

УДК:614.37:544.772:519.876.5

## МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ АГРЕГАЦІЇ НАНОЧАСТИНОК ТА СЕДИМЕНТАЦІЇ МІКРОЧАСТИНОК АЕРОЗОЛІВ

М.О. Кашуба, д.мед.н., О.М. Сопель, к.мед.н., О.Є. Федорів

ДВНЗ "Тернопільський державний медичний університет імені І.Я. Горбачевського"

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано нові математичні моделі, які дозволяють описати у заданих просторово-часових координатах процеси агрегації та седиментації наночастинок і мікрочастинок різних розмірів, виходячи з їх концентрації, дисперсного складу та інших фізичних властивостей речовини частинок і повітря.

**Ключові слова:** математична модель, агрегація, седиментація, наночастинки.

**РЕЗЮМЕ.** Предложены новые математические модели, позволяющие описать в заданных пространственно-временных координатах процессы агрегации и седиментации наночастиц и микрочастиц разных размеров, исходя из их концентрации, дисперсного состава и других физических свойств вещества частиц и воздуха.

**Ключевые слова:** математическая модель, агрегация, седиментация, наночастицы.

**SUMMARY.** New mathematical models to describe in a given space-time coordinates the processes of aggregation and sedimentation of nanoparticles and microparticles of different sizes, based on their concentration, dispersion composition, and other physical properties of matter particles and air have been suggested in the article.

**Key words:** mathematical model, aggregation, sedimentation, nanoparticles

Одним із важливих пріоритетних напрямків розвитку гігієнічної науки є вивчення впливу нанотехнологій на здоров'я людей. Сам факт існування нанооб'єктів був давно відомий, але медики та гігієністи не приділяли особливої уваги дослідженню їх як об'єктів, а також і їх впливу на організм людини, адже в основному ці частинки мали природне походження і людина завжди знаходилась у постійному контакті з ними [3]. Однак нині ситуація кардинально змінилась. Це пов'язано з тим, що в останні роки відбувається бурхливий розвиток нанотехнологій. Людство вперше стикнулось з впливом на організм людини наночастинок антропогенного походження. Принципова відмінність таких наночастинок полягає в тому, що за своїми фізико-хімічними властивостями, концентраціям та за тривалістю дії у більшості випадків їх вплив на організм людини є суттєво іншим за наночастинок природного походження [2].

Стосовно можливого шкідливого впливу на людину наночастинок природного походження не існує єдиної точки зору. Більшість дослідників схиляється до думки, що вони не можуть розглядатись як однозначно шкідливі чинники, тому що протягом всього часу існування живих організмів наночастинок завжди існували в довкіллі, отже, в процесі еволюції, постійно впливаючи на організм людини, сформували в ньому відповідні механізми адаптації [4]. Однак ці механізми можуть захищати організм лише тоді, коли інтенсивність впливу наночастинок не перевищуватиме багаторічний фоновий рівень. Більше того, за певних обставин вони можуть мати сприятливу дію на організм людини [2, 5].

Щодо наночастинок антропогенного походження, то до багатьох з них живі організми не мають будь-яких механізмів адаптації. Тому, з точки зору гігієністів, наночастинок антропогенного походження є новим важливим ймовірним шкідливим чинником, який набуває все більш значного поширення у навколишньому середовищі і який може негативно впливати на організм людини [5, 7]. Все це потребує від гігієністів глибокого і всебічного вивчення дії наночастинок на живі організми, особливостей їхнього поширення в навколишньому середовищі, здатності проникати в організм.

Однак у реальних умовах виробництва процес утворення та існування наночастинок у повітрі робочої зони тісно пов'язаний із наявністю та утворенням мікрочастинок. Тому ці процеси слід розглядати у сукупності. [1]

З гігієнічної точки зору є важливим встановлення характеру розподілу мікро- та наночастинок та процесів їх взаємодії у повітряному середовищі, зокрема у повітрі робочої зони. Основними факторами, які впливають на характер та інтенсивність дії аерозолів на організм людини, зокрема на органи дихання, є концентрація та дисперсний склад аерозолію. Зрозуміло, що від цих двох показників, а також від особливостей повітря (температура, атмосферний тиск, наявність повітряних потоків тощо) залежить швидкість седиментації аерозолію, а отже, час, за який повітря робочої зони стане безпечним для працюючих. На практиці встановлення цього часу експериментальним шляхом справа не лише копітка, а й потребує в кожному конкретному випадку нового експерименту, адже процес пилоутворення, дис-

персія та седиментація частинок значною мірою залежать від способу утворення аерозолі, властивостей речовини, з якої він утворюється (в'язкість, питома вага, електричний заряд частинок тощо).

