

На правах рукописи



Вахнюк Игорь Анатольевич

**ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА, РАСПОЛОЖЕННОГО В ГОРОДСКОЙ
СРЕДЕ**

1.5.15 – Экология (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Владивосток - 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Дальневосточный федеральный университет».

Научный
руководитель

Кирилл Сергеевич Голохваст

чл.-корр. РАО, профессор РАН, доктор биологических наук, директор ФГБНУ Сибирский федеральный научный центр агробιοтехнологии РАН

Официальные
оппоненты

Катин Виктор Дмитриевич

доктор технических наук, профессор кафедры «Техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (г. Хабаровск)

Новиков Михаил Николаевич

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биомоделирования и трансляционной медицины, ФГБНУ «Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований» (г. Ангарск)

Ведущая
организация

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится «26» января 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.296.06, созданного на базе ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», по адресу: 690922, г. Владивосток, о. Русский, пос. Аякс, 10, кампус ДВФУ, корпус В, 7-й уровень, зал «Сопка».

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ДВФУ (г. Владивосток, о. Русский, кампус ДВФУ, корпус А, 10-й этаж), а также на сайте ДВФУ: <https://www.dvfu.ru/science/dissertation-tips/analytical-platform-ofdissertations/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.б.н.



Кириченко Константин Юрьевич

Актуальность темы исследования

Гальванические производства в настоящее время вовлечены в большинство современных производств: авиастроение, машиностроение, приборостроение, производство электроники и др.

Несмотря на современные тенденции по ужесточению природоохранного законодательства, направленные на переход производства к экологически чистым технологиям, в области обработки металлических деталей сохраняется высокая степень задействованности электрохимических процессов для нанесения защитных покрытий. По данным прогноза финансово-аналитического агентства «Research and Markets» глобальный рынок электрохимического производства в мире вырастет к 2027 г. до 15,9 млрд долларов.

Гальваническое производство включено в перечень объектов I категории по уровню негативного воздействия на окружающую среду (Винокуров, 2020) и нормируется на основе наилучших доступных технологических разработок. В России технические и технологические показатели экологической эффективности для гальванического производства регулируются недостаточно и без применения новых методов оценки свойств наноразмерных объектов.

Электрохимические процессы по нанесению защитных покрытий современного гальванического производства задействованы в различных отраслях промышленности, в том числе предприятиях оборонного сектора и космонавтики. Все виды работы с химически активными растворами и тяжелыми металлами гальванического производства относят к категории опасных производств. По данным Росстата ежегодно фиксируется рост удельного веса работников, занятых на работах с вредными или опасными условиями труда (Винокуров, 2020; Трушкова, 2016; Omelchenko, 2017).

Постоянное воздействие негативных факторов гальванического производства приводит к возникновению профессиональных заболеваний, в основном заболеваний органов дыхания и верхних дыхательных путей, системы кровообращения, опорно-двигательной системы при стаже работы от 10 до 15 лет.

Традиционно значительное внимание при изучении экологического вреда от гальванических производств уделяют сточным вод и гальваническим шламам (Makisha, 2017; Мавлетов, 2017; Дьяченко, 2009).

Изучению загрязнения воздуха рабочей зоны, в том числе и нано- и микроразмерных атмосферных взвесей в цехах и на прилегающей территории практически не придается значение, при этом известно, что экологическая опасность таких аэрозолей не ниже, чем от выбросов реагентов в сточные воды (Golokhvast K.S., 2014). Учитывая нарастающий пресс антропогенного воздействия и негативную тенденцию ухудшения экологического состояния атмосферного воздуха, в крупных промышленных центрах необходимы практические шаги для своевременного решения проблем загрязнения окружающей городской среды (атмосферы, гидросферы, педосферы), в том числе и частицами гальванического происхождения. Несвоевременная оценка значимости и опасности нано- и микроразмерного загрязнения может снизить социально-экономические показатели и уровень здравоохранения населения (Drozd et al., 2016; Раков, 2014; Чомаева, 2015).

В данной работе исследуется методология комплексной экологической оценки влияния техногенных частиц гальванического производства на состояние воздушной среды внутри цеха гальванического производства и городскую воздушную среду вокруг производства. Кроме того, была проведена оценка влияния основных технологических процессов на состав и свойства аэрозолей как в цехах, так и за пределами производств, проведена оценка токсикологических свойств таких аэрозолей.

Цель исследования – комплексная экологическая оценка загрязнения воздушной среды города от расположенного в нем гальванического производства.

Для решения поставленной цели нами были сформулированы следующие **задачи**:

1. Определить, гранулометрические и морфологические характеристики и химический состав гальванического аэрозоля.
2. Выявить характер влияния гальванического производства на воздушную среду города и самого предприятия.
3. Установить степень экологической опасности гальванического аэрозоля в зависимости от типа электрохимического процесса.
4. Смоделировать распределение и концентрации гальванического аэрозоля в окружающей среде города и производства с целью определения возможности перемещения частиц за пределы санитарно-защитной зоны предприятия и оценки рисков.

Научная новизна. Впервые в мире изучены основные количественные и качественные характеристики частиц твердой фазы гальванического аэрозоля основных 15 технологических процессов: хромирование, никелирование, химическое никелирование, кадмирование, серебрение, осветление, травление и обезжиривание алюминия, серноокисное анодирование, химическое и электрическое обезжиривание, холодная промывка, снятие травильного шлама, травление цветных металлов.

Изучены химический и гранулометрический составы гальванического аэрозоля в зависимости от технологического процесса.

Впервые показано распределение частиц самой опасной фракции частиц (размерностью менее 10 мкм) гальванического аэрозоля в воздухе цеха и городской среде.

В эксперименте на микроводорослях *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* показано, что наиболее токсичные частицы гальванического аэрозоля образуются при протекании электрохимического процесса по осветлению алюминия.

