериалдар үшін PEC мен PNEC-ті дәл анықтау қиын, өйткені бөлшектердің таралуы мен түрлері уақыт бойы өзгереді.

4 Жұмыс орнындағы қауіпсіздік және қалдықтармен жұмыс

Күйе — жанғыш шаң. Ол ауада белгілі концентрацияда болып, от көзі кездессе, шаң жарылысы мүмкін. Жарылыс үшін бес шарт қажет: жанғыш зат, оттегі, от көзі, шаңның ауада шашырауы және жабық кеңістік. Осы шарттардың біреуін жою жарылыстан қорғайды. Күйені өңдейтін цехтарда шаңның жиналуына жол бермеу, электр жабдығын жерге қосу, статикалық электрді бақылау және мұқият тазалау қажет.

Қауіпті басқару иерархиясы бойынша ең алдымен қауіпті жою немесе орнын басу (мысалы, фторсыз модификатор), содан кейін инженерлік шаралар (жабық жүйе, сору желдеткіші), әкімшілік шаралар (нұсқаулық, оқыту) және ең соңында жеке қорғаныш құралдары (респиратор, қолғап, көзілдірік) қолданылады. Сондай-ақ дайын гидрофобты жабындарда бөлшектердің бекуі сынақтан өткізіледі: жабынның сүртілуі және тозуы кезінде бөлінетін бөлшектердің мөлшері бағаланады.

Кесте 15.1 – Гидрофобты күйемен жұмыс кезіндегі негізгі қауіптер және алдын алу шаралары

Қауіп	Себебі	Алдын алу шаралары
Тыныс алу жолдарына әсер	Ұсақ шаң бөлшектері ауада ұзақ ілініп тұрады	Сору желдеткіші, респиратор, ылғалдандыру, жабық жүйе
Шаң жарылысы	Ауада тұрған жанғыш шаң мен от көзінің тіркесуі	Шаңды жинамау, ұшқын көзін жою, жерге қосу, тазалау
Зертханалық синтез	Жалыннан алынған күйеде полициклді ароматты көмірсутектер болуы мүмкін	Тартпа шкаф, қолғап, қорғаныш көзілдірік
Ластаушы модификаторлар	Фторланған қосылыстар мен ұшқыш еріткіштер	Фторсыз модификатор, жабық цикл, қалдықты бөлек жинау
Қоршаған ортаға түсу	Жабынның тозуы, шаңдану, төгілу	Берік байланыстырғыш, қалдықты жою ережесі

Қалдықтарды жою. Күйе бар қалдықтарды (сүзгілер, сүртінділер, қалдық жабындар) жалпы қоқыспен араластырмай, бөлек жинайды және мамандандырылған жолмен жояды. Фторлы және еріткішті қалдықтарды бөлек жинау қажет. Қолданылған композиттерді (мысалы, шиналарды) қайта өңдеу немесе энергия алу мақсатында бақыланатын жағдайда жағу қарастырылады.

Қорытынды. Гидрофобты күйе — пайдалы және арзан материал, бірақ оны қолдану өмірлік цикл бойында (шикізат, өндіріс, қолдану, қалдық) бағалануы керек. Негізгі қағида: шаңның ауаға түсуін азайту, қауіпті модификаторларды қауіпсізірегімен алмастыру және нормативтерге сүйене отырып жұмыс істеу.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Қара көміртек дегеніміз не және ол климатқа қалай әсер етеді?
2. PM2.5 және PM10 бөлшектері деген не?
3. Күйенің денсаулыққа әсерінің негізгі механизмдерін атаңыз.
4. Гидрофобты жабындарда фторлы модификаторлар не себепті қауіпті?
5. Тәуекел коэффициенті RQ қалай анықталады?
6. Күйе шаңының жарылысы үшін қандай шарттар қажет?

Әдебиеттер:

1. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, -592 с.

2. Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. Carbon Black: Science and Technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993.

3. Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment // Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2013, Vol. 118, P. 5380–5552.

4. Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles // Environmental Health Perspectives, 2005, Vol. 113, P. 823–839.

5. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 93: Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. Lyon: IARC, 2010.

6. WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM2.5 and PM10), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: WHO, 2021.