

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

На правах рукописи

ВАХНЮК Игорь Анатольевич

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА,
РАСПОЛОЖЕННОГО В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

1.5.15 – Экология (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
чл.-кор. РАО, профессор РАН,
доктор биологических наук
Кирилл Сергеевич Голохваст

Владивосток – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. История развития гальванического производства	10
1.2. Воздействие техногенных частиц на человека и окружающую среду .	14
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	23
2.1. Измерение количественного состава взвешенных частиц	23
2.2. Измерение гранулометрического состава взвешенных частиц	25
2.3. Измерение массовой концентрации взвешенных частиц	28
2.4. Электронная микроскопия взвешенных частиц	30
2.5. Изучение распространения гальванического аэрозоля в городской воздушной среде.....	31
2.6. Токсикологическая оценка характеристик нано- и микрочастиц, сформированных в результате электрохимических процессов	32
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ПРОБ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АЭРОЗОЛЯ	36
3.1. Количественный состав	36
3.2. Гранулометрический состав	39
3.3. Сканирующая электронная микроскопия и химический состав	41
3.4. 3D-моделирование облака гальванического аэрозоля в пространстве цеха	56
3.5. Изучение распространения гальванического аэрозоля в городской воздушной среде.....	59
ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АЭРОЗОЛЯ И ЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОРГАНИЗМЫ... ..	70
4.1. Воздействие твердых частиц ГА на живые клетки.....	70
4.2. Измерения концентрации частиц фракции РМ ₁₀ в воздухе рабочей зоны	83
ВЫВОДЫ	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	85
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования и степень разработанности выбранной темы

По данным прогноза финансово-аналитического агентства «Research and Markets» глобальный рынок электрохимического производства в мире вырастет к 2027 г. до 15,9 млрд долларов США.

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.

Гальваническое производство включено в перечень объектов I категории по уровню негативного воздействия на окружающую среду [1] 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 [2].

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 [1, 3, 4].

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.

Современные технологии в промышленности позволяют добиться высокой степени очистки выбросов (до 99 %) посредством внедрения вентиляторов с каплеотделителем из пропилена [5], но ввиду иностранного производства данного оборудования модернизация и техническое перевооружение гальванических производств весьма затратны для отечественных предприятий. Для снижения количества заболеваний и смертельных случаев требуется внедрение эффективных мер профилактики и средств защиты работников вредных производств и сотрудников смежных специальностей. Решение данной задачи возможно лишь после исследования характеристик частиц гальванического аэрозоля, сформированного в гальваническом цехе.

Традиционно значительное внимание при изучении экологического вреда от гальванических производств уделяют сточным вод и гальваническим шламам [6, 7, 8]. В данном направлении разработаны различные рекомендации и выдвинуты предложения [9] по рационализации выбросов и уменьшению антропогенной нагрузки на окружающую среду [10, 11, 12]. Поэтому в связи с растущими объемами производства, в целях предотвращения загрязнения окружающей среды в рамках рационального природопользования на территории РФ особую актуальность имеет решение прикладной задачи по утилизации или переработке гальваношламов [13, 14] и очистке сточных вод [15, 16] гальванического производства, которые содержат высокоопасные вещества, такие как шестивалентный хром [17].

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 есть работы, предполагающие, что экологическая опасность таких аэрозолей не ниже, чем от выбросов реагентов в сточные воды, поскольку их распространение происходит на значительно большие

расстояния, несмотря на фиксирование гальванических производств на значительной удаленности от других производственных зданий [18] и значительное влияние гальванических аэрозольных частиц на процессы формирования климата в промышленных центрах [19], в которых доля техногенных частиц достигает 45 % от общего числа гальванических аэрозольных частиц [20]. 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 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 [21–23].

В настоящее время нет комплексной экологической оценки влияния техногенных частиц гальванического производства на состояние воздушной среды внутри цеха гальванического производства и городскую воздушную среду вокруг производства. Отсутствует оценка влияния основных технологических процессов на состав и свойства аэрозолей как в цехах, так и за пределами производств, нет оценки токсикологических свойств таких аэрозолей.

Исследование влияния антропогенных факторов на экосистемы различных уровней с целью разработки экологически обоснованных норм воздействия хозяйственной деятельности человека на живую природу, что соответствует пункту 2.3. (Прикладная экология) паспорту специальности 1.5.15 – Экология (в строительстве и ЖКХ) (технические науки с целью разработки экологически обоснованных норм воздействия строительной, хозяйственной деятельности человека и эксплуатации ЖКХ на живую природу.

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.

Решение поставленных задач позволит выработать экологически обоснованные нормы воздействия гальванического производства, как антропогенного фактора на функционирование городской экосистемы.

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*.

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 различных условиях, включая лабораторные и реальные производственные. 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 подготовке всех опубликованных по материалам диссертации статей 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: 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 10 работ, включая 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 5 статей в зарубежных журналах (индексируются в Web of Science и Scopus; идентификатор автора в Scopus 57216458677), монография «Твердые нано- и микрочастицы гальванического аэрозоля», 2 – материалы научных 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 105 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. История развития гальванического производства

Предвестником будущих открытий в области электрохимии можно считать итальянского ученого первой половины девятнадцатого века Луиджи Брутаелли. Именно он в 1805 г. с применением изобретения Алессандро Вольты – «вольтова столба» – исследовал процесс электроосаждения металлов. Но не получив поддержку на продолжение своих трудов Французской академии, сотрудником которой на тот момент являлся, Л. Брутаелли был вынужден прекратить экспериментальную работу, тем самым отложив на несколько десятилетий внедрение новых методов в развитие металлургического производства.

Гальванотехника в России начинает свой исторический путь в г. Санкт-Петербург с воплощения новаторских идей русского физика Бориса Семеновича Якоби, который имел немецкие корни и до получения российского подданства носил имя Морица Хермана. Именно он в 1838 г. впервые в мире открыл гальванопластику, сделав копию монеты, использовавшейся в качестве платежного средства [24].

Гальванопластика – процесс, позволяющий на поверхности любого предмета, выбранного для изготовления копии, нанести методом осаждения слой металла, который впоследствии можно отделить от оригинала, создав точную копию. По сути, было открыто новое направление прикладной науки – электрохимия. За свое открытие Б.С. Якоби был награжден высшей неправительственной наградой Российской империи для ученых, которые внесли выдающийся вклад в развитие науки и техники, – Демидовской премией [25], впервые выданной за изобретение в области промышленности.

Но не только в фальшивомонетничестве был применим новый метод, гальванопластика нашла широкое применение в области изготовления скульптур, в том числе Исаакиевского собора.

При использовании метода гальванопластики был выполнен первоначальный купол храма Христа Спасителя в г. Москва, который был уничтожен при проведении мероприятий по реконструкции столицы 5 декабря 1931 г..

Рецепт химического состава электролита и режим электролиза подбирались, как правило, эмпирически без учета неизвестных в то время особенностей процесса. Удовлетворительный по качеству осаждаемый слой получали только при очень малых скоростях электрохимических процессов (при плотностях тока на катоде 0,05–0,30 А/дм²) и толщине слоя, не превышающей 5 мкм.

Технология гальванопластики быстро распространилась по территории Российской империи и далее за ее пределами, в частности в Англии. Бирмингем стал новым центром, в котором произошло последующее развитие технологии гальванотехники. Братья Джордж и Генри Элкингтоны, работающие под началом идей хирурга Джона Райта, произвели открытие, установив высокую проводимость электрического тока цианидами в электролитах для получения покрытия из золота и серебра. Именно братья Элкингтоны впервые коммерциализировали процесс гальваники, запатентовав новый метод, использовавшийся в последующем при изготовлении ювелирных изделий и столовых приборов. Британский патент № 8447 «Улучшения в покрытии, покрытии или гальванике определенных металлов» зарегистрирован в 1840 г. Новый метод, подкрепленный высоким спросом покупателей на конечную продукцию, позволил братьям Элкингтон быстро нарастить объемы производства, так что к 1880 г. штат сотрудников компании «Elkington and Co» превышал 1000 человек, и построить первый в мире гальванический завод по производству серебряных гальванических покрытий Элкингтона в г. Бирмингем [26].

В 1843 г. был разработан первый состав для никелирования деталей (Боттгер) на основе сульфата никеля и сульфата аммония, который на протяжении 70 лет оставался востребованным в коммерческом использовании. В последующем данный метод был усовершенствован в Соединенных Штатах Америки доктором Айзеком Адамсом-младшим (1869) за счет использования в ванне нейтрального pH, что позволило получать более износостойкий слой покрытия и увеличило объемы

потребления никеля до сотен тонн.