Показано, что гальванический аэрозоль (ГА), который возникает в процессе химического обезжиривания, цинкования и никелирования деталей, демонстрирует хроническую токсикологическую опасность для микроводорослей *H. akashiwo* и *P. Purpureum*, что подтверждает риск негативного воздействия на человека и окружающую среду.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Результаты нашего исследования позволили получить новые теоретические данные о составе, физико-химических и экотоксикологических характеристиках частиц гальванического аэрозоля, а также о фильтрационных свойствах современных средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) по отношению к этим частицам. Это позволило создать научную базу для оптимизации и дополнения существующих нормативных документов в области регулирования вредного воздействия частиц гальванического аэрозоля и средств индивидуальной защиты гальваников. На основе запатентованных методик и технологий внедряется система экологического мониторинга воздуха рабочей зоны на действующих предприятиях (ПАО «Дальприбор» (Владивосток) и АО «Изумруд» (Владивосток)). Данные проведенного исследования используются в качестве рекомендаций в научных исследованиях в научно-исследовательских, учебных и производственных учреждениях.

Методология и методы диссертационного исследования. Пробы гальванического аэрозоля отбирались в производственных условиях и были исследованы на современном лабораторном оборудовании. В ходе работы были использованы современные методы физико-химических и экологических исследований. Морфологию частиц изучили с помощью сканирующей электронной микроскопии. Описанный в диссертации вид микроводорослей, использованный в качестве объекта для изучения токсичности твердых частиц гальванического аэрозоля на клетки, культивировался автором в лабораторных условиях. Экспериментально была определена концентрация наиболее опасной фракции взвешенных частиц (PM₁₀) гальванического аэрозоля в воздухе рабочей зоны и на основе гранулометрических данных построена 3D-модель облака гальванического аэрозоля в рабочей зоне гальваника. Частицы гальванического аэрозоля были дополнительно исследованы с применением электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Комбинирование различных экспериментальных методов при проведении диссертационного исследования позволили более полно описать воздействие частиц гальванического аэрозоля на организмы и характер их распространения в пространстве.

Положения, выносимые на защиту

1. Твердая часть гальванического аэрозоля является загрязнителем воздуха рабочей зоны цеха и городской среды нано- и микроразмерными частицами металлов и их оксидов.
2. Нано- и микрочастицы гальванического аэрозоля являются токсичными по отношению к живым организмам в зависимости от типа электрохимического процесса.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов исследования обеспечивает использование современных методов, многократная повторность экспериментов, выполненных с использованием новейшего аналитического оборудования и методов статистики и специализированного программного обеспечения Statistica 10.0.

Личный вклад автора. Автор отобрал пробы частиц гальванического аэрозоля в городской среде города Владивостока и в реальных производственных условиях; провел эксперименты для определения характера распространения облака гальванического аэрозоля в пространстве

рабочей зоны гальваника; изучил образцы с помощью физико-химических методов анализа; исследовал тест-объекты (микроводоросли), выбранные для изучения воздействия частиц гальванического аэрозоля на клетки; выполнил микроскопические исследования и фотографирование объектов; проанализировал и интерпретировал полученные данные. Принимал непосредственное участие в разработке методик, программ расчетов, подготовке всех опубликованных по материалам диссертации статей, полезных моделей и тезисов докладов.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента для молодых кандидатов наук МК-2461.2019.5.

Апробация результатов. Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на следующих конференциях: Международная научная конференция «Актуальные вопросы развития образования и науки в АТР», (Владивосток, остров Русский, 6–9 октября 2018 г.), XXIV Международная научно-практическая конференция «Инновация — 2019» (Ташкент, 25–26 октября 2019 г.), Международная мультидисциплинарная конференция по промышленному инжинирингу и современным технологиям «FarEastCon» (Владивосток, остров Русский, 6–9 октября 2020 г.

Публикации и патенты. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, включая коллективную монографию «Твердые нано- и микрочастицы гальванического аэрозоля»; 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК; 2 статьи в зарубежных журналах (индексируются в Web of Science и Scopus; идентификатор автора в Scopus 57216458677), 3 материала конференций.

Зарегистрировано свидетельство РФ о государственной регистрации базы данных № 2021622472 от 13.12.2021 г. и получен патент РФ на полезную модель «Устройство для мониторинга загрязнения наружной воздушной среды твердыми частицами» № 210148 от 30.03.2022 г.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация изложена на 104 страницах, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и списка условных сокращений, включает 25 рисунков и 15 таблиц. В главах 1–2 представлены литературный обзор и материалы и методы, в главах 3–4 — результаты исследований автора и их обсуждение. Список литературы включает 146 публикаций, из них 88 иностранных источников.

Благодарности. Выражаю благодарность моему научному руководителю чл.-кор. РАО, профессору РАН, д.б.н. К.С. Голохвасту, а также к.б.н. К.Ю. Кириченко, к.б.н. К.С. Пикуле, к.х.н. А.М. Захаренко, к.г.н. А.С. Холодову, к.г.-м.н. А.А. Карабцову, к.б.н. Т.Ю. Орловой, к.б.н. Ж.В. Маркиной за содействие в проведение диссертационного исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи, отражены научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность результатов исследований, их достоверность, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе изучены исторические аспекты развития отрасли гальванических производств. Проанализирована степень воздействия техногенных частиц на человека и окружающую среду. Показано, что первые работы, которые затрагивали вопросы токсичного влияния именно гальванического производства на людей, стали появляться еще в 60–80-х гг. XX века (Parant, 1975; Royle, 1975; Franchini, 1977; Guillemain, 1978). Более 20 лет назад вышел труд С.С. Виноградова «Экологически безопасное гальваническое производство», обобщивший основы понимания влияния гальванического производства на окружающую среду.

Изучены современные работы по данной тематике использующие более совершенные и комплексные методики изучения, а также аналитические инструменты (Михайлов Б.Н., 2013; Михайлов Б.Н., 2015; Ога Р.Н., 2014; Gurjanov A.V., 2020; Reese A., 2020; Souza Barreto L.S., 2020). Показано, что большинство работ в области экологии гальванического производства касаются гальванических сточных вод (Перельгин Ю.П., 2017; Перельгин Ю.П., 2018; Лойко А.В., 2018) или гальванического шлама (Наумов В.И., 2009; Абдрахимов В.З., 2017; Белкин А.А., 2018; Kolosova A., 2021). Как следует из нашего обзора литературы, гальванический аэрозоль, в отличие от сточных вод и шлама, менее всего изучен как явление, и мало изучено его влияние на окружающую среду и человека.