В силу того, що процес виникнення як наночастинок, так і мікрочастинок у повітрі робочої зони є постійним і безперервним, зрозуміло, що існує певна динамічна рівновага між їх виникненням та зникненням. Зростання кількості частинок у повітрі з їх накопиченням, практично постійна зміна швидкості їх утворення врівноважується зміною швидкості процесу їх зникання шляхом агрегації між собою, а також певною мірою й мікрочастинок, взаємодією їх з іншими елементами повітряного середовища (мікрочастинками, мікроорганізмами, макрооб'єктами тощо), а також седиментацією мікрочастинок та агрегованих наночастинок. Очевидно, що ці процеси мають нелінійний характер. Існує безліч факторів, які впливають на них. [6] У кожному конкретному випадку це досить складна система рівнянь, у загальному ж випадку рішення може мати лише якісний характер. Щодо конкретних випадків, то існує можливість створення математичної моделі, яка відобразить основні процеси змін у часі концентрації та дисперсного складу мікро- та наночастинок [8].

**Мета роботи.** Виходячи з цього, ми поставили мету створити математичну модель, яка дозволить розрахувати, виходячи з концентрації, дисперсного складу, фізичних властивостей речовини та повітря, час, необхідний для зниження концентрації аерозолі до безпечного (ГДК для даного аерозолі) рівня для працюючих.

**Об'єкти і методи дослідження.** Математичне моделювання поведінки наночастинок та мікрочастинок у газовому середовищі.

**Результати та їх обговорення.** Зрозуміло, що в аерозольній суміші нано- та мікрочастинок одночасно відбуватиметься декілька взаємопов'язаних між собою фізичних процесів. Однак, для кращого розуміння їх взаємозв'язків основні з них розглянемо окремо.

Очевидно, що при практично відсутньому впливі броунівського руху, мікрочастинки різних розмірів у силу різного співвідношення їх маси до аеродинамічного перерізу матимуть різну швидкість седиментації.

Наночастинки в залежності від власного розміру, питомої ваги речовини з якої вони створені, температури повітря, атмосферного тиску та інших параметрів, які впливають на в'язкість та густину повітря або будуть повільно осідати, або будуть знаходитись у повітрі у стані термодинамічної рівноваги. Так, частин-

ки розміром 5-10 нм, з питомою вагою понад 8000 кг/м<sup>3</sup>, при температурі повітря в межах 18-26° Цельсія та атмосферному тиску 720-780 мм рт. ст. практично не осідатимуть, тому що вони будуть знаходитись, в силу броунівського руху, у стані термодинамічної рівноваги. Слід врахувати, що у випадку виникнення висхідних теплових потоків у повітрі постійно перебуватимуть частинки і більших розмірів.

Одночасно з процесом седиментації мікрочастинок почне відбуватися процес агрегації наночастинок. З утворенням конгломератів розміром 0,5 і більше мкм, спостерігатиметься процес припинення броунівського руху, а отже, порушення термодинамічної рівноваги і утворені конгломерати під дією сили гравітації почнуть осідати.

Для встановлення критичного розміру частинок, для яких порушується термодинамічна рівновага скористаємося розподілом Больцмана.

$$N \otimes \text{Exp} \left( - \frac{\text{Енергія}}{kT} \right)$$

З урахуванням потенціальної енергії частинок, що дає термодинамічний розподіл по висоті, отримаємо:

$$N(H) = N(O) \text{Exp} \left( - \frac{\pi/6 d^3 \rho g H}{kT} \right)$$

де:

$N(H)$  — концентрація частинок на якійсь висоті стовпчика аерозолі  $H$ ;

$N(O)$  — концентрація частинок у найнижчій точці стовпчика аерозолі;

$d$  — діаметр частинки;

$g$  — гравітаційна константа;

$\rho$  — її густина;

$k$  — стала Больцмана;

$T$  — температура середовища у градусах Кельвіна.