В 1869 г. впервые в мире было выполнено фосфатирование нагретой до высокой температуры стали методом погружения в фосфорную кислоту.

Промышленная революция и высокие темпы индустриализации непрерывно вели к развитию технологий и внедрению новых технологических методов. Началась промышленная эра использования гальванотехники (Рисунок 1).

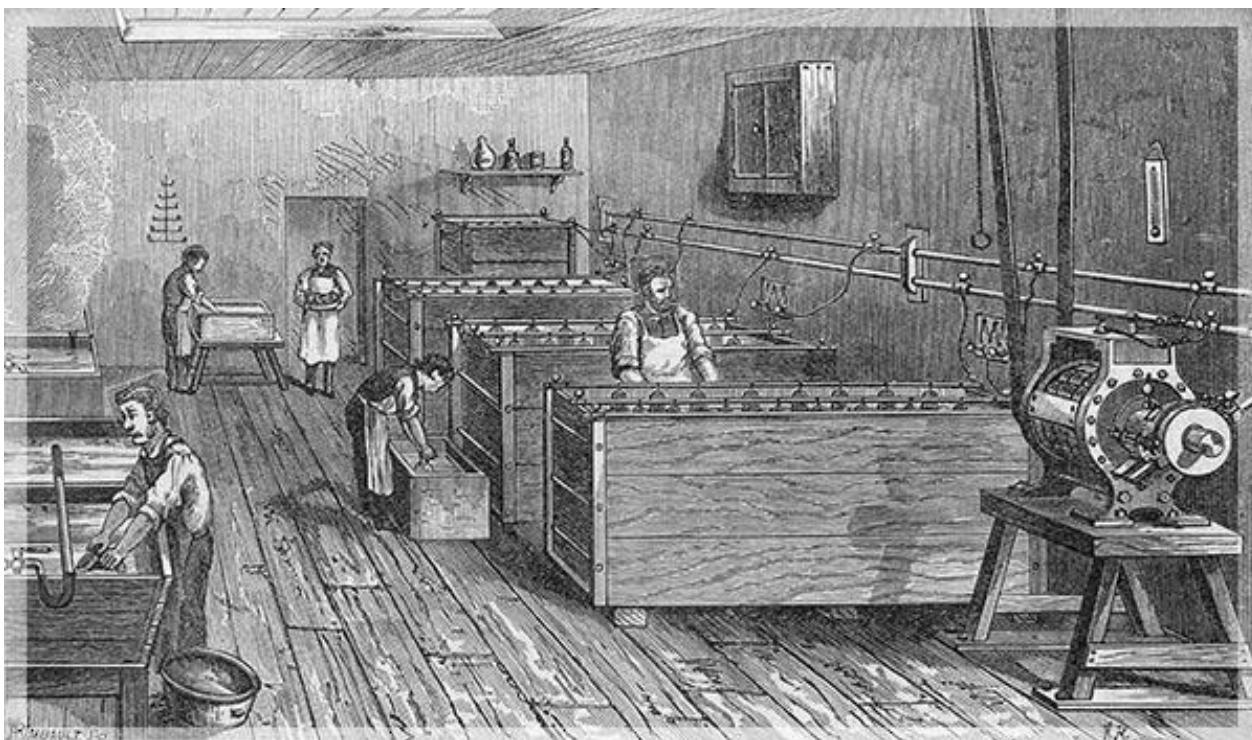


Рисунок 1. Гальваническая мануфактура

Использование в гальваническом производстве генераторов электрического тока в конце XIX века придало гальванике новый импульс в развитии и позволило качественно улучшить технические показатели наносимого покрытия и его коррозионную стойкость.

Последующий растущий спрос в военно-промышленном комплексе на металлические изделия с наносимым покрытием, обусловленный развитием машиностроения, приводит к увеличению габаритов деталей и внедрению новых электрохимических процессов, таких как хромирование, никелирование и др. Электрохимические процессы повсеместно задействуются в автомобилестроении, судостроении, авиационной промышленности.

Профессор Оливер П. Уоттс из Висконсинского университета в 1916 г. оптимизировал состав раствора для гальванического покрытия никеля, объединив сульфат никеля, хлорид никеля и борную кислоту. Был создан новый рецепт электролита. Гальваническая ванна получила название «электролита Уоттса». Преимущества его горячей, высокоскоростной ванны стали известными и окончательно привели к исключению сульфата аммония из состава раствора. До настоящего времени электролит Уоттса – самый применяемый электролит в никелировании. Эволюция электролита Уоттса проявилась в использовании органических добавок и некоторых солей. Альтернативным конкурентом электролиту Уоттса в будущем выступили только сульфаминовые гальванические ванны, применяемые для гальванопластики.

Первая мировая война замедлила развитие гальванического производства, новый виток прогресса наблюдался в предвоенные годы Второй мировой войны. 20-е гг. XX века в СССР характеризовались повсеместным созданием гальванических производств, в 1924 г. велись работы по хромированию цинковых покрытий. Первые хроматные пленки имели коричневый оттенок.

В 30-е гг. XX века развивались методы хромирования и лужения в области нестационарных режимов электролиза, усиливался контроль качества на производстве. Хромовые покрытия были широко востребованы в тракторо-, авиа-, судостроении и в изготовлении режущих инструментов для сельскохозяйственной техники. В целом данный период характеризовался внедрением хромирования в промышленность для улучшения защитных и декоративных свойств изготавливаемых изделий.

Параллельно проводились широкомасштабные исследования по осаждению металлов с наложением переменного тока на постоянный, осаждению металлов на предварительно подготовленные поверхности. Проводилась экспериментальная работа по обработке нанесенного слоя на детали, внедрялись способы контроля электролитов.

К началу 40-х гг. XX века в СССР были запущены мощные цеха, имеющие высокие показатели по производительности выпускаемых и обрабатываемых

деталей за счет оснащения предприятий современным оборудованием. К примеру, гальванические цеха автомобильного завода имени Сталина (ЗИС), Горьковского автомобильного завода (ГАЗ) по качеству выпускаемой продукции занимали лидирующие позиции в Европе.

До настоящего времени не останавливается процесс развития гальванического производства. При формировании технологий замкнутого цикла и при переработке отработанных ресурсов электрохимические процессы особо востребованы. Метод электролиза, апробированный при восстановлении аккумуляторных батарей импульсным током обеих полярностей, позволяет проводить качественную гальванопластику в сжатые сроки, с поддержанием рабочей температуры растворов и отсутствием газообразных продуктов электролиза (взрывоопасных и токсичных газовых смесей, которые являются неотъемлемой составляющей электрохимических процессов, формирующих промышленный гальванический аэрозоль).

1.2. Воздействие техногенных частиц на человека и окружающую среду

Наиболее ранняя работа по вопросу гальваники и её влияния на человека называлась «Электролиз и гальваническое прижигание» и появилась в 1872 г. в Британском медицинском журнале [27]. Она касалась применения электрических процессов в хирургии.

Стоит отметить, что поверхности, созданные с помощью гальваники, обладают рядом интересных свойств, в частности антибактериальных [28, 29, 30].

Немецкие ученые разработали микрочастицы с особым серебряно-рутениевым покрытием и специфическими физическими свойствами [31]. Они выяснили, что такое покрытие высвобождает ионы серебра с большей скоростью по сравнению с обычным серебряным покрытием, соответственно, эффективнее убивает кишечную палочку *Escherichia coli* и золотистый стафилококк *Staphylococcus aureus*. Микрочастицы с таким покрытием не снижали антибактериальную активность в течение нескольких месяцев. Благодаря своим удельным размерам и плотности они медленно оседали в водном растворе, имели

низкую склонность к агрегации и могли легко перерабатываться.

Результаты работы Ванга с соавторами [32] демонстрируют, что их метод нанесения гальванического покрытия Ni-Cu обладает хорошей износостойкостью и несущей способностью. При нагрузке до 2 Н степень износа покрытия Ni-Cu была лишь на 5 % выше, чем у покрытия Ni, но коэффициент трения был на 0,05 ниже, чем у покрытия никеля. Также в этой работе были изучены антибактериальные свойства четырех видов покрытий против *E. coli* и *B. subtilis*. Было установлено, что покрытие Ni-Cu обладает превосходной антибактериальной активностью по сравнению с покрытием Ni. В то же время по сравнению с *B. subtilis* покрытие из Ni-Cu более вероятно для инактивации *E. coli* из-за его тонкой клеточной мембраны.