Приведены данные об обнаружении частиц гальванического аэрозоля в городской среде на расстоянии более 500 м от цехов. Наночастицы гальванического аэрозоля, были обнаружены в зоне жилой застройки и имели характерные морфометрические характеристики, которые

свидетельствуют о потенциальной экологической опасности (Shvedova, Golokhvast, 2014).

Изучен вопрос о возможности альтернативного подхода и внедрения роботизированных механизмов, несмотря на максимальную экономическую затратность данного пути.

Во второй главе приведен анализ методов и подходов, используемых в ходе исследования, описаны методики отбора проб, пробоподготовки и методы инструментального анализа проб. Приведена методика измерения количественного состава взвешенных частиц, измерения гранулометрического состава взвешенных частиц, измерения массовой концентрации взвешенных частиц, методики анализа формы и химического состава частиц.

Описана методика изучения распространения гальванического аэрозоля в городской воздушной среде и оборудование, использованное для мониторинга. Описана методика оценки токсичности гальванического аэрозоля, в том числе условия культивирования микроводорослей и метод испытаний на токсичность, которые поддерживались в соответствии с международным Руководством OECD по испытанию химических веществ, испытание (№ 201 OECD. Test № 201). Изменения клеток тест-объектов после воздействия техногенных частиц оценивали с помощью специфических флуоресцентных красителей. Ингибирование скорости роста микроводорослей определяли путем окрашивания йодидом пропидия (PI) в соответствии со стандартным протоколом биотеста (Ostrander G.K., 2005). Мембранный потенциал клеток микроводорослей оценивали с помощью липофильного, положительно заряженного флуоресцентного красителя (DiOC₆) (Grégori G., 2003).

В третьей главе приводится анализ проб твердых частиц гальванического аэрозоля, отобранных в производственных условиях действующих промышленных предприятий Приморского края. Обсуждается строение техногенных частиц, выделяются их морфометрические типы, приводятся результаты их химического анализа, которые были определены с помощью лазерной гранулометрии и электронно-зондовой микроскопии.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о многократном преобладании частиц мельчайшей фракции по сравнению с частицами фракций 1–10 мкм (рисунок 1).

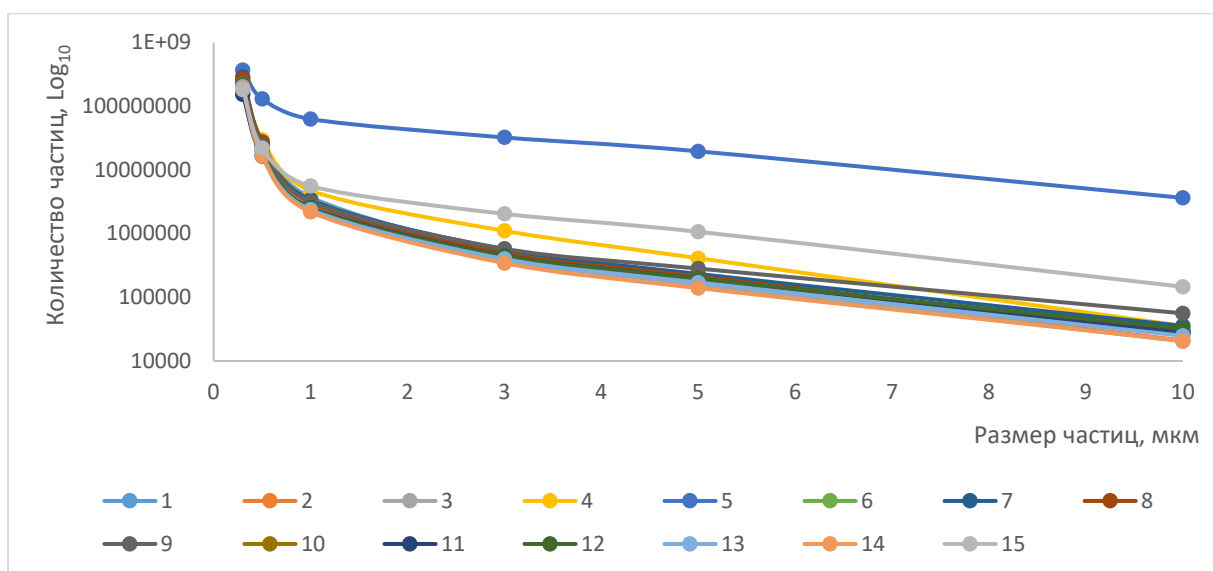


Рисунок 1 – Количество частиц для 15 электрохимических процессов

При этом, хотя массовая доля мельчайшей фракции небольшая, эти частицы легко преодолевают все барьеры и попадают в организм. Мельчайшие частицы тяжелых металлов промышленных аэрозолей способны проникать глубоко в органы дыхания человека и далее распространяться по организму, являясь причиной развития хронических заболеваний и общего снижения работоспособности персонала. Количество частиц фракции менее 0,3 мкм более чем в 10 000 раз превышает количество частиц фракции PM₁₀. Максимальное количество частиц фракций 0,3 мкм и 0,5 мкм зафиксировано вблизи ванны по химическому обезжириванию деталей из цветных металлов. Это стационарная ванна с температурой обработки 70-90°С для электрохимической обработки металлических деталей из цветных металлов с системами вентиляции и нагрева от источника постоянного тока.

Результаты измерения концентрации взвешенных техногенных частиц нано- и микрофракции в воздухе рабочей зоны гальванических цехов показали недостаточную эффективность местной вытяжной вентиляции бортовых отсосов, которыми оборудованы технологические ванны для улавливания кислотно-щелочных испарений. Тем самым подтвержден факт свободного распространения взвешенных техногенных частиц мельчайшей фракции в воздухе рабочей зоны гальванического цеха и на прилегающую санитарно-защитную зону предприятий, подвергающего опасности здоровье рабочих.

Данные измерения гранулометрического состава взвешенных частиц методом предварительного осаждения свидетельствуют о том, что в гальваническом производстве встречаются два варианта взвеси. Показания гранулометрического анализа значительно различаются между собой для разных проб. На рисунках 2 и 3 представлены типичные графики распределения частиц по результатам гранулометрического анализа: во-первых, с преобладанием частиц фракции менее 10 мкм (Рисунок 2) и, во-вторых, с преобладанием частиц размерностью свыше 700 мкм (Рисунок 3).