Нами були проведені розрахунки визначення критичного діаметру для частинок свинцю. Для наших умов, за яких проводились дослідження температура у приміщенні становила 24 °С (це приблизно 300 К). Отже, за цих умов  $kT = 4.11 \cdot 10^{-21}$  Джоуля (СІ). Термодинамічний розподіл істотно впливає на процес лише тоді, коли показник експоненти наближається до одиниці. Ця умова дає оцінку для критичного діаметра.

$$d \sim \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \frac{kT}{\rho g H}}$$

Для густини свинцю  $\rho = 11400$  кг/м<sup>3</sup> (СІ),  $H = 1$  м (СІ) ми отримаємо  $d \sim 5 \cdot 10^{-9}$  м = 5 нм. Для  $H = 10$  см -  $d \sim 10$  нм. Для  $H = 2$  см -  $d \sim 4$  нм.

Розрахунки показують, що максимальний розмір частинок свинцю при температурі 24°С

на висоті зони дихання близько 2 м після тривалого часу приблизно 4 нм. Броунівський рух буде присутній також у частинок більшого розміру, однак сили гравітації вже його переважатимуть. Враховуючи, що в реальних умовах у виробничих приміщеннях мають місце різні повітряні потоки, в тому числі й теплові висхідні, то седиментація, як правило, відбуватиметься лише у частинок з  $d > 100$  нм.

Процес же седиментації мікрочастинок у цілому описується наступною формулою:

$$N(t) = \begin{cases} N_0 & \text{для } t < \tau \\ 0 & \text{для } t > \tau \end{cases}$$

Коли час вимірювання  $t \geq \tau$  (часу осідання) концентрація частинок заданого розміру на заданій глибині буде дорівнювати нулю.

Де:

$N_0$  — початкова концентрація частинок заданого діаметра;

$N(t)$  — концентрація частинок у заданий час  $t$ ;

$\tau$  — час необхідний для повного звільнення повітря на заданій висоті від частинок цього ж діаметра.

Цей час розраховується за наступною формулою:

$$\tau = 18 * 10^7 \frac{\eta H}{(\rho_p - \rho_f) g d^2} [10]$$

$H$  — Відстань, яку пройдуть частинки при їх осіданні від максимальної точки їх розташування у стовпі аерозолю до заданої точки;

$\eta$  — в'язкість повітря;

$\rho_p$  — густина матеріалу мікрочастинок;

$\rho_f$  — густина повітря;

$g$  — гравітаційна константа;

$d$  — діаметр мікрочастинок.

Дане рівняння дозволяє встановити, через який час на заданій висоті на рівні зони дихання працюючого будуть відсутні мікрочастинок заданого розміру. Зрозуміло, що чим менший розмір частинок, тим довше вони осідатимуть, тим довший час потрібен для звільнення повітря зони дихання від їх присутності. Для кожної із фракцій цей процес носитиме скачкоподібний характер (рис. 1). Однак, в цілому зменшення загальної кількості мікрочастинок у заданій точці носитиме плавний характер, який залежатиме від початкового розподілу фракцій.

Як видно з рис. 1, зникнення кожної фракції мікрочастинок із певної точки аерозольного стовпа відбувається у певний час скачкоподібно.

Як видно з рис. 2, концентрація мікрочастинок у заданій точці з часом поступово нелінійно зменшується. Це пояснюється тим, що маса мікрочастинок кожної фракції знаходиться в кубічній залежності від діаметра частинки, а швидкість осідання фракцій мікро-

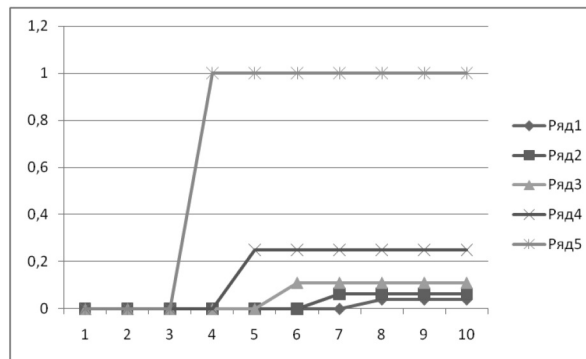


Рис. 1. Залежність часу, необхідного для звільнення повітря на заданій висоті від мікрочастинок різних за розміром фракцій.