В работе Ciacotich с соавторами [28] приводятся сведения по разработке и исследованию антибактериальной эффективности нержавеющей стали, гальванизированной медно-серебряным сплавом. Показано активное коррозионное поведение медно-серебряного сплава в хлорсодержащих средах. При воздействии суспензий *S. aureus* и *E. coli* на уровне 10^8 КОЕ/мл на поверхности медно-серебряного сплава живые бактерии не прилипали, в то время как при 10^4 КОЕ/см² прилипали через 24 часа на контрольные элементы из нержавеющей стали. Кроме того, сплав Cu-Ag вызвал значительное уменьшение количества бактерий в суспензиях. Поэтому результаты исследования показали, что гальваническое медно-серебряное покрытие представляет собой эффективный и потенциально экономически целесообразный способ ограничения поверхностного распространения болезнетворных микроорганизмов.

В другой работе Ciacotich с соавторами [29] показано, что поверхности с антимикробными свойствами, например медные сплавы, могут снизить распространение патогенных микроорганизмов в медицинских учреждениях. Авторы показали, что в сухих условиях (без использования хлорсодержащих растворов) медно-серебряный сплав и чистые медные поверхности, созданные с помощью гальваники, были антибактериальны. Авторы данного исследования пришли к выводу, что разработка антимикробных поверхностей, таких как покрытие из медно-серебряного сплава, может быть полезным решением в борьбе с

распространением устойчивых к антибиотикам штаммов бактерий и потенциально снижать количество вспышек заболеваний.

Не только медные, стальные и никелевые поверхности, получаемые с помощью гальваники, обладают интересными, в том числе антибактериальными, свойствами. В работе Jin с соавторами [33] показано, что для биомедицинских имплантатов, благодаря их превосходной цитосовместимости, биоактивности и антибактериальным свойствам, можно применять и комплексные материалы, состоящие, например, из частиц титана (Ti), графеноксида (GO) или серебра (Ag). В данной работе детально исследованы характеристики материала Ti-GO-Ag, изготовленного гальваническим и ультрафиолетовым восстановительным методами. Антибактериальные свойства Ti-GO-Ag объясняются процессами на поверхности, в результате которых вырабатывается реактивный кислород, убивающий бактерий.

Первые работы, которые затрагивали вопросы токсичного влияния именно гальванического производства на людей, стали появляться еще в 60–80-х гг. XX века [34–43].

Более 20 лет назад вышел труд С.С. Виноградова «Экологически безопасное гальваническое производство» [44], обобщивший основы понимания влияния гальванического производства на окружающую среду.

В настоящее время мы имеем более совершенные и комплексные методики изучения, а также аналитические инструменты, чтобы продолжать изучать экологическое влияние гальванотехники на окружающий нас мир [45–50].

Стоит отметить, что большинство работ в области экологии гальванического производства касаются гальванических сточных вод [51–64] или гальванического шлама [65–70].

Гальванические шламы активно используют в производстве строительных материалов, в частности покрытий и облицовочной плитки [71–74].

Гальванический шлам, как побочный продукт гальванической промышленности, считается опасным в связи с наличием тяжелых металлов (Cr, Ni, Cu и Zn). Существует большое количество работ, посвященных утилизации сточных

вод и гальванического шлама. Чаще всего отходы «упаковывают» в твердые матрицы (например, цемент) [75–76].

В работе китайских авторов [77] гальванический шлам смешивали с летучей золой и портландцементом и получали блоки. Результаты исследования показали, что прочность получаемых блоков на сжатие составляет до 15 МПа, поэтому их можно использовать в строительстве. Выход отдельных токсичных металлов Zn, Ni и Cu значительно снижался, а других (Cr) все же оставался выше соответствующих предельных значений.

В работе бразильских ученых [50] приводились исследования по созданию состава для затвердевания и стабилизации твердых гальванических отходов с минимальным потреблением обычного портландцемента, без дополнительных добавок, без расхода энергоресурсов и ресурсов окружающей среды. Ими показано, что при соблюдении определенных условий эффективность удержания для токсичных металлов и органических веществ может составлять 99 % (за исключением алюминия (95 %) и железа (98 %)). Основной механизм удерживания коррелировал с сорбционной и электроотрицательной плотностью гидроксильных групп из мелкодисперсных частиц твердых отходов пород, богатых филлосиликатами.

Гальванический аэрозоль, в отличие от сточных вод и шлама, менее всего изучен как явление, и мало изучено его влияние на окружающую среду и человека.

Ранее были обнаружены частицы гальванического аэрозоля в городской среде на расстоянии более 500 м от цехов [78, 79]. В частности, в городе Уссурийск недалеко от Локомотиворемонтного депо мы обнаружили наночастицы с диаметром от 10 до 70 нм, которые составляли в пробе более 80 % от общего числа частиц (рис. 2).

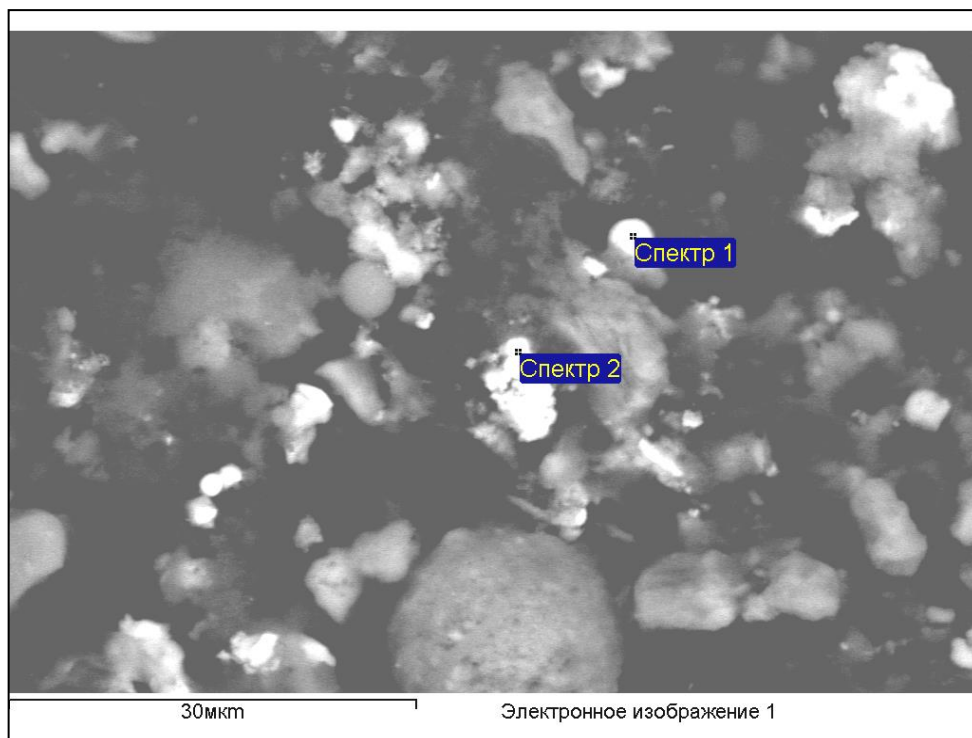


Рисунок 2. Обзорный микроснимок частиц из пробы снега в западной части г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. *Белые выделения* – металлические частицы [18]

На рис. 2 показан наиболее характерный снимок, а в табл. 1 приведены результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального (ЭДР) анализа двух частиц из числа наиболее тяжелых (на рис. 2 – белые).

Таблица 1 — Состав двух микрочастиц железа различной морфологии, % [18]

Элемент	Спектр 1		Спектр 2	
	Масс.	Атомн.	Масс.	Атомн.
O	7,11	20,52	24,20	50,44
Al			2,93	3,62
Si	3,18	5,24	4,12	4,89
Fe	89,71	74,24	68,75	41,05
Сумма	100,00		100,00	

Все изученные частицы имели размеры, меньшие или сопоставимые с диаметром электронного пучка микрозонда, поэтому при проведении ЭДР-анализа в регистрируемый от частицы сигнал вносится вклад от находящихся рядом частиц

алюмосиликатов, что отражено регистрацией примесей Si и Al (табл. 1). Атомно-абсорбционный анализ показал присутствие в пробе Cr в количестве 0,001 мкг/мл, а масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – на уровне 0,3 мкг/мл. Помимо хрома второй анализ выявил также наличие Fe в концентрации 10–12 мкг/л [78].