Данные гранулометрического анализа демонстрируют количественное преобладание крупных частиц. Выявленное несоответствие результатов данными с ручного лазерного счетчика частиц связано, как с различиями отбора проб, так и с поведением частиц в воздушной среде.

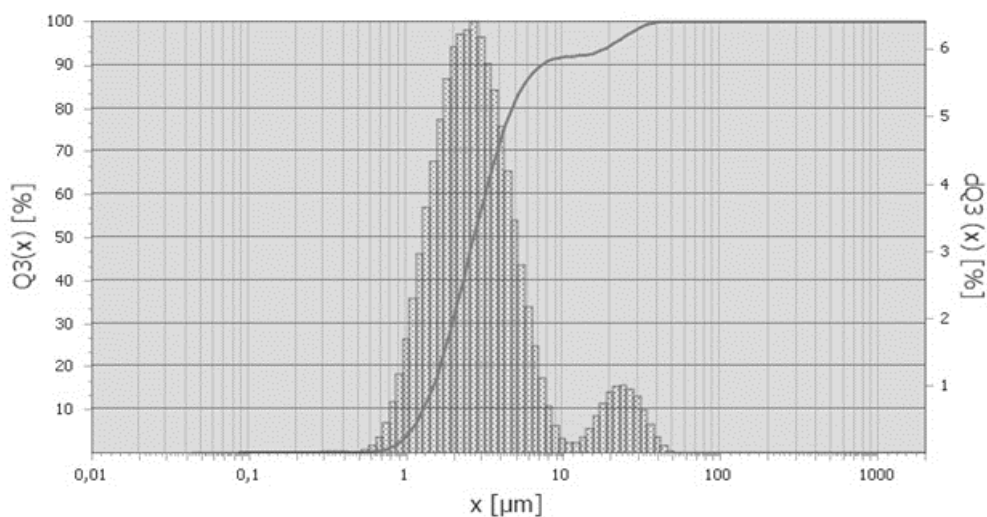


Рисунок 2 - Гранулометрический состав пробы № 4 (обезжиривание алюминия)

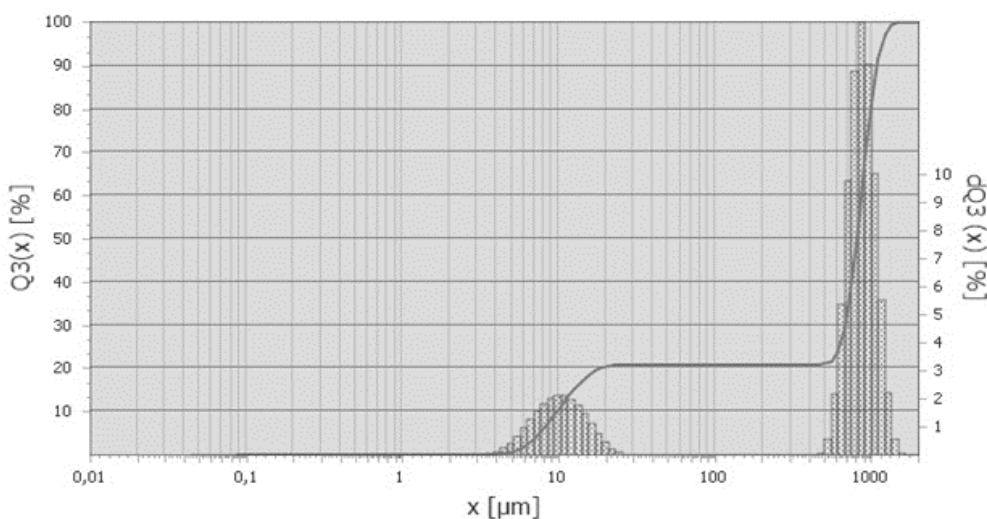


Рисунок 3 - Гранулометрический состав пробы № 12 (цинкование)

При отборе проб непосредственно над гальваническими ваннами чаще фиксируются $PM_{0,3}$. Во время рабочей смены первичные частицы размерностью менее 0,3 мкм, образовавшиеся над стационарными ваннами, оказываются во взвешенном состоянии и, слипаясь, соединяются в крупные агрегаты и кластеры, которые при достижении габаритов свыше 700 мкм оседают.

Было проведено 3D-моделирование облака гальванического аэрозоля в пространстве цеха. Для построения 3D-модели и визуализации распространения облака частиц был выбран процесс по химическому обезжириванию металлических деталей (Рисунок 4), так как данный процесс демонстрирует максимальное содержание частиц каждой фракции. 3D-модели процесса распространения частиц для других электрохимических процессов имеют не такой ярко выраженный характер. Количественное содержание взвешенных частиц для процесса химического обезжиривания металлических деталей в десятки раз превышает аналогичные показатели для других 14 электрохимических процессов. Визуальное моделирование распространения облака гальванического аэрозоля выполнено на основе количественного содержания взвешенных нано- и микрочастиц при различной удаленности от гальванических ванн. Выбор данных электрохимических процессов для визуализации обусловлен максимальным содержанием мельчайших взвешенных частиц по сравнению с другими рассматриваемыми процессами.

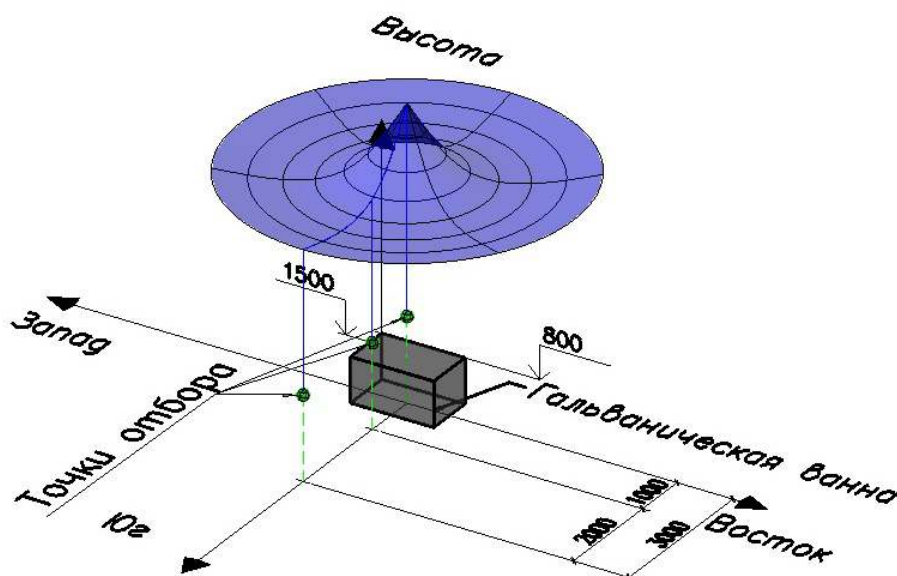


Рисунок 4 - Облако распространения частиц фракции $PM_{0,3}$ для процесса по химическому обезжириванию металлических деталей

Выявлено абсолютное преобладание мельчайших частиц, которые представляют максимальную угрозу для здоровья человека, фракции $PM_{0.3}$. Для электрохимического процесса по химическому обезжириванию деталей, который генерирует максимальное количество взвешенных частиц, данные о характере распространения облака аэрозолей демонстрируют распространение нано- и микрочастиц внутри гальванического цеха и недостаточную эффективность местных отсосов. Следует отметить, что переоснащение современным вентиляционным оборудованием с большей производительностью увеличит выбросы мельчайших частиц в атмосферу городской среды, что усугубит экологическую обстановку. Поэтому внедрение современного вентиляционного оборудования должно включать фильтрационную составляющую для улавливания техногенных частиц.

Кроме того, в третьей главе был проведен анализ твердых частиц, с помощью сканирующего электронного микроскопа (рисунок 5). Выявлено формирование крупных агрегатов и скоплений первичными частицами промышленных аэрозолей, что является подтверждением роста геометрических параметров частиц, которые были установлены в результате количественного анализа первичных частиц лазерным счетчиком и гранулометрического анализа осевших частиц, отобранных по истечении длительности рабочей смены.

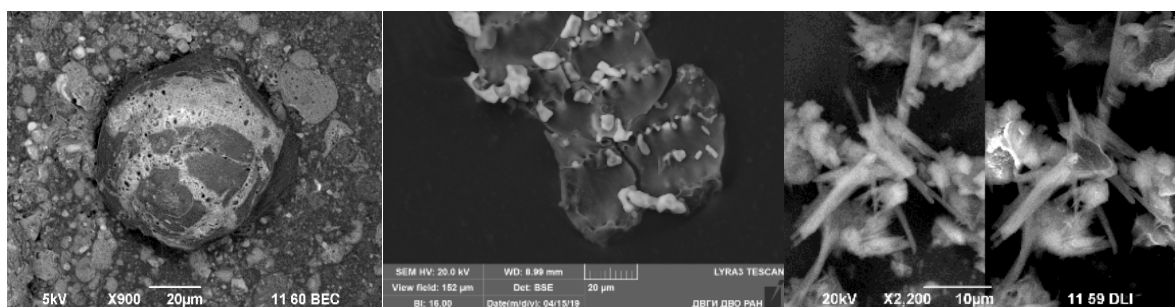


Рисунок 5 - Микрофотографии строения частиц, выполненные под сканирующим электронным микроскопом для процесса Серноокисное анодирование.

Определение химического состава проводили ренгенфлуоресцентным методом используя четырехканальный микроанализатор JXA 8100 (производство компании Jeol). Было показано абсолютное преобладание оксидов цветных металлов, процентное содержание которых варьировалось и в зависимости от типа гальванической ванны. Зафиксировано содержание особо опасных веществ I класса опасности: Zn, Pb, Cd и II класса опасности: Cu, Cr, Ni, Co и Mo в каждой отобранной пробе.

Наиболее высокий уровень содержания элементов тяжелых металлов, классифицируемых в Российской Федерации как чрезвычайно опасные для окружающей среды (приказ №536 Министерства природных ресурсов от 04.12.2014) выявлен у гальванических ванн с процессами: электрического обезжиривания, снятия травильного шлама и химического никелирования деталей.

С целью определения уровня воздействия гальванического производства на жилые территории городской среды, измерения проводились при помощи сети автоматических метеостанций, развернутой в 3 точках г. Владивосток на территории завода ПАО «Дальприбор» с гальваническим производством, схема расположения станций приведена на рисунке 6.

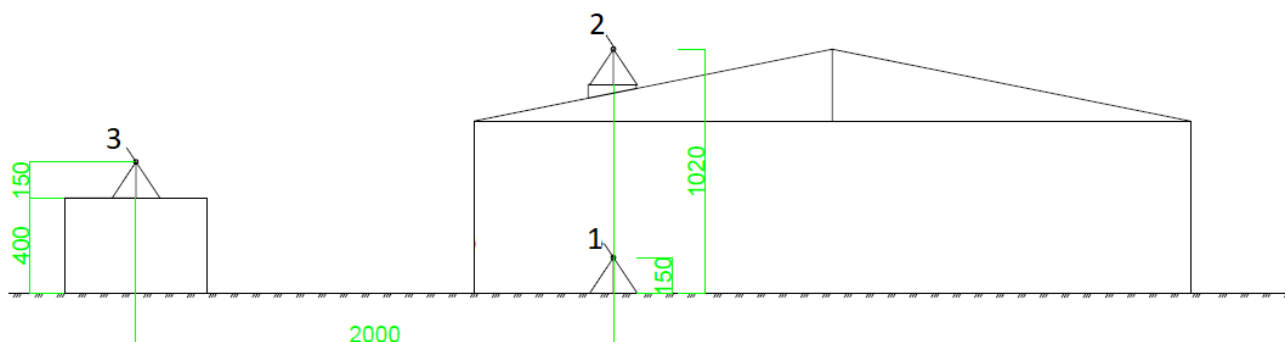


Рисунок 6 - Схема расположения станций замера (1–3) концентраций частиц до 10 мкм на площадке расположения цеха гальванических покрытий.

Наблюдения за концентрациями гальванических аэрозольных частиц, которые измерялись синхронно с метеорологическими параметрами, обработаны следующим образом: скорости ветра на автоматической метеостанции за период наблюдений разбиты на интервалы скоростей.

Были выявлены распределения по направлениям ветра средних и максимальных разовых (осредненных за 10 мин) концентраций, измеренных на станции 3, расположенной на удалении 20 м от гальванического цеха (рисунок 7). Видно, что наибольшие концентрации наблюдаются при юго-восточном ветре, когда воздушные потоки приносят загрязненный воздух с территории предприятия ПАО «Дальприбор». Данные наблюдений в течение месяца позволили проанализировать среднесуточные концентрации, являющиеся более устойчивыми характеристиками загрязнения атмосферного воздуха как внутри, так и снаружи гальванического цеха. Среднесуточные концентрации внутри цеха с большой долей вероятности

характеризуют суточную производительность технологического оборудования именно гальванического цеха. Концентрация снаружи цеха создается всеми источниками выбросов техногенных частиц, в зону влияния которых попадает точка проведения замеров.

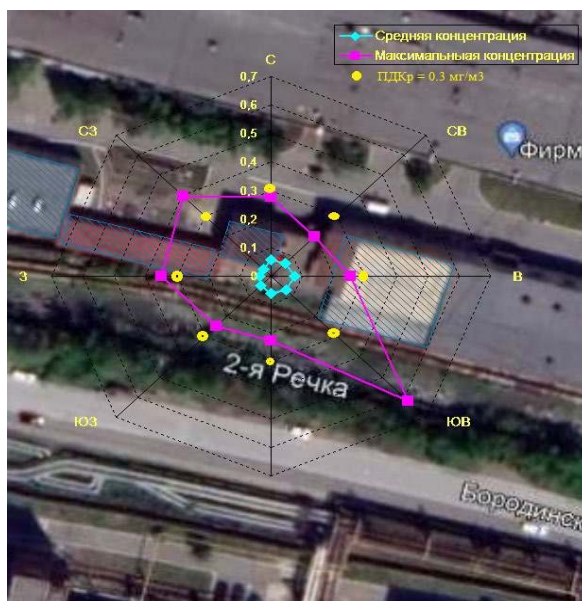


Рисунок 7 - Распределение («роза») средних и максимальных разовых концентраций частиц ($\text{мг}/\text{м}^3$) в зависимости от направления ветра на станции 3 на расстоянии 20 м от цеха

Полученные данные позволили провести оценку распространения в атмосфере гальванических аэрозольных частиц размерностью до 10 мкм снаружи гальванического цеха с учетом влияния ветровых теней от корпусов промышленных зданий и ближайшей высотной жилой застройки (рисунок 8).

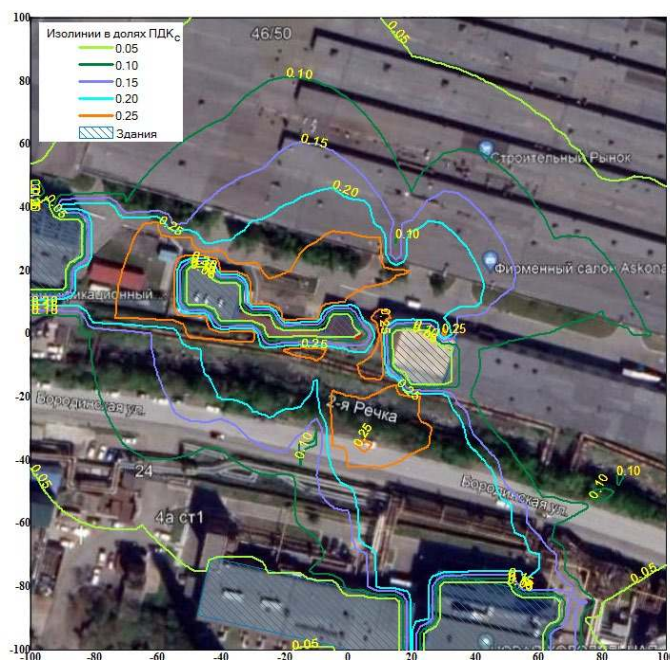


Рисунок 8 - Изолинии среднесуточных приземных концентраций частиц PM₁₀ в окрестности цеха в долях ПДКр. Расчет проведен при максимальном среднесуточном выбросе

В четвертой главе были проведены токсикологические эксперименты, по оценке влияния частиц гальванических аэрозолей. Эксперименты были проведены на микроводорослях *Porphyridium purpureum*, *Heterosigma akashiwo* и диатомовой водоросли *Chaetoceros muelleri*; описание токсикологических характеристик нано- и микрочастиц взвесей, сформированных электрохимическими процессами гальванического производства; ранжирование электрохимических процессов по опасности токсикологического воздействия. Микроводоросли удобный модельный организм, позволяющий получить быстрый результат, коррелирующий с данными токсичности с другими моделями.

Наиболее интенсивное замедление скорости роста и гибель обоих видов микроводорослей вызвал образец, полученный при процессе осветления алюминия (первые на графики, коричневые столбики). Данный образец, при добавлении к клеткам микроводорослей в соотношении 50%, вызвал гибель всех клеток охрофитовой водоросли *Heterosigma akashiwo* (Гетеросигма акашиво) и около 80% клеток красной водоросли *Porphyridium purpureum* негативный эффект незначительно увеличивался с течением времени в промежутке между 24 и 72 часами экспозиции. Наименее токсичным для водоросли *Heterosigma akashiwo* оказался образец, полученный для процесса обезжиривания (фиолетовые столбцы). Негативный эффект данного образца на скорость роста охрофитовой водоросли не был зарегистрирован ни после 24 часов, ни после 72 часов от начала эксперимента (рисунок 9). Более того, отмечена стимуляция скорости роста клеток микроводоросли *Heterosigma akashiwo* при концентрациях данного образца 25 и 50%, что наиболее выражено можно увидеть после 72 часов экспозиции. Образцы, полученные в цехах цинкования и никелирования, имели схожий эффект на микроводоросль *Heterosigma akashiwo*. При этом следует отметить, что максимальное ингибирование скорости клеток микроводоросли зарегистрировано после 24 часов воздействия (на 60% в сравнении с контролем), а при измерении на 72 часа клетки микроводоросли, вероятно, адаптировались к воздействию токсинов и негативный эффект был минимальным. В целом показана высокая

токсикологическая опасность при хроническом воздействии на организм частиц, сформированных при следующих электрохимических процессах: по химическому обезжириванию, цинкованию, никелированию деталей.

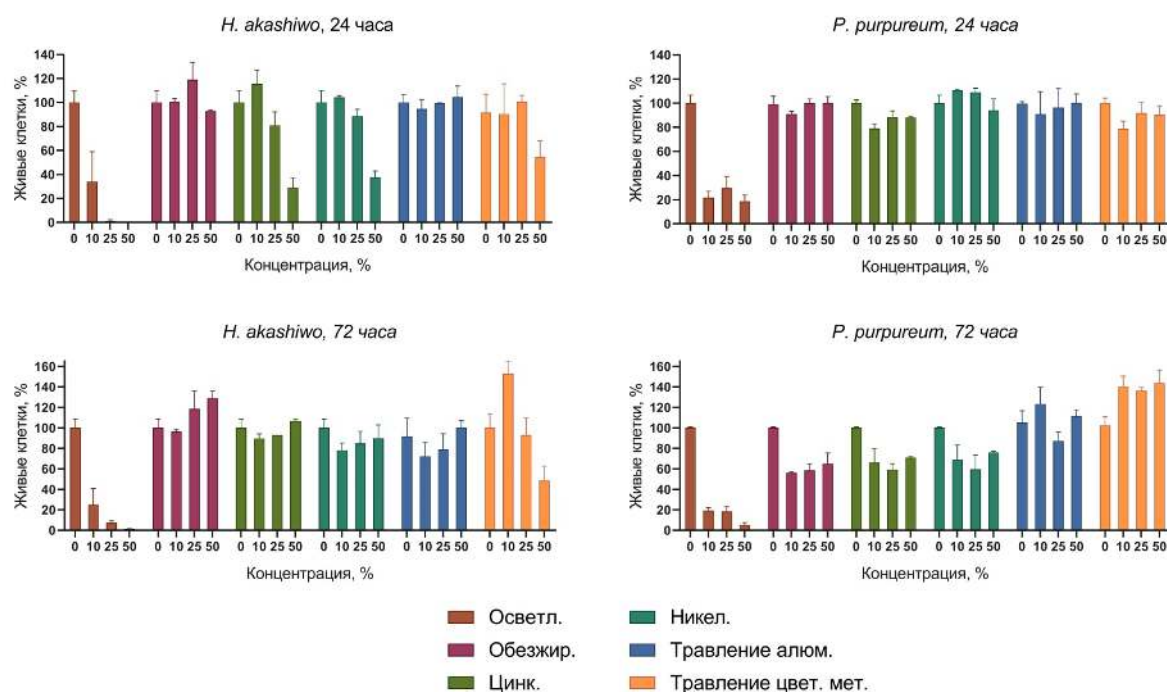
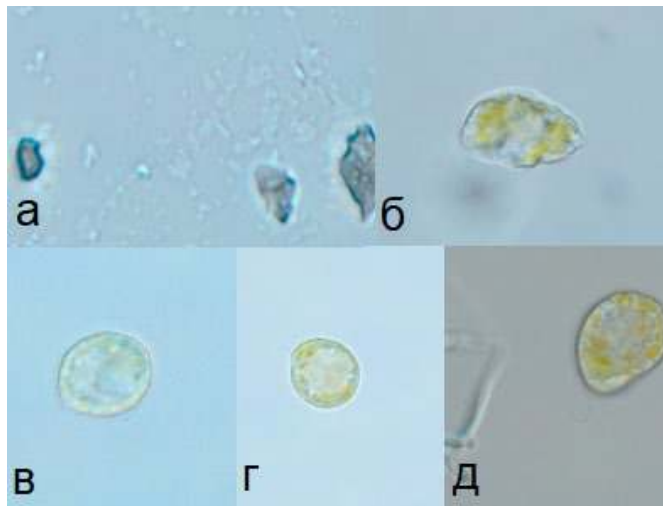


Рисунок 9 - Ингибирование скорости роста микроводорослей *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* после 24 и 72 часов воздействия образцов, полученных в цехах травления алюминия и цветных металлов

Максимальная степень токсикологической опасности выявлена для образцов, сформированных при электрохимическом процессе по осветлению алюминия. Нано- и микрочастицы данного процесса вызывают практически 100 %-ную смертность у клеток тест-объектов даже при воздействии суспензии с 10 %-ным содержанием техногенных частиц.

Наблюдения за клетками под световым микроскопом во многом согласуются с данными проточной цитометрии. Под микроскопом диагностировали небольшие аномалии строения и у клеток из образцов, не показавших острую и хроническую цитотоксичность по данным клеточной цитометрии (рисунок 10). Самые значительные изменения регистрировали у всех клеток в образцах с частицами, сформированными при электрохимическом обезжиривании. У них была очень сильно деформирована клеточная оболочка, внешне она выглядела дряблой, на ней присутствовали волнистости, множественные выпячивания, складки (рисунок 10 б). Клетки *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* подверженные воздействию частиц, сформированных при процессе

осветления алюминия с технологической линии гальванического цеха по обработке алюминиевых деталей, продемонстрировали практически 100% гибель при минимально рассматриваемой концентрации частиц (рисунок 10 а), ввиду высокой токсичной опасности сформированных нано- и микрочастиц, взаимодействие с которыми вызывает гибель.



Клетки микроводорослей *Heterosigma akashiwo* после воздействия техногенных частиц процессов гальванического производства:

а –осветление алюминия, б – химическое обезжиривание, в –цинкование, г – никелирование деталей, д - контроль.

В целом все клетки, подверженные воздействию техногенных частиц оставшихся 3 электрохимических процессов, были увеличены в размере, под мембраной присутствовали множественные везикулы, клеточное ядро было слегка увеличено (рисунки 10 б,в,г) по сравнению с нормальными здоровыми клетками в контрольной группе (рисунки д).

Стоит особо отметить, что клетки рассматриваемых микроводорослей обладают значительным преимуществом перед клетками животного происхождения, они защищены клеточной стенкой, в то время как животные клетки окружены только плазматической мембраной. Поэтому можно ожидать, что негативное воздействие частиц гальванического происхождения на животные клетки будет еще более ярко выражено. Даже мельчайшие дефекты строения клеточной мембраны способны инициировать процесс возникновения тяжелых заболеваний в организме человека, таких как болезнь Альцгеймера и аденолейкодистрофия (Ginsberg L., 1998; Wells K., 1995). Перечисленные изменения снижают жизнеспособность живых организмов или делает клетку легко восприимчивой к атаке патогенов. Имеются сообщения, что у животных

дефектная регенерация частично нарушенной клеточной мембраны приводит к развитию воспалительного аутоиммунного заболевания (Chakrabarti S., 2003).

Проецирование процессов негативного воздействия нано- и микрочастиц гальванического происхождения на живые клетки тест-объектов позволяет сформулировать вывод о повышенной токсикологической опасности взвешенных в воздухе рабочей зоны техногенных частиц для организма человека, способных вызвать тяжелые заболевания органов дыхания. Проведенные нами эксперименты на клетках *H. akashiwo* и *P. purpureum* показывают, что наиболее токсичные частицы образуются при протекании электрохимического процесса по осветлению алюминия.

Выводы

1. Доказано, что гальванические процессы вне зависимости от технологического предназначения являются источником излучения взвешенных частиц особо опасной мельчайшей фракции $PM_{2,5}$ и PM_{10} . Данные частицы способны распространяться далеко за пределы рабочей зоны технологической линии, цеха или предприятия, включая городскую среду.

2. Установлены количественные и массовые концентрации взвешенных частиц внутри цеха гальванического производства. ИССЛЕДОВАНИЯМИ выявлено абсолютное преобладание мельчайших частиц фракции $PM_{0,3}$ и их дальнейшее количественное уменьшение, связанное с агрегированием витающих в воздухе частиц и преобладанием газовой составляющей гальванического аэрозоля. (задача 1)

3. Получены данные морфологического строения поверхности частиц, сформированных при различных технологических процессах, которые имеют неоднородное строение. Химический анализ данных частиц показал преобладание оксидов цветных металлов, процентное содержание которых варьировало и в зависимости от типа гальванической ванны. В пробах зафиксировано содержание особо опасных веществ I класса опасности (Zn, Pb, Cd) и II (Cu, Cr, Ni, Co и Mo). (задача 1)

4. На основе разработанной модели выполнена оценка распространения выбросов гальванического аэрозоля в городской среде, полученные изолинии демонстрируют перенос частиц на значительную удаленность от

источников загрязнения, подвергая воздействию селитебную территорию городов. (задача 2) (задача 4)

5. По результатам оценки воздействия техногенных частиц на живые тест объекты (*Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum*) установлена высокая степень экологической опасности твердых частиц гальванического происхождения, которая варьирует в зависимости от химического состава электролита и типа электрохимического процесса. Максимальная степень токсикологической опасности выявлена для образцов, сформированных при электрохимическом процессе по осветлению алюминия. (задача 3)

6. В рекомендациях работы показано, что минимизация уровня загрязнения воздуха рабочей зоны высокотоксичными веществами от гальванического производства требует комплексного подхода с применением различных методов, включая постоянный мониторинг окружающей городской среды.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Пикула К.С., Вахнюк И.А., Кириченко К.Ю., Орлова Т.Ю., Маркина Ж.В., Голохваст К.С. Сравнительная оценка токсичности гальванического аэрозоля двух электрохимических процессов в биоиспытании на морских микроводорослях // **Гальванотехника и обработка поверхности**, 2020. Т. 28, № 4. С. 27-37.
2. Вахнюк И.А., Кириченко К.Ю., Голохваст К.С., Шабалина Е.Г. Обзор исследований воздействия факторов гальванического производства на человека и окружающую среду // **Гальванотехника и обработка поверхности**. 2021. Том 29, № 1. С. 9-22.

Публикации в международных рецензируемых научных журналах индексируемых базами данных “Scopus” и “Web of Science”

1. Kirichenko K.Yu., Vakhniuk I.A., Ivanov V.V., Tarasenko I.A., Kosyanov D.Yu., Medvedev S.A., Soparev V.P., Drozd V.A., Kholodov A.S., Golokhvast K.S. Complex study of air pollution in electroplating workshop // **Scientific Reports**, 2020. 10. Article number: 11282.
2. Konstantin Pikula, Konstantin Kirichenko, Igor Vakhniuk, Olga-Ioanna Kalantzi, Aleksei Kholodov, Tatiana Orlova, Zhanna Markina, Aristidis Tsatsakis, Kirill Golokhvast Aquatic toxicity of particulate matter emitted by five

electroplating processes in two marine microalgae species // **Toxicology Reports**, 2021. Vol. 8. p. 880-887.

Результаты интеллектуальной деятельности

1. Свидетельство РФ о государственной регистрации базы данных № 2021622472 «Качество атмосферного воздуха в городах Приморского края».
2. Патент РФ на полезную модель № 210148 «Устройство для мониторинга загрязнения наружной воздушной среды твердыми частицами».

Материалы российских и международных конференций

1. Kirichenko K.Yu., I.A. Vakhniuk, Kosyanov D.Yu., Kholodov A.S., Golokhvast K.S. Morphological and spectral analysis of nano- and microparticles in industrial fume in the electroplating workshop // **IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.**, 2020. Vol. 459. 042092. (SCOPUS)
2. Kirichenko K.Yu., I.A. Vakhniuk, Kosyanov D.Yu., Kholodov A.S., Golokhvast K.S. Modeling the process of the distribution of suspended particles of nano- and microparticles of industrial aerosols in electroplating workshop // **IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.**, 2020. Vol. 459. 042093. (SCOPUS)
3. Вахнюк И.А., Кириченко К.Ю., Холодов А.С., Кириченко А.В., Вахнюк А.А., Дрозд В.А., Голохваст К.С. Исследование микроразмерного загрязнения атмосферы г. Спасск-дальний (Приморский край) // В сборнике: Актуальные вопросы развития образования и науки в АТР. Международная научная конференция: сборник материалов. Электронный ресурс. 2018. С. 57-58.