

УДК 544.772.43:[613.633:669]:543.449:543.51:549.086

# ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В СОСТАВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

\*Статья в виде доклада была заслушана на Всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Актуальные гигиенические аспекты нанотоксикологии: теоретические основы, идентификация опасности для здоровья и пути ее снижения".

*Н.В. Зайцева<sup>1</sup>, Т.С. Уланова<sup>1,2</sup>,  
А.В. Злобина<sup>1</sup>, М.В. Волкова<sup>1,2</sup>,  
М.И. Гилева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 614045, г. Пермь, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614990, г. Пермь, Российская Федерация

Приведены результаты практических исследований воздуха рабочей зоны предприятий горнодобывающей, резинотехнической и химической промышленности на содержание частиц нанодиапазона. В качестве сравнения исследовали воздух рабочего места администрации или работника ИТР, не имеющего контакта с производственным процессом.

Результаты исследований приведены в виде счетной концентрации наночастиц в максимуме распределения частиц, в см<sup>3</sup> и диапазона размеров частиц, на который приходится максимум распределения, нм.

Для каждого производства установлены рабочие места с максимально высокими характеристиками относительно рабочего места сравнения.

Приведенные исследования могут быть использованы при оценке условий труда и профессионального риска на производствах наноматериалов, а также производственных процессов с образованием наночастиц.

**Ключевые слова:** наночастицы, взвешенные вещества, воздух рабочей зоны, диффузионный аэрозольный спектрометр, наноразмерный диапазон, ультратонкие частицы.

**Введение.** Одним из актуальных направлений в деятельности Роспотребнадзора связанным с ростом применения нанотехнологий в различных отраслях промышленности, является исследование условий труда на предприятиях, использующих производственные процессы с высоким риском вредного воздействия наноразмерных аэрозолей. Доказанным высоким риском характеризуются электродуговая сварка и резка металлов, пирометаллургические процессы,

производство и применение лакокрасочных материалов, нанесение защитных нанопокровов, газо-аэрозольные выхлопы дизельных двигателей, производство наночастиц оксидов металлов и порошковая металлургия [1].

Сотрудниками лаборатории методов анализа наноматериалов и мелкодисперсных частиц ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Роспотребнадзора с целью выявления, идентифи-

**Зайцева Нина Владимировна (Zaitseva Nina Vladimirovna)**, доктор медицинских наук, профессор, академик РАН, директор ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (ФНЦ МПТ УРЗН), 614045, г. Пермь, root@fcrisk.ru;

**Уланова Татьяна Сергеевна (Ulanova Tatiana Sergeevna)**, доктор биологических наук, зав. отделом химико-аналитических методов исследований ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (ФНЦ МПТ УРЗН), профессор ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614990, г. Пермь, ulanova@fcrisk.ru;

**Злобина Анастасия Витальевна (Zlobina Anastasiia Vitalyevna)**, кандидат биологических наук, зав. лабораторией методов анализа наноматериалов и мелкодисперсных частиц ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (ФНЦ МПТ УРЗН), 614045, г. Пермь;

**Волкова Марина Валерьевна (Volikova Marina Valeryevna)**, химик ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (ФНЦ МПТ УРЗН), магистрант ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», 614045, г. Пермь;

**Гилева Марина Игоревна (Gileva Marina Igorevna)**, инженер-исследователь ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (ФНЦ МПТ УРЗН), 614045, г. Пермь, lelyum1986@yandex.ru.