Наночастицы гальванического аэрозоля, обнаруженные нами не на территории цеха, а в зоне жилой застройки, имеют характерные морфометрические характеристики, которые свидетельствуют о потенциальной экологической опасности (Таблица 2).

Таблица 2 — Морфометрические параметры частиц во взвеси пробы снега (г. Уссурийск, вблизи от Локомотиворемонтного депо [18])

Показатель	Размер частиц, мкм					
	0,01–0,07	2–3	5–7	7–12	20–30	30–40
Содержание, %	84	1	3	5	5	2
Средний арифметический диаметр, мкм	2,06					
Мода, мкм	0,031					
Медиана, мкм	0,034					
Отклонение, мкм ²	29,05					
Среднеквадратичное отклонение, мкм	5,39					
Коэффициент отклонения, %	260,96					
Удельная поверхность, см ² /см ³	1 711 471,75					

Подобные наночастицы гальванического аэрозоля были обнаружены и в воздухе города Благовещенска вблизи (около 500 м) ОАО «Судостроительный завод имени Октябрьской революции» [18]. При исследовании проб с помощью сканирующего электронного микроскопа во вторичных электронах были визуализированы нано- и микрочастицы металлов, которые с помощью энергодисперсионного анализа были идентифицированы как Fe, Cr, Ca (рис. 3).

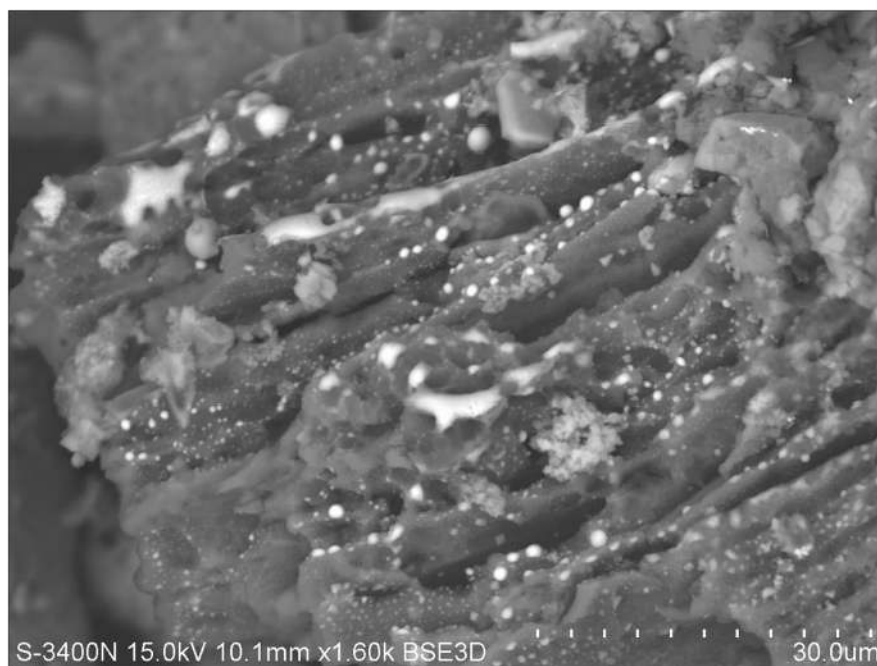


Рисунок 3. Полиметаллические нано- и микрочастицы, состоящие из Fe, Cr и Ca, сорбированные на органическом детрите из образца снега, собранного в районе транспортного кольца по улице Театральной около ОАО «Судостроительный завод имени Октябрьской революции». Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Увеличение $\times 1600$ [18]

Наночастицы гальванического аэрозоля вблизи судоремонтного завода в Благовещенске также имеют морфометрические характеристики, свидетельствующие о потенциальной экологической опасности (табл. 3).

Это частицы, имеющие диаметр от 10 до 120 нм и состоящие из токсичных металлов Cr, Fe и др. Металл в форме наночастиц, особенно диаметром менее 100 нм, проявляет токсические свойства вне зависимости от типа металла [80, 81]. Также стоит отметить огромную площадь поверхности (от 500 000 до 1 700 000 $\text{см}^2/\text{см}^3$), которая позволяет сорбировать на себе любые токсичные вещества, например полиароматические углеводороды (ПАУ) и сажу [82, 83].

Экологические эффекты от продуктов гальванического производства изучались на разных живых моделях, в частности:

- бактериях [84–86];
- водорослях [87–90];
- опосредовано на людях [36, 38, 39, 40, 42, 43, 91, 92 и др.].

Таблица 3 — Морфометрические параметры частиц во взвеси пробы снега (г. Благовещенск, вблизи судоремонтного завода) [18]

Показатель	Размер частиц, мкм			
	0,01–0,12	4–10	10–30	40–50
Содержание, %	36	20	24	20
Средний арифметический диаметр, мкм	13,07			
Мода, мкм	16,29			
Медиана, мкм	7,41			
Отклонение, мкм ²	214,29			
Среднеквадратичное отклонение, мкм	14,63			
Коэффициент отклонения, %	111,97			
Удельная поверхность, см ² /см ³	564102,88			

Для достижения максимальной эффективности мер, направленных на снижение негативного воздействия гальванического аэрозоля, следует придерживаться комплексного подхода и комбинирования различных защитных мероприятий.

Разработка современных средств индивидуальной защиты органов дыхания, способных улавливать и нейтрализовать наиболее опасные фракции и соединения СА, может существенно улучшить условия труда гальваников. СИЗОД должны служить последней мерой защиты и дополнять фильтровентиляционные установки и специальные вытяжные системы на рабочих местах гальваников. Для осуществления этой задачи необходимо получить достоверные данные по производным гальванических материалов, с четкой классификацией применяемых растворов по уровню вредности. Результаты таких исследований могут быть применены при подготовке проектов законодательных актов по ограничению использования наиболее опасных с гигиенической точки зрения типов и марок электродов.

Возможен и радикально альтернативный подход – внедрение роботизированных механизмов, что позволило бы уменьшить число

профзаболеваний в гальванической отрасли. По сравнению с паллиативными методами борьбы с вредным воздействием факторов ГА такой подход является наиболее предпочтительным. Несмотря на максимальную экономическую затратность данного пути, необходимую для полного переоснащения индустриального парка гальванической отрасли, в настоящее время в данном направлении имеется положительная тенденция.

Для того чтобы изучить комплексное влияние гальванического производства на состав воздушной среды и сделать его экологическую оценку, мы решили использовать наиболее современные и прецизионные методы исследования нано- и микрочастиц: гранулометрические, электронно-микроскопические, химические и эколого-токсикологические.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Измерение количественного состава взвешенных частиц

Анализ результатов методов исследований частиц различных аэрозолей и взвесей показал, что со временем методы развились от простого весового анализа к лазерной гранулометрии. Это позволяет более точно определить соотношение частиц различных размеров, поскольку пробоподготовка не влияет на состав фракций. При весовом анализе происходит частичное искажение данных по распределению размеров частиц, особенно для фракций размерами менее 100 мкм. Наиболее точным методом является измерение размеров частиц непосредственно в измеряемой зоне, без накопления пробы и её пробоподготовки.

В качестве пробоотборника мы использовали ручной лазерный счетчик частиц – AeroTrak Handheld Particle Counter 9306 (производства США). Это позволяет определить нативное соотношение частиц в воздухе в исследуемой зоне. Данная модель 9306 соответствует всем требованиям, изложенным в ISO 21501-4.

Время отбора проб в каждой точке составляло 1 мин. Объем пропускаемого воздуха — 2,83 л/мин. Высота отбора проб составляла 1,5 м и соответствовала высоте уровня дыхания человека (Рисунок 4). Пробы отбирали у работающих ванн технологической линии подготовки алюминия, линии подготовки цветных металлов и линии нанесения защитных покрытий. Всего в ходе серии экспериментов было получено 15 измерений для гальванических ванн с различным назначением. Впервые комплексно нами были рассмотрены частицы аэрозолей, наиболее распространенные в промышленности электрохимических процессов гальванического производства (После транспортировки отобранных проб в НОЦ нанотехнологии Инженерной школы ДВФУ из каждого образца после взбалтывания набирали по 100 мл жидкости для проведения анализа на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch, Berlin, Germany). Каждую

пробу измеряли в двух режимах работы прибора: nano (0,01–45,0 мкм) и micro (0,08–2000,0 мкм) по 3 раза. Расчет результатов измерений производился по уравнению Ми:

$$\rho - \rho_0 = \frac{\Gamma}{V}(e - e_0),$$

где p_0 и e_0 — давление и внутренняя энергия в начальном состоянии, V — объём, p — давление, e — внутренняя энергия и Γ — безразмерный коэффициент Грюнайзена, который характеризует термическое давление со стороны колеблющихся атомов. Данное уравнение описывает связь между давлением и объемом тела при заданной температуре и используется для определения давления в процессе ударного сжатия твердого тела. Полученные данные отображают средний размер частиц и процентное соотношение частиц различной фракции.