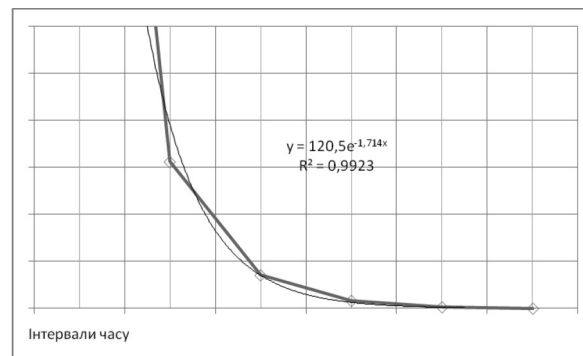


Рис. 2. Зміна загальної вагової концентрації аерозолю у заданій точці в залежності від часу. (По осі X концентрація аерозолю, по осі Y інтервали часу).

частинок у квадратичній залежності від їх діаметра.

Однак, цей графік не зовсім точно відображає процес седиментації мікрочастинок тому, що не враховує участі в ньому конгломератів наночастинок, які постійно утворюються з наявних у аерозолі наночастинок.

Зрозуміло, що процес конгломерації має певні математичні закономірності, основані на фізичних законах. Очевидно, що концентрація наночастинок та їх агрегація відбувається в силу броунівського руху, а на практиці певною мірою в результаті конвекційних потоків. Зрозуміло, що цей процес не залежить від висоти стовпа аерозолю. В той же час швидкість агрегації наночастинок залежить від їх кількості в одиниці об'єму. Для спрощення моделі розглянемо аерозоль з монодисперсних наночастинок. У цьому випадку ми можемо ігнорувати перерозподіл частинок різних розмірів і використати спрощене диференціальне рівняння:

$$\frac{dN}{dt} = -KN^2,$$

де  $K$  описує швидкість злипання, а саме, ймовірність зіткнення двох частинок. У молекулярному режимі, тобто коли частинки настільки малі, що до зіткнення рухаються як

молекули повітря, по прямих траекторіях, то К може бути оцінене як

$$K = \sqrt{2} \pi d^2 v,$$

де:

$v$  — швидкість частинки;  
 $\sqrt{2}$  походить від усереднення відносної швидкості частинок;  
 $\pi d^2$  — площа перерізу розсіяння.

Оскільки,  $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$ , а  $m = \frac{\pi}{6}d^3\rho$ , то отримаємо величину К, що залежить від діаметра  $d$ .

$$K = \sqrt{36 \pi \frac{kTd}{\rho}} [1, 2]$$

У континуальному режимі, тобто коли частинки досить великі і рухаються дифуздно, а відповідно кількість зіткнень з молекулами повітря набагато більша, ніж одна з іншою,

$$K = 4\pi Dd, \quad D = \frac{\eta}{\rho} [1, 2]$$

Де:

$D$  — коефіцієнт дифузії,  
 $\eta$  — в'язкість повітря,  
 $\rho$  — густина повітря.

У свою чергу, процес агрегації частинок описується наступною формулою, яка є розв'язком попереднього диференційного рівняння

$$\frac{1}{N(t)} = \frac{1}{N(0)} + Kt,$$

де:

$N(0)$  — початкова концентрація частинок;  
 $N(t)$  — концентрація наночастинок у момент  $t$ .

Виходячи з розв'язку рівняння отримаємо

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{KN(0)}$$

Де:

$\tau$  — це той час, за який концентрація наночастинок зменшиться в 2 рази.

Зрозуміло, що під час зіткнення наночастинок кількість конгломератів, що при цьому утвориться, буде щонайменше удвічі меншою ніж кількість зниклих наночастинок. У цілому ж швидкість утворення мікрочастинок з наночастинок пропорційна швидкості зникнення останніх і описується формулою:

$$V = \frac{d_{\text{нано}}^3}{d_{\text{мікро}}^3} \left( -\frac{dN}{dt} \right) = \frac{d_{\text{нано}}^3}{d_{\text{мікро}}^3} KN^2$$

Отже, швидкість утворення мікрочастинок з наночастинок пропорційна величині співвідношення куба діаметра взаємодіючих наночастинок до куба діаметра утвореного з них конгломерату, величини ймовірності зіткнення наночастинок та їх квадрата їх кількості в даний момент часу.

У загальному вигляді залежність концентрації від часу можна представити графічно нас-

тупним чином.

Цей процес утворення конгломератів забезпечить "підкачку" мікрочастинок з розміром близьким до критичного, тобто такого коли частинки піддаються процесу седиментації.

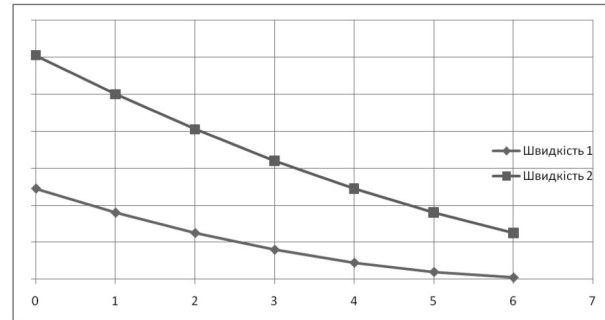


Рис. 3. Зміна швидкості злипання наночастинок протягом певного часу в залежності від різних їх початкових концентрацій. (По осі X концентрація частинок, по осі Y час з моменту утворення аерозолю).

Очевидно, що графік на рис. 2, за таких умов матиме інший характер. У своїй другій частині крива носитиме більш пологий характер, а початкове і кінцеве значення у ті ж проміжки часу будуть вищими (рис. 4).

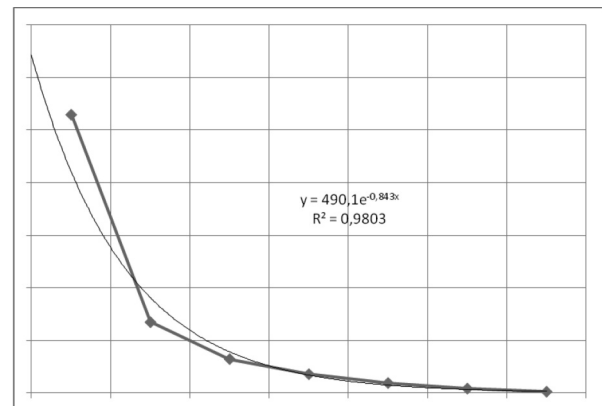


Рис. 4. Зміна загальної вагової концентрації аерозолю у заданій точці в залежності від часу з урахуванням процесу утворення конгломератів наночастинок та їх подальшої седиментації. (По осі X концентрація аерозолю, по осі Y інтервали часу).

Як і у попередньому випадку, спостерігається експоненціальна залежність між концентрацією аерозолю у заданій точці простору та часом.

**Висновок.** Таким чином, ми одержали математичні моделі, які дозволяють кількісно описати процеси агрегації та седиментації частинок різних розмірів.

За допомогою цих моделей можна розрахувати час, за який у заданій точці простору (на практиці, як правило, йдеться про зону дихання робітника) концентрація нано- та мікрочастинок різної дисперсності (кількісна та вагова) досягне певного рівня.

---

**ЛІТЕРАТУРА**

---

1. Грин Х. Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. / Х. Грин, В. Лейн // — 1972. — 420 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. / А.И. Гусев. [2.е изд. Испр]. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. — 416 с.
3. Шуленбург Матиас д-р. Федеральное министерство образования и научных исследований (BMBWF) Отдел "Наноматериалы; Новые вещества" / — 53170 Бонн, Германия. Наночастицы — крохотные частицы с огромным потенциалом. Возможности и риски. / Д-р Матиас Шуленбург. — Бонн. — Берлин 2008.
5. Нанотехнологии в биологии и медицине. Коллективная монография / под ред. чл.-корр. РАМН, проф. Е. В. Шляхто. — 2009 г.
- 6 Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава пылей и измельченных материалов / П.А. Коузов. — Ленинград: "Химия", 1987. — 258. — 130 с.
4. Are nanomaterials a threat to the immune system? [Dr. Premendra D. Dwivedi, Amita Misra, Rishi Shanker and Mukul Das] — Nanotoxicology. 2009. Vol. 3, No. 1 : P.19-26
5. The pulmonary collectins, SP-A and SP-D orchestrate innate immunity in the lung. J. Clin. Invest. / F.X. McCormack, J.A. Whitsett/ — 2002. — 109(6): 707-712 с.
6. Oberleithner H. Nanophysiology: fact or fiction / H. Oberleithner // Pflugers Arch. — 2008. — V.1, №456. — P. 1-2.].
7. Oberdorster G. Nanotoxicology: an emerging discipline involving from studies on ultrafine particle. / (G. Oberdorster, E. Oberdorster, J. Oberdorster/ -2005 Environ. Health Perspect., 113(7): 823-839.
8. [www.xumuk.ru/encyclopedia/452.html](http://www.xumuk.ru/encyclopedia/452.html) Анализ размеров частиц.

Надійшла до редакції 10.11.2012 р.