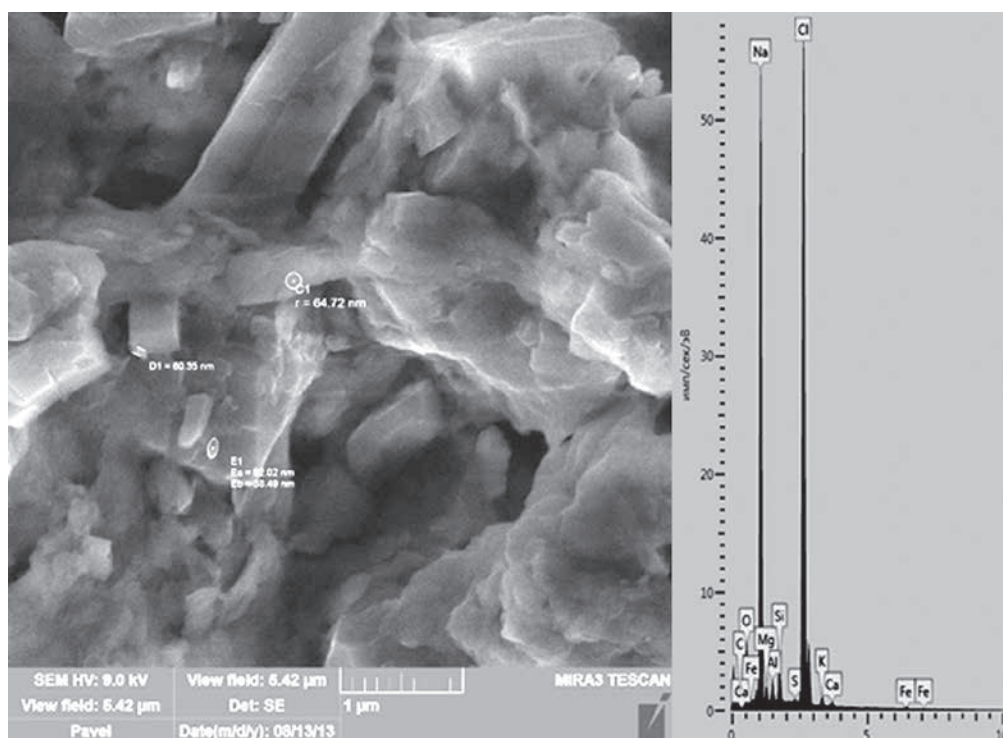
кации и оценки содержания наночастиц выполнены исследования ультрадисперсных аэрозолей в воздухе рабочей зоны различных производств [2, 3, 4]. Задачей исследования было сравнение содержания массовой концентрации взвешенных веществ и счетной концентрации наночастиц в воздухе рабочей зоны при различных видах производственных процессов.

**Материалы и методы исследования.** Массовую концентрацию взвешенных веществ определяли в соответствии с МУК 4.1.2468-09 [5]. Визуализация частиц аэрозоля, собранного на фильтр АФА-ВП, проведена методом сканирующей электронной микроскопии с использованием оборудования ресурсного центра «Развитие молекулярных и клеточных технологий» СПбГУ на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA3. Проведена идентификация размеров наночастиц в воздухе рабочей зоны с использованием диффузионного аэрозольного спектрометра ДАС 2702 согласно ГОСТ Р 54597-2011/ISO/TR 27628:2007 п. 6.3.4. [6], ГОСТ Р 8.755 – 2011 [7]. Диффузионный аэрозольный спектрометр сочетает в себе диффузионные батареи и конденсационный счетчик частиц. Возможности прибора включают определение суммарной счетной концентрации частиц в диапазоне от 3 до 200 нм, ширины распределения и спектра распределения по размерам в диапазоне от 3 до 200 нм. Спектр распределения по способу расчета является одно-модальным и позволяет определить следующие параметры: счетная концентрация частиц в ди-

апазоне максимума концентрации, частиц в см<sup>3</sup>; диапазон размеров частиц, на который приходится максимум концентрации, нм [7]. Время измерения одного набора значений составляло 0,8-1,2 мин. Исследование одного производственного процесса занимало от 10 до 50 мин. Серии измеренных величин подвергали анализу на предмет исключений грубых погрешностей по статистическому критерию Граббса согласно ГОСТ Р 8.736 [8]. В случае динамического изменения величины счетной концентрации во времени, согласно изменению происходящих производственных процессов, величины концентраций в серии объединяли в несколько выборок с помощью критерия Граббса [8].