Таблица 4).

Пробы отбирались следующим образом: во время производства работ в цехе над зеркалом электролита и на расстоянии 1 и 3 м от источника были произведены замеры количественного содержания взвешенных частиц в воздушной среде (Рисунок 4).



Рисунок 4. Отбор проб гальванического аэрозоля над гальванической ванной

2.2. Измерение гранулометрического состава взвешенных частиц

Выбор электрохимических процессов обусловлен долей технологического использования в областях промышленности, были выбраны наиболее широко применяемые типы электрохимических процессов [93], а именно: никелирование, хромирование, кадмирование и т.д. Данные процессы используются в гальванических цехах промышленных предприятий Приморского края, на которых и был произведен отбор проб.

Пробы отбирались следующим образом: во время производства работ в цехе в плоскости пола расставлялись стерильные пластиковые контейнеры объемом 2,7 л каждыйА Б

Рисунок с дистиллированной водой (рис. 5). Перед проведением эксперимента емкости тщательно промывались: 1 раз проточной водой, 2 раза

дистиллированной, далее емкости заполнялись на 1/3 от общего объема дистиллированной водой, полученной на установке ДЭ-4-02-ЭМО (ЗАО «Электромедоборудование», г. Санкт-Петербург, Россия), в объеме 600–800 мл. Для каждой пробы фиксировались название стационарной ванны, дата и время.



А

Б

Рисунок 5. Гальванический цех одного из заводов г. Владивостока (А). Пластиковая тара объемом 2,7 л для отбора проб (Б)

Время эксперимента равнялось продолжительности рабочей смены в цеху – 8 часов. Емкости были расставлены возле стационарных ванн и открывались в 8.00 с началом рабочего дня. По истечении рабочей смены в 17.00 емкости плотно закрывались, маркировались и транспортировались в лабораторию для проведения дальнейших исследований. Общее количество отобранных проб – 15 шт. (После транспортировки отобранных проб в НОЦ нанотехнологии Инженерной школы ДВФУ из каждого образца после взбалтывания набирали по 100 мл жидкости для проведения анализа на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch, Berlin, Germany). Каждую пробу измеряли в двух режимах работы прибора: nano (0,01–45,0 мкм) и micro (0,08–2000,0 мкм) по 3 раза. Расчет результатов измерений производился по уравнению Ми:

$$\rho - \rho_0 = \frac{\Gamma}{V}(e - e_0),$$

где ρ_0 и e_0 — давление и внутренняя энергия в начальном состоянии, V — объём, ρ — давление, e — внутренняя энергия и Γ — безразмерный коэффициент Грюнайзена, который характеризует термическое давление со стороны

колеблющихся атомов. Данное уравнение описывает связь между давлением и объемом тела при заданной температуре и используется для определения давления в процессе ударного сжатия твердого тела. Полученные данные отображают средний размер частиц и процентное соотношение частиц различной фракции.

Таблица 4).

После транспортировки отобранных проб в НОЦ нанотехнологии Инженерной школы ДВФУ из каждого образца после взбалтывания набирали по 100 мл жидкости для проведения анализа на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch, Berlin, Germany). Каждую пробу измеряли в двух режимах работы прибора: nano (0,01–45,0 мкм) и micro (0,08–2000,0 мкм) по 3 раза. Расчет результатов измерений производился по уравнению Ми:

$$p - p_0 = \frac{\Gamma}{V} (e - e_0),$$

где p_0 и e_0 — давление и внутренняя энергия в начальном состоянии, V — объём, p — давление, e — внутренняя энергия и Γ — безразмерный коэффициент Грюнайзена, который характеризует термическое давление со стороны колеблющихся атомов. Данное уравнение описывает связь между давлением и объемом тела при заданной температуре и используется для определения давления в процессе ударного сжатия твердого тела. Полученные данные отображают средний размер частиц и процентное соотношение частиц различной фракции.

Таблица 4 — Отбор проб для гранулометрического анализа

№ пробы	Электрохимический процесс	Химический состав электролита
1	Осветление алюминия	HNO ₃
2	Травление алюминия	NaOH
3	Сернокислое анодирование	H ₂ SO ₄
4	Обезжиривание алюминия	Na ₂ CO ₃ ; Na ₃ PO ₄
5	Химическое обезжиривание	Лабомид 203
6	Электрообезжиривание 3	Na ₂ CO ₃ ; Na ₃ PO ₄

7	Электрообезжиривание 4	Na_2CO_3 ; Na_3PO_4
8	Холодная промывка	H_2O
9	Снятие травильного шлама	Cr_2O_3 ; H_2SO_4 ; NaCl
10	Травление цветных металлов	HNO_3 ; H_2SO_4 ; HCl
11	Хромирование	H_2CrO_4 ; H_2SO_4
12	Никелирование	NiSO_4 ; MgSO_4 ; Na_2SO_4 ; NaCl ; H_3BO_3
13	Химическое никелирование	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaH_2PO_2 , CH_3COOH
14	Кадмирование	CdO ; NaCN
15	Серебрение	AgCl , K_2CO_3 , AgNO_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

2.3. Измерение массовой концентрации взвешенных частиц

Для определения содержания мелкодисперсных частиц гальванического аэрозоля в воздухе рабочей зоны цеха гальванического производства была произведена серия отбора проб вблизи стационарных ванн.

Был выбран гравиметрический метод оценки концентрации частиц с использованием пробоотборника аспираторного типа «Аспиратор ПУ» (Россия). Использовались гальванические аэрозольные фильтры на основе фильтрующего полотна Петрянова из волокнистой ткани перхлорвинила (тип фильтра АФА-ВП-20-1 по ТУ 95 1892-89 без связующих, с площадью рабочей поверхности 20 см^2 , Кимрская фабрика им. Горького). Данные фильтры характеризуются высокой эффективностью улавливания за счет электростатического притяжения частиц аэрозоля к заряженным волокнам фильтра, для частиц размером $0,1 \text{ мкм}$ коэффициент проскока в фильтре АФА составляет всего $0,1 \%$.

Всего были сняты показания в 7 точках гальванического цеха (Таблица 5), статистическая выборка составляла 3 измерения для каждой точки. Был сделан упор на стационарные ванны никелирования как источников излучения наиболее

токсичных для человека частиц. Высота установки насадки пробоотборника соответствовала уровню дыхания человека – 1,5 м (рис. 6).

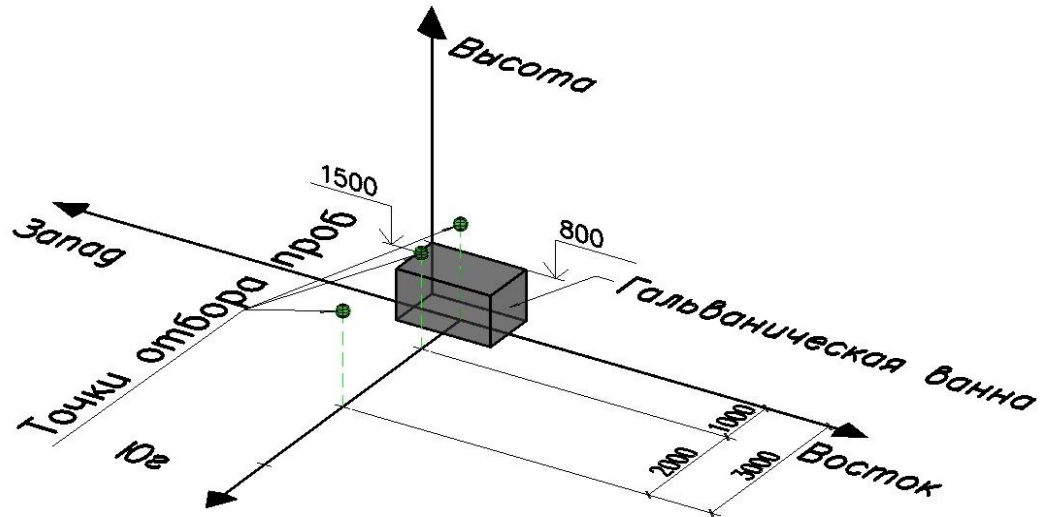


Рисунок 6. Схема эксперимента, с привязкой точек отбора.