В связи с отсутствием гигиенического норматива оценки счетной концентрации наночастиц в воздухе рабочей зоны для сравнения использовали аналогичные по алгоритму исследования величины на рабочих местах административных сотрудников или инженерно-технических работников (ИТР) не участвующих в производственных процессах.

**Результаты и обсуждения.** В 2013, 2015-2016 гг. обследованы предприятия горнодобывающей, резинотехнической и химической промышленности. Результаты идентификации размеров и оценки содержания наночастиц в воздухе рабочей зоны производств указанных отраслей приведены в таблицах 1-3. Фрагменты данных представлены в виде спектров распределения частиц по размерам на рисунках 2-4.



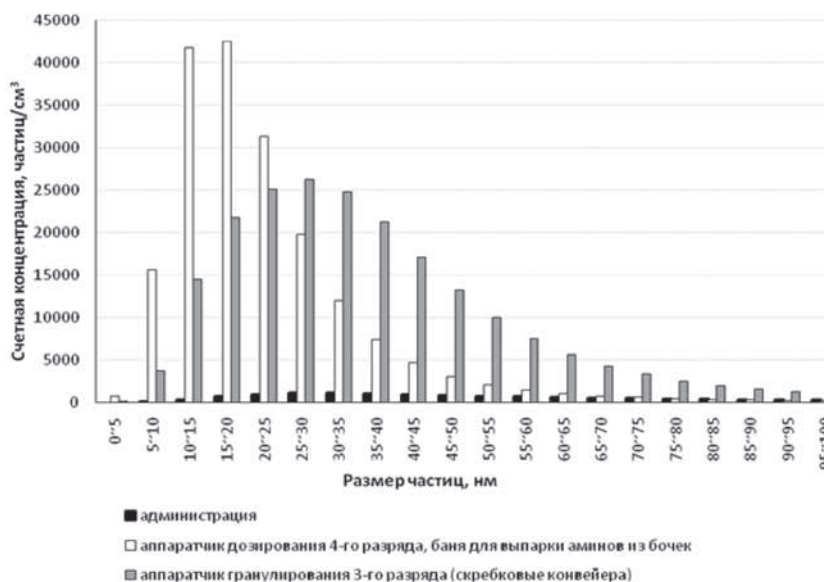
**Рис. 1.** А) Микрофотография взвешенных частиц пыли на рабочем месте машиниста горных выемочных машин. Подготовка – приклеивание на серебряный клей. Увеличение 25 000. Б) Спектр ЭДА области с выделенными размерами

Таблица 1

**Результаты практических исследований воздуха рабочей зоны в нанодиапазоне, предприятие горнодобывающей промышленности**

Профессия, рабочее место	Максимальная счетная концентрация частиц, частиц в см <sup>3</sup>	Диапазон размеров частиц, на который приходится максимум концентрации, нм
Администрация	1 012±202	30-35
Машинист горных выемочных машин, калийная шахта	1 019±204	60-65
Машинист мельниц	13 805±2 761	20-25
Фильтровальщик, ленточные конвейеры перегрузки готового продукта	6 075±1 215	10-15
Центрифужник 3-го разряда, центрифуги	9 698±1 940	10-15
Аппаратчик дозирования 4-го разряда, баня для выпарки аминов из бочек	42 468±8 494	15-20
Аппаратчик гранулирования 4-го разряда (двухвалковая дробилка)	19 440±3 888	35-40
Аппаратчик гранулирования 3-го разряда (скребковые конвейеры)	26 218±5 243	25-30

Исследования воздуха рабочей зоны предприятия горнодобывающей промышленности осуществляли на рабочих местах машиниста горных выемочных машин, машиниста мельниц, фильтровальщика ленточного конвейера, центрифужника, аппаратчика дозирования в цехе с баней для выпарки аминов из бочек, в сушильно-грануляционном отделении (СГО) на рабочих местах аппаратчика гранулирования двухвалковой дробилки, аппаратчика гранулирования скребковых конвейеров. Ведущими производственными факторами, воздействующими на работников и определяющими структуру риска, являются: пыль сильвинита, шум, тяжесть трудового процесса, работа в подземных условиях. Основной из этих факторов – пылевой. Так, на рабочем месте машиниста горных выемочных машин массовая концентрация взвешенных веществ составила в среднем 77,1 мг/м<sup>3</sup>, что по порядку величины больше соответствует выбросу промышленного аэрозоля.



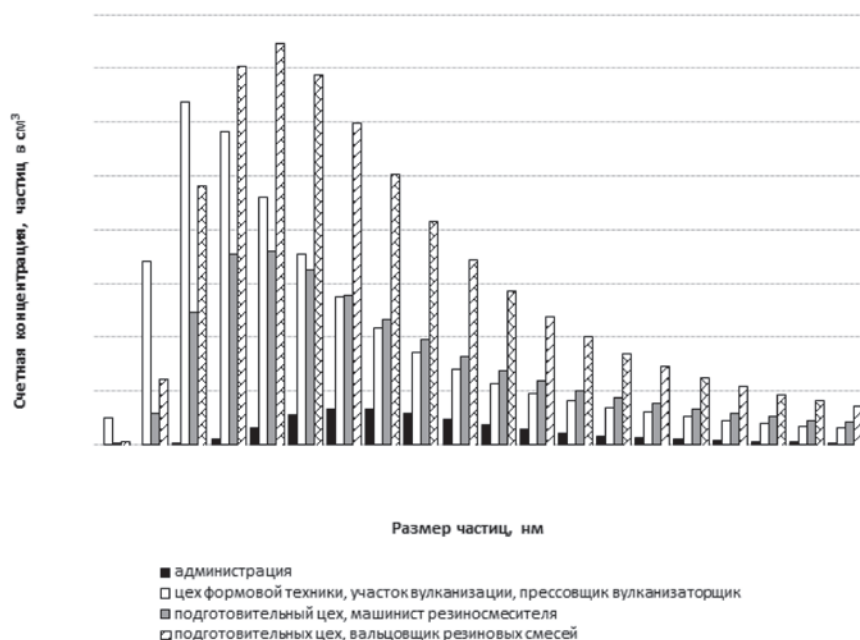
**Рис. 2.** Спектры распределения частиц по размерам и концентрации в воздухе рабочей зоны на предприятии горнодобывающей промышленности в отношении с рабочим местом сравнения (администрация).

Визуализация частиц аэрозоля (рис.1) совместно с данными о максимуме счетной концентрации частиц (табл. 1) позволяет предположить,

Таблица 2

**Результаты практических исследований воздуха рабочей зоны в нанодиапазоне, предприятие резинотехнической промышленности, 2015 год**

Рабочее место, профессия,	Максимальная счетная концентрация частиц, частиц в см <sup>3</sup>	Диапазон размеров частиц, на который приходится максимум концентрации, нм
Администрация	331±66	30-35
Цех формовой техники, участок вулканизации, вальцовщик резиновых смесей	1 327±265	25-30
Цех формовой техники, участок вулканизации, прессовщик вулканизаторщик	3 182±636	10-15
Цех формовой техники, участок шероховки, шероховщик	388±78	40-45
Цех формовой техники, участок шероховки, обрезчик резиновых изделий	3 106±621	10-15
Цех формовой техники, участок шероховки, машинист стрейнера	2 035±407	10-15
Подготовительный цех, машинист резиносмесителя	1 803±361	20-25
Подготовительный цех, вальцовщик резиновых смесей	3 723±745	20-25



**Рис. 3.** Спектры распределения частиц по размерам и концентрации в воздухе рабочей зоны на предприятии резинотехнической промышленности отношении с рабочим местом сравнения.

что в процессе добычи калийной руды образуется сравнительно мало ультратонких частиц. Значения счетной концентрации в максимуме

распределения составляет  $1\ 019 \pm 204$  частиц в см<sup>3</sup> на рабочем месте машиниста горных выемочных машин и лишь незначительно отличается от счетной концентрации на рабочем месте административного работника  $1\ 012 \pm 202$  частиц в см<sup>3</sup>. Вместе с тем, получено различие в размерах частиц с максимальной концентрацией 60-65 нм и 30-35 нм, соответственно. На микрофотографии образца взвешенных веществ присутствуют как кубические кристаллы хлоридов щелочных металлов с размерами граней от 0,5 до 3 мкм (рис. 1), так и отмечено небольшое число частиц наноразмерного диапазона, в основном кристаллических, вытянутой формы палочек или эллипсов, с размером от 60 до 160 нм. С целью идентификации проведен рентгеновский энерго-дисперсионный элементный анализ образцов взвешенных частиц, показавший преобладание

Таблица 3

**Результаты практических исследований воздуха рабочей зоны в нанодиапазоне, предприятие химической промышленности, 2016 год**

Профессия, рабочее место	Счетная концентрация частиц в максимуме распределения, частиц в см <sup>3</sup>	Диапазон размеров частиц, на который приходится максимум распределения, нм
Администрация. Работник ИТР.	10 683±2 137	5-10
Площадка обслуживания печи. Аппаратчик абсорбции.	3 899±780	15-20
Насосная о-ксилола. Аппаратчик подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции.	6 989±1 398	10-15
Газовый холодильник. Аппаратчик окисления.	32 844±6 569	10-15
Площадка обслуживания конденсатора намораживания. Аппаратчик конденсации.	48 544±9 709	0-5
Фасовка фталевого ангидрида. Аппаратчик чешуирования.	14 475±2 895	30-35
Отделение кристаллизации. Аппаратчик производства химических реактивов.	53 832±10 766	40-45
Отделение фумаровой кислоты. Аппаратчик осаждения; аппаратчик кристаллизации.	10 217±2 043	5-10

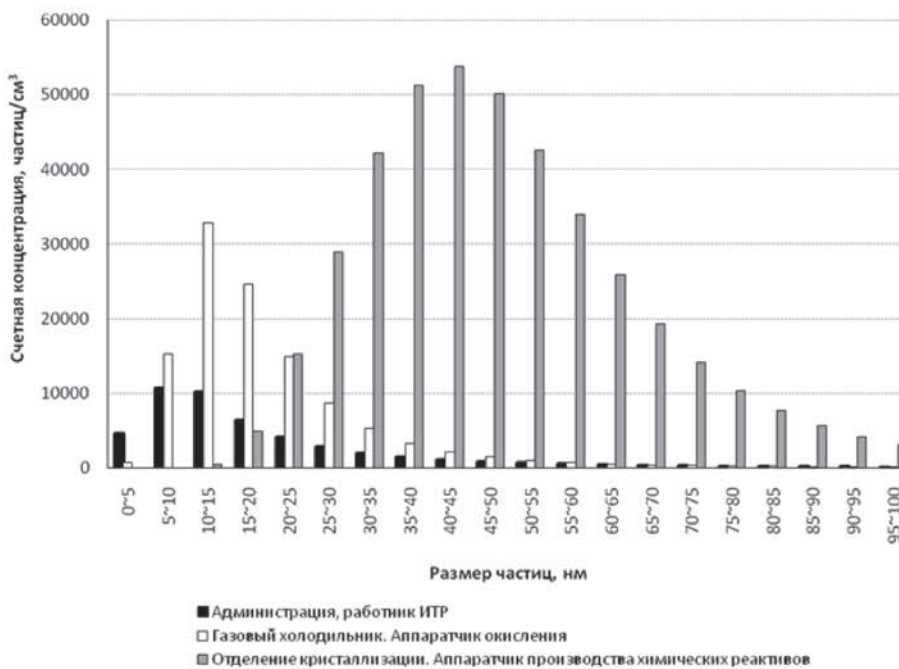
натрия и хлора с примесями магния, кремния, кальция и других элементов.

Другие рабочие места характеризовались повышенным по сравнению с контрольным административным рабочим местом значением счетной концентрации наночастиц (табл.1, рис.2). Превышение максимальной счетной концентрации по отношению к контролю составляло на разных рабочих местах от 6 до 42 раз. Наибольшее значение максимальной счетной концентрации, составляющее 42 468 частиц в см<sup>3</sup>, с размерами частиц в диапазоне 15-20 нм, установлено в воздухе рабочей зоны аппаратчика дозирования в цехе с баней для выпарки аминов из бочек. При этом на указанном рабочем месте было зафиксирована наименьшая из всех рабочих мест концентрация взвешенных веществ, в два раза ниже, чем в административном помещении.

Таким образом, в результате исследований воздуха рабочей зоны горнодобывающего предприятия получены принципиально различные характеристики взвешенных частиц: в подземных условиях труда – сравнительно большое число и массовая концентрация частиц руды с размерами от 0,5 до 3 мкм, счетная концентрация наночастиц не отличается от контроля; над землей:

в процессе флотации – высокая счетная концентрация наночастиц и низкая массовая концентрация взвешенных веществ; в процессе гранулирования – максимальная счетная концентрация наночастиц выше контрольной в 19–26 раз; в процессе перегрузки продукта – максимальная счетная концентрация выше контрольной в 6 раз. Изменение размеров частиц, соответствующих максимумам концентрации, характеризуется небольшим разбросом от размеров частиц в контрольной точке и, возможно, требуется дополнительное микроскопическое исследование для точных выводов о природе и размерах частиц, характеризующих производственные процессы горнодобывающих производств.

На предприятии резинотехнической промышленности исследования воздуха рабочей зоны проводили в подготовительном цехе на рабочих местах машиниста резиносмесителя, вальцовщика резиновых смесей и в цехе формовой техники, в том числе на участке вулканизации – рабочие места вальцовщика резиновых смесей, прессовщика-вулканизаторщика, на участке шероховки – рабочие места машиниста стрейнера, обрезчика резиновых изделий и шероховщика (таб. 2, рис. 3). В качестве сравнения проведено исследова-



**Рис. 4.** Спектры распределения частиц по размерам и концентрации в воздухе рабочей зоны на предприятии химической промышленности в отношении с рабочим местом сравнения.

дование воздуха рабочей зоны на рабочем месте административного сотрудника. Производственными факторами, воздействующими на работников и определяющими структуру риска, являются: химический фактор, производственный шум, световая среда, тяжесть и напряжённость трудового процесса. Среди химических соединений на рабочих местах определялись пары предельных углеводородов  $C_1-C_{10}$ , пары акрилонитрила; пылевой фактор представлен в виде присутствия сажи черной промышленной с содержанием бенз(а)пирена не более 35 мг/кг.

По результатам измерений спектра распределения частиц в диапазоне 5–200 нм, наибольшая максимальная счетная концентрация частиц определена на рабочем месте вальцовщика резиновых смесей (подготовительный цех):  $3\ 723 \pm 745$  частиц в  $см^3$ , максимум распределения соответствовал размеру 20–25 нм. Наименьшая счетная концентрация в максимуме распределения определена на рабочем месте шероховщика (цех формовой техники, участок шероховки), значение составило  $388 \pm 78$  частиц в  $см^3$ , максимум распределения соответствовал размеру 40–45 нм. В основном размеры частиц в максимуме распределения характеризовались величинами от 10 до 30 нм, за исключением описанных выше рабочих мест административного работника и шероховщика, где размеры частиц в максимуме распределения находились в диапазонах 30–45 нм.

Таким образом, воздух рабочей зоны исследованных цехов предприятия резинотехнической

промышленности содержит наночастицы в диапазоне от 5 до 200 нм. Отклонение размеров, соответствующих максимумам распределения, по сравнению с контролем (30–35 нм) составляло от 5 до 20 нм. Аналогично предыдущему предприятию – при концентрации крупной пыли ( $PM_{10} - 0,046$  мг/м<sup>3</sup>) в процессе шероховки счетная концентрация в максимуме распределения в малой степени отличается от контроля, размер частиц составил более 35 нм. По сравнению с контрольным рабочим местом достоверное превышение счетной концентрации частиц на рабочих местах варьировало от 4 до 11,2 раз.

На предприятии химической промышленности воздух рабочей зоны исследовали в отделениях получения

фталевого ангидрида и фумаровой кислоты. Обследованы рабочие места аппаратчика абсорбции, аппаратчика подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции, аппаратчика окисления, аппаратчика конденсации, аппаратчика чешуирования, аппаратчика производства химических реактивов, аппаратчика осаждения; аппаратчика кристаллизации (табл. 3, рис. 4).

В качестве сравнения проведено исследование воздуха рабочей зоны на рабочем месте инженерно-технического работника (ИТР). Производственными факторами, воздействующими на работников и определяющими структуру риска, наряду с химическими факторами и производственным шумом являются взвешенные вещества.

Химическое производство характеризовалось более высоким уровнем счетной концентрации частиц в максимуме распределения на рабочем месте сравнения 10 683 частиц в  $см^3$ . При этом на трех из семи рабочих мест на производстве получены более низкие счетные концентрации, что согласуется с высокой влажностью на рабочих местах аппаратчика абсорбции, аппаратчика осаждения, аппаратчика подготовки сырья и отпуска полуфабрикатов и продукции.

Повышенные по сравнению с контролем значения счетной концентрации наночастиц получены на рабочем месте аппаратчика окисления 32 844 частиц в  $см^3$ , в 3 раза, аппаратчика конденсации 48 544 частиц в  $см^3$ , в 4,5 раза, аппаратчика производства химических реактивов 53 583 частиц в  $см^3$ , в 5 раз. Размер частиц, соответствующий

щий максимуму распределения, выше контроля на рабочих местах аппаратчика чешуирования и аппаратчика производства химических реактивов.

В результате выполненных исследований следует отметить, что воздух рабочей зоны аппаратчика производства химических реактивов характеризовался повышением значений как счетной концентрации частиц, так и размера частиц. На рабочем месте аппаратчика конденсации преобладают частицы размера 0-5 нм, что возможно вследствие работы холодильного оборудования.

**Закключение.** Таким образом, выполненные исследования могут быть использованы при оценке условий труда и профессионального риска при производственных процессах на производствах наноматериалов, а также производственных процессов с образованием наночастиц. Кроме того, представленные исследования позволяют ставить вопрос о проведении контроля содержания частиц нанодиапазона в воздухе рабочей зоны и разработке нормативов предельно допустимых концентраций для оценки риска здоровью рабочих, профилактике и лечению профессиональных заболеваний.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онищенко Г.Г. Организация надзора за оборотом наноматериалов, представляющих потенциальную опасность для здоровья человека. Гигиена и санитария. 2011; 2: 4-9.
2. Уланова Т.С., Злобина А.В., Шенурова Д.А. Результаты оценки показателей, характеризующих наночастицы в воздухе рабочей зоны титанового производства. Медицина труда и промышленная экология. 2013; 11: 37-41.
3. Уланова Т.С., Антипова М.В.,

- Забирова М.И., Волкова М.В. Определение частиц нанодиапазона в воздухе рабочей зоны металлургического производства. Анализ риска здоровью. 2015; 1: 77-80.
4. Уланова Т.С., Гилева О.В., Волкова М.В. Определение частиц микро- и нанодиапазона в воздухе рабочей зоны на предприятиях горнодобывающей промышленности. Анализ риска здоровью. 2015; 4: 44-48.
5. МУК 4.1.2468-09. Измерение

- массовых концентраций пыли в воздухе рабочей зоны предприятий горнорудной и нерудной промышленности. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.
6. ГОСТ Р 54597-2011/ISO/TR 27628:2007. Воздух рабочей зоны. Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании. М.: Стандартинформ, 2012.

7. ГОСТ Р 8.755-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав газовых сред. Определение размеров наночастиц методом диффузионной спектрометрии. М.: Стандартинформ, 2012.
8. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2013.

## REFERENCES:

1. Onishchenko G.G. Organization of supervision over the turnover of nanomaterials posing potential danger for the health of humans. Gigena i sanitarija, 2011; 2: 4-9 (in Russian).
2. Ulanova T.S., Zlobina A.V., Shekurova D.A. Results obtained in evaluation of parameters characterizing nano-particles in air of titanium production workplace. Medicina truda i promyshlennaja ekologija. 2013; 11: 37-41 (in Russian).
3. T.S. Ulanova, M.V. Antipova, M.I.

- Zabirova, M.V. Volkova Determination of nanoscale particles in the air of working zone at the metallurgical production. Analiz riska zdorov'ju. 2015; 1: 77-80 (in Russian).
4. Ulanova T.S., Gileva O.V., Volkova M.V. Determination of micro and nanoparticles in the workplace area at the enterprises of mining industry. Analiz riska zdorov'ju. 2015; 4: 44-48 (in Russian).
5. Methodical guidelines 4.1.2468-09. Measurement of the mass concentrations

- of dust in the air of the working zone of the mining companies and non-metal industry. M.: Federal Center of Hygiene and Epidemiology, 2009 (in Russian).
6. State Standard 54597-2011/ISO/TR 27628:2007. Workplace atmosphere - Ultrafine, nanoparticles and nano-structured aerosols - Inhalation exposure characterization and assessment. Moscow: Standartinform Publ., 2012 (in Russian).
7. State Standard 8.755-2011. State system for ensuring the uniformity of

- measurements. Dispersion content of gas atmospheres. Determination of nanoparticle size by diffusion spectral analysis. Moscow: Standartinform Publ., 2012 (in Russian).
8. State Standard 8.736-2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. Moscow: Standartinform Publ., 2013 (in Russian).

N.V. Zaitseva<sup>1</sup>, T.S. Ulanova<sup>1,2</sup>, A.V. Zlobina<sup>1</sup>, M.V. Volkova<sup>1,2</sup>, M.I. Gileva<sup>1</sup>

## INVESTIGATIONS INTO NANOSCALE PARTICLES AS PART OF INDUSTRIAL AEROSOLS AND PARTICULATE MATTER IN THE AIR OF WORKING AREA

<sup>1</sup>Federal Scientific Center for Medical and Preventive Health Risk Management Technologies” of the Federal Service for Surveillance of Consumer Rights Protection and Human Welfare, 614045, Perm, Russian Federation

<sup>2</sup>Perm National Research Polytechnic University, 614900, Perm, Russian Federation

Results of practical researches in the working area of mining, rubber and chemical industries in respect to the nanoscale particles content are reported. For reference, the air of the workplace of management and white-collar employees not involved in the production process was investigated. Research results are shown in the form of nanoparticles number concentration using peak particle distribution in cm<sup>3</sup> and nanosize particles range, which accounts for the peak distribution, nm. For each kind of production jobs with the highest possible characteristics in respect to the workplace to be compared to were set. Investigations reported can be used in assessing working conditions and occupational risks of exposure to nanomaterials in production processes as well as in manufacturing processes to fo..... by nanoparticles formation.

**Keywords:** nanoparticles, airborne substances, occupational air, diffusion aerosol spectrometer, nanoscale range, ultrafine particles.

Материал поступил в редакцию 18.11.2016 г.