Таблица 5 — Точки измерения концентрации частиц

№ точки	Наименование процесса	Примечание
1	Химическое никелирование	Удаленность 1 м
2	Никелирование	Удаленность 1 м
3	Никелирование	Удаленность 3 м
4	Никелирование	Удаленность 5 м
5	Травление алюминия	Удаленность 1 м
6	Кадмирование	Удаленность 1 м
7	Серебрение	Удаленность 1 м

В ходе эксперимента данный пробоотборник был оснащен вторым дополнительным наголовником с насадкой для отбора частиц фракции PM_{10} , взятый с аналогичного aspirатора LVS 3.1 (Ingeniero Nobert Derenda, Германия). Исследуемый диапазон взвешенных частиц для фильтров данного наголовника находится от 0,45 мкм до 10,0 мкм. Верхний предел фракции частиц – 10 мкм (PM_{10}) – был выбран, поскольку частицы этого размера представляют наибольшую опасность для здоровья человека, являясь причиной возникновения респираторных

заболеваний [94, 95]. Выделение фракции PM_{10} отражает современную тенденцию в области контроля взвешенных в атмосферном воздухе веществ [96].

Перед процедурой отбора проб фильтры предварительно высушивали в термостате ТС-1/20 (Россия) в течение 24 часов при температуре 40 °С, затем каждый фильтр пятикратно взвешивали на электронных весах Sartorius (Германия) с определением среднеарифметического значения.

Запыленность воздуха измеряли путем взвешивания фильтров на аналитических весах до и после отбора проб. Каждый фильтр взвешивали пятикратно на электронных весах Sartorius (Германия) с определением среднеарифметического значения. Полученная разница веса фильтров до и после проведения процедуры отбора проб воздуха соответствовала осевшей массе частиц атмосферных взвесей, в том числе фракции PM_{10} .

2.4. Электронная микроскопия взвешенных частиц

После полного высыхания дистиллированной воды в пробоотборниках осадок из твердых частиц распылялся на кусочки двустороннего углеродосодержащего скотча, которые прикреплялись к алюминиевым цилиндрам для проведения дальнейших исследований под сканирующим электронным микроскопом.

Исследования проведены в лаборатории микро- и наноисследований ДВГИ ДВО РАН (рук. лабораторией, к.г.-м.н. В.В. Иванов) на двух аналитических сканирующих электронных микроскопах:

1) JSM-6490 LV (Jeol, Япония), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) INCA Energy, X-max 80 и волнодисперсионным спектрометром (ВДС) INCA Wave (производства Oxford Instruments, Англия);

2) Lyra 3 XMN (Tescan, Чехия) – двухлучевом (сочетание электронной и ионной колонн в одной камере) с катодом Шоттки (с полевой эмиссией), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (ЭДС) AZtec, X-Max 80 Standart.

Препараты предварительно были напылены углеродом. Приближенно-количественный элементный анализ проводился в точках в режиме отраженных электронов (BSE-детектор) при рабочем расстоянии 9–10 мм и ускоряющем напряжении 20 кВ. Результаты исследования получены и обработаны при использовании программ качественного и количественного элементного анализа – INCA Point & ID и AZtec.

2.5. Изучение распространения гальванического аэрозоля в городской воздушной среде

С целью определения уровня воздействия гальванического производства на селитебные территории городской среды, измерения проводились при помощи сети автоматических метеостанций, развернутой в 3 точках г. Владивосток на территории завода ПАО «Дальприбор» с гальваническим производством. Параметры, измеряемые метеостанциями:

- температура, °С, погрешность $\pm 0,1$ °С;
- относительная влажность — 10–90 %, погрешность 2 %;
- концентрация частиц — $PM_{2.5}$, PM_{10} (0,0–999,9 мкг/м³), шаг измерения 0,3 мкг/м³, погрешность 15 %;
- направление и скорость ветра — 0–50 м/с, шаг измерения 0,1 м/с, погрешность 1 м/с.

Данные с автоматических метеостанций (осредненные за 10 мин) передаются по каналам связи GSM/GPRS/EDGE/2G/3G на удаленный ftp/html-сервер с периодичностью 1–2 раза в сутки. Доступ к файлам может быть обеспечен из любого места с выходом в интернет.

Размещение приборов стационарное, с питанием от сети 220 В. В случае отключения сетевого питания прибор обеспечивает автономную работу до 2 суток. Исполнение прибора по стандарту IP67, температурный диапазон работы –30...+50 °С. Автоматическая метеостанция в сборе представляет собой «башню»,

состоящую из метеодатчиков и блока управления, установленную на треножном штативе (рис. 7).

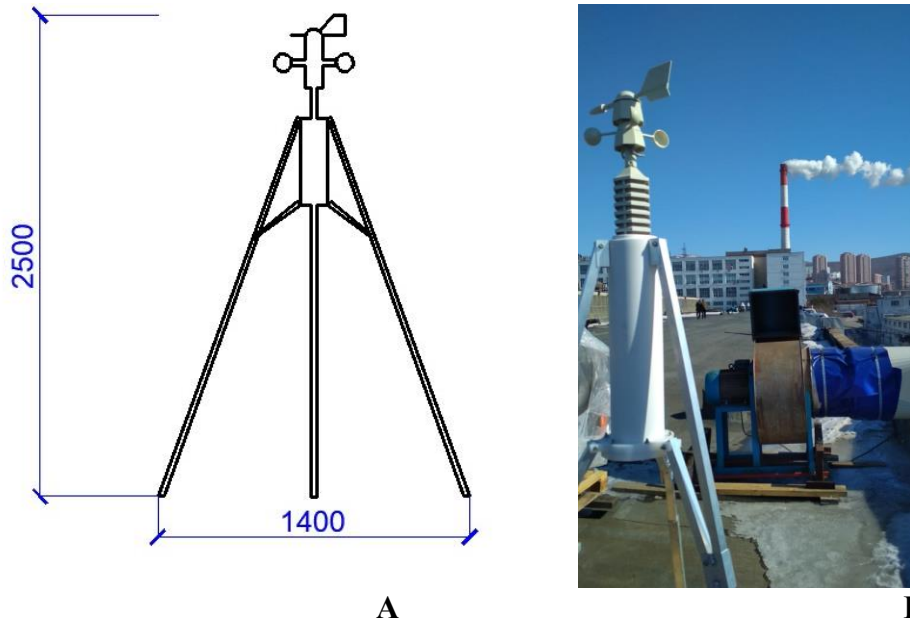


Рисунок 7. Автоматическая метеостанция для измерения параметров атмосферного воздуха: **А** – схема устройства автоматической станции; **Б** – автоматическая станция, установленная в точке 2

Были проанализированы данные, поступившие на сервер с автоматических метеостанций в период с 01 по 31.03.2021 г. Объем данных за одни сутки составлял 144 записи по каждой метеостанции. Достоверные диапазоны колебания концентраций взвешенных частиц рассчитаны с помощью программного пакета STATISTICA.

2.6. Токсикологическая оценка характеристик нано- и микрочастиц, сформированных в результате электрохимических процессов

Культуры микроводорослей для эксперимента предоставлены ЦКП «Морской биобанк» Национального научного центра биологии моря Дальневосточного отделения Российской академии наук (ННЦМБ ДВО РАН). Биологический анализ токсичности техногенных частиц гальванического происхождения проводили *in vivo* на двух тест-объектах (морских микроводорослях): *Heterosigma akashiwo* [97], красной водоросли *Porphyridium purpureum* [98] — и диатомовой водоросли *Chaetoceros muelleri* [99]).

Культивирование микроводорослей и условия испытаний на токсичность поддерживались в соответствии с Руководством OECD по испытанию химических веществ, испытание № 201 [100] с небольшими изменениями, как описано ранее [101, 102]. Виды микроводорослей были выбраны на основании их численности среди микроводорослей Японского моря [104] и пригодности в качестве тест-объектов в экотоксикологии [102, 103–106]. Ранее мы подтвердили чувствительность использованных видов микроводорослей в качестве тест-организмов к техногенным частицам твердой составляющей гальванического аэрозоля [102].

Поскольку, как уже отмечалось выше, степень токсикологического воздействия техногенных частиц гальванического производства часто связывают с размером его частиц, мы выполнили исследования токсичности фракций, полученных в результате работы 4 различных электрохимических процессов с размером частиц менее 450 нм. Для разделения макро- и микрочастиц раствор был предварительно профильтрован через шприцевые фильтры с размером пор 0,45 мкм. Количественные характеристики растворов с частицами были измерены на проточном цитометре CytoFLEX (BeckmanCoulter, США) с помощью ультрафиолетового лазера $\lambda = 405$ нм. Предварительно цитометр был откалиброван смесью флуоресцентных частиц Megamix-Plus SSC и Megamix-Plus FSC (BioCytex, Франция) для калибровки размеров во избежание артефактов. Частицы каждого размера имеют разную интенсивность флуоресценции в канале FITC (максимум флуоресценции 525 нм), что позволяет отделить их от фонового сигнала и разделить на группы.

Оценку воздействия суспензии нано- и микрочастиц электрохимических процессов на клетки микроводорослей проводили в 24-луночных планшетах. Каждую лунку заполняли 1 мл культуры клеток микроводорослей и 1 мл разбавленной рабочей суспензии для получения конечных концентраций 10, 50 и 100 %. Отфильтрованную морскую воду без техногенных частиц добавляли в контрольную группу. Воздействие каждой использованной концентрации и контрольной группы проводили в четырех биологических повторениях.

Подсчет числа живых клеток микроводорослей, регистрацию морфологических и биохимических изменений в ходе эксперимента проводили на проточном цитометре CytoFLEX (Beckman Coulter, Индианаполис, Индиана, США) с программным пакетом CytExpert v.2.4. Изменения клеток микроводорослей 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 [107]. Мембранный потенциал клеток микроводорослей оценивали с помощью липофильного, положительно заряженного флуоресцентного красителя 3,3'-дигексилосакарбоцианина йодида (DiOC6) [107, 108].

Для определения размера клеток микроводорослей использовали набор для калибровки размера, партия F13838 (Molecular probes, Юджин, Орегон, США) с сертифицированным распределением размеров 1, 2, 4, 6, 10, 15 мкм для излучения прямого рассеяния. Каналы излучения были выбраны в соответствии с максимальным выбросом красителей, предоставленных производителем (Molecular probes, Юджин, Орегон, США). Синий лазер (488 нм) проточного цитометра CytoFLEX был выбран в качестве источника возбуждающего света. Конечные точки токсичности, использованные в данной работе, и параметры их регистрации приведены в Таблица 6. Каждый образец измеряли при скорости потока 100 мкл/мин в течение 30 с.

Таблица 6 — Критерии оценки токсичности и условия их регистрации

Конечная точка	Время, h	Биомаркер	CytoFLEX канал излучения, nm
Подавление скорости роста	24, 72	PI	ECD, 610
Мембранный потенциал	24, 72	DiOC6	FITC, 525
Размер	24, 72	Forward scatter intensity	FSC

Перед оценкой ингибирования роста и мембранного потенциала каждого вида микроводорослей мы провели серию предварительных измерений для определения оптимальной концентрации флуоресцентных красителей и оптимальной продолжительности окрашивания по аналогии с предыдущей работой [101]. Время регистрации для используемых конечных точек было выбрано в соответствии со стандартными методами, обычно используемыми для оценки токсичности исследуемого вещества в водной системе с модельными организмами микроводорослей [109–113].

Подавление скорости роста и изменение размера клеток микроводорослей следует оценивать как критерий прямого цитотоксического воздействия или как показатель смертности.

Изменения мембранного потенциала могут указывать либо на предварительную стадию токсического действия, либо на адаптационную способность организмов в зависимости от токсического вещества [114, 115]. Снижение мембранного потенциала (деполяризация) может сопровождаться изменением эластичности мембраны, потерей липидных микродоменов и изменением ионной проницаемости [116]. Целостность и нормальная работа мембран являются жизненно важными параметрами для живых организмов, поскольку они обеспечивают барьерно-защитную функцию.

Морфологические изменения клеток микроводорослей наблюдали и фиксировали с помощью оптического микроскопа с увеличением $1000 \times$ Axio Imager Z2 (Carl Zeiss, Оберкохен, Германия) для фотосъемки и программы компьютерной морфометрии «Axio Vision 4.2». (Carl Zeiss, Германия). Для вывода результатов использовалось специализированное программное обеспечение ZEN 2 (Carl Zeiss, Германия).

Статистический анализ выполняли с использованием программного пакета GraphPad Prism 8.0.2 (GraphPad Software, Сан-Диего, Калифорния, США). Для анализа применяли односторонний тест ANOVA. Статистически значимым считали $p \leq 0,05$.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ПРОБ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АЭРОЗОЛЯ

В настоящей 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. Все описания составлены по собственным наблюдениям автора. Полученные автором данные были опубликованы в статьях [117–120]. В полном объеме они рассматриваются ниже.

3.1. Количественный состав

Полученные результаты исследований свидетельствуют о многократном преобладании частиц мельчайшей фракции по сравнению с частицами фракций 1–10 мкм (табл. 7).

Таблица 7 — Количественный состав частиц гальванического аэрозоля в гальваническом цехе

№ за-мера	Электрохимический процесс	L	№ пробы	PM _{0,3}	PM _{0,5}	PM ₁	PM ₃	PM ₅	PM ₁₀
1	Осветление Al	0	1	241147321	27334464	3728571	494107	204643	26429
2	Осветление Al	1		227396786	22243393	2748929	377321	155893	17321
3	Осветление Al	3		221426429	21623393	2678929	365536	145536	19643
4	Травление Al	0	2	216969464	22688393	2915000	407143	168214	21071
5	Травление Al	1		240084821	23589107	2850179	421607	164464	20536
6	Травление Al	3		218697857	21319107	2671071	393214	158929	18393
7	Сернокислое анодирование	0	3	246164286	21822143	2510357	387143	157679	20357
8	Сернокислое анодирование	1		235722679	20709821	2598214	412143	176964	22143

№ за-ме-ра	Электрохимический процесс	L	№ про-бы	PM _{0,3}	PM _{0,5}	PM ₁	PM ₃	PM ₅	PM ₁₀
9	Сернокислое анодирование	3	3	270116071	22805179	2523929	380000	152857	15357
10	Обезжиривание Al	0	4	243330179	29942679	4779821	1108393	412143	35536
11	Обезжиривание Al	1		203705179	21568214	2430536	379107	158750	21786
12	Обезжиривание Al	3		209848571	22188214	2429643	374107	155714	20179
13	Химическое обезжиривание	0	5	370734464	131011964	63129286	32486786	19671071	3648929
14	Химическое обезжиривание	1		249430357	26145714	3519821	492857	191964	22500
15	Химическое обезжиривание	3		251813750	26573036	3613393	526964	216786	28393
16	Электрообезжиривание 3	0	6	251251786	25302857	3471964	498929	202321	28393
17	Электрообезжиривание 3	1		222533393	21927857	2992500	445000	183393	21607
18	Электрообезжиривание 3	3		247669286	23407500	3202857	513571	211607	32679
19	Снятие травильного шлама	0	7	287559286	27565893	3394107	562679	233036	35536
20	Снятие травильного шлама	1		262072679	22862500	2841964	446071	183929	26071
21	Снятие травильного шлама	3		281093393	24144821	2878214	426071	177500	26071
22	Травление цветных металлов	0	8	273429821	27023214	3129286	488393	212321	27143
23	Травление цветных металлов	1		259968036	25299107	2944643	438036	182143	23393
24	Травление цветных металлов	3		257139286	24441964	2907679	432143	184286	27857
25	Хромирование	0	9	228815179	24073929	3160536	579821	283214	56071
26	Хромирование	1		221768036	20414286	2562500	402679	171071	24286
27	Хромирование	3		218698036	20713750	2643214	413571	169286	22679
28	Никелирование	0	10	166470714	17251964	2295536	428036	192500	28393
29	Никелирование	1		176129643	16159107	2035179	335000	139464	23214
30	Никелирование	3		170483929	16325536	2106250	356071	156250	22857

№ за-ме-ра	Электрохимический процесс	L	№ про-бы	PM _{0,3}	PM _{0,5}	PM ₁	PM ₃	PM ₅	PM ₁₀
31	Серебрение	0	11	153599286	16458929	2560536	449821	196250	28571
32	Серебрение	1		163013929	18321607	3073393	478750	195179	26071
33	Серебрение	3		150490893	16171071	2598750	433214	175000	23571
34	Цинкование	0	12	212316071	19833750	2525000	445536	196071	32143
35	Цинкование	1		231096964	19339286	2502500	403929	159107	20000
36	Цинкование	3		216548036	18373571	2462143	406786	175000	25714
37	Олово-висмут	0	13	204570000	17429286	2388214	399464	170714	24821
38	Олово-висмут	1		207878036	17325179	2418214	386250	163929	21964
39	Олово-висмут	3		198990000	17259821	2375893	365536	152321	17679
40	Хроматирование	0	14	194596071	16603214	2195714	344821	139643	20714
41	Хроматирование	1		209583929	17577679	2360179	381964	155893	21429
42	Хроматирование	3		194693214	16802143	2299821	375357	158036	19286
43	Химическое никелирование	0	15	184300000	22040714	5597143	2051071	1070357	146429
44	Химическое никелирование	1		180073571	19436429	3437143	792500	358571	55714
45	Химическое никелирование	3		170112500	19012500	3270000	673929	309286	41786

Мельчайшие частицы тяжелых металлов промышленных аэрозолей способны проникать глубоко в органы дыхания человека и далее распространяться по организму [121], являясь причиной развития хронических заболеваний и общего снижения работоспособности персонала. Частицы, сопоставимые с размером клеток, особенно частицы 0,1 мкм и менее, представляют собой опасность для всех эукариот, как для одноклеточных, которые могут фагоцитировать частицы таких размеров, так и для многоклеточных организмов, которые особенно уязвимы мелкой фракцией. В природе практически не встречаются частицы такого размера, содержащие металлы, поэтому за годы эволюции не было выработано подходящего механизма ответа на этот поражающий фактор. Неспецифический иммунитет и окисление активным кислородом, напротив, приводит к еще большему усугублению ситуации и гибели клеток. Количество частиц фракции менее 0,3 мкм более чем в 10 000 раз превышает количество частиц фракции PM₁₀. Максимальное количество частиц фракций 0,3 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.

Максимальное количество частиц $PM_{0,3}$ зафиксировано вблизи ванны никелирования. Это стационарная ванна с температурой обработки 15–25 °С для электрохимической обработки металлов с системами вентиляции и нагрева от источника постоянного тока. Так как пробы отбирались непосредственно над содержимым стационарных гальванических ванн, то полученные результаты свидетельствуют о малой размерности первичных частиц промышленных аэрозолей, сформированных в момент протекания электрохимических процессов. В основном первичные частицы имеют параметры менее 0,3 мкм.

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 [119, 120]. 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.

3.2. Гранулометрический состав

Размерность частиц твердой составляющей гальванического аэрозоля имеет неравномерный состав и варьирует от наночастиц с размерностью менее 0,1 мкм до крупных агрегатов с габаритами в несколько десятков микрометров. Результаты измерения гранулометрического состава взвешенных частиц методом осаждения свидетельствуют, что в гальваническом производстве встречаются два варианта взвеси. Показания гранулометрического анализа значительно различаются между собой для разных проб. На рис. 8 и 9 представлены типичные графики распределения частиц по результатам гранулометрического анализа: во-первых, с

преобладанием частиц фракции менее 10 мкм (Рисунок 8) и, во-вторых, с преобладанием частиц размерностью свыше 700 мкм (Рисунок).

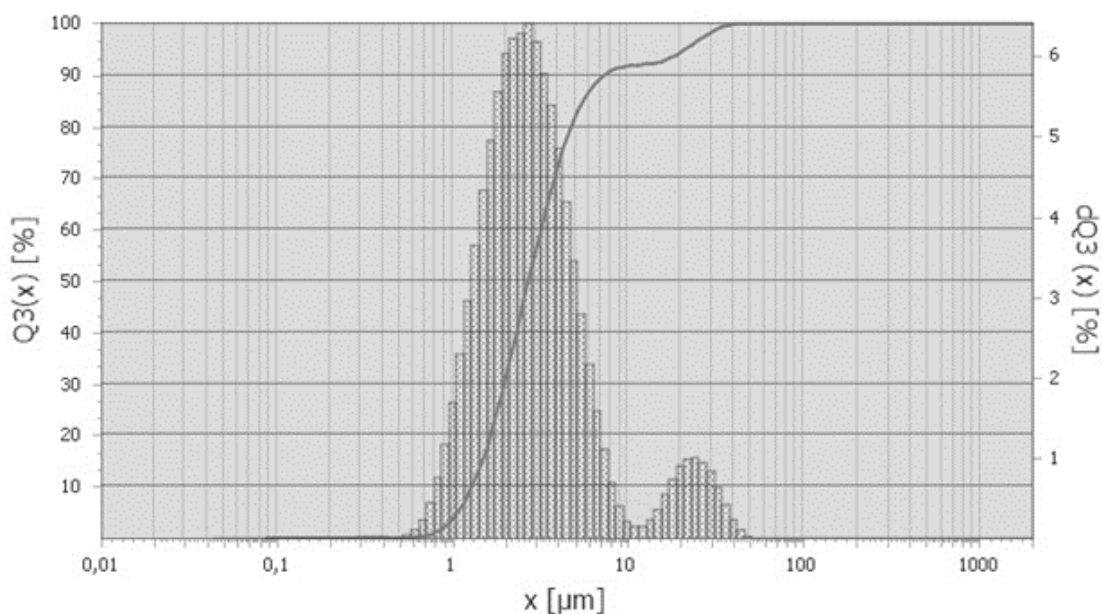


Рисунок 8. Гранулометрический состав пробы № 4 (обезжиривание алюминия)

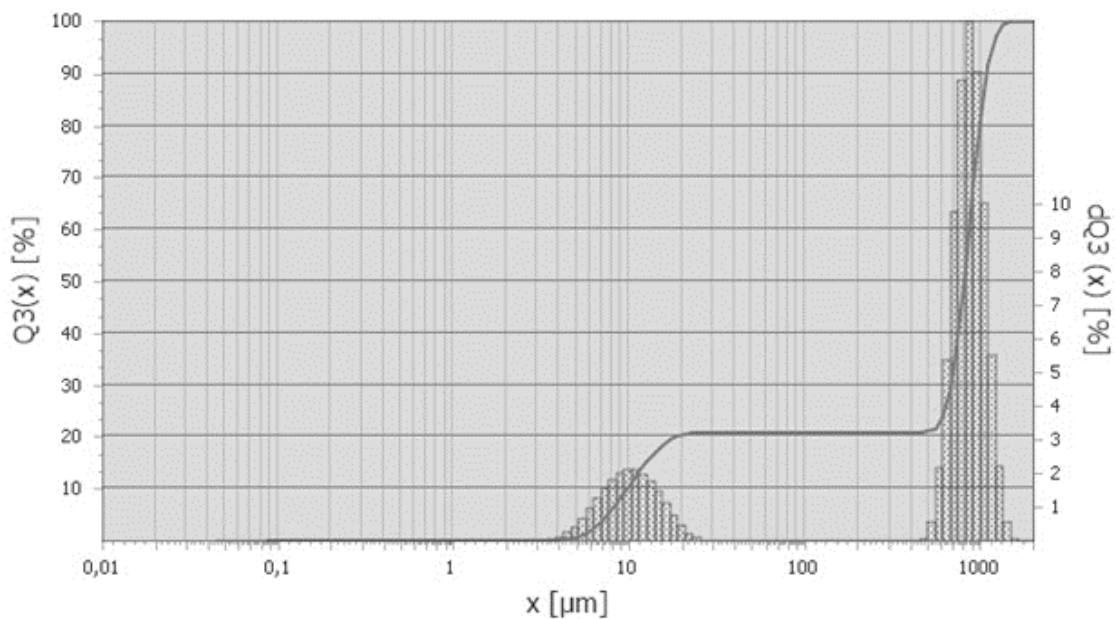


Рисунок 9. Гранулометрический состав пробы № 12 (цинкование)

Данные гранулометрического анализа демонстрируют количественное преобладание крупных частиц. Выявленное несоответствие результатов двух использованных нами методик связано как с различиями отбора проб, так и с поведением частиц в воздушной среде. 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. Следует отметить, что сам замер связан с пропускной способностью выбранных фильтров – 0,45 мкм, т.е. взвешенные в воздухе частицы, имеющие меньшие габариты, свободно проходили аспиратор, не осаждались на фильтре. Следовательно, необходимо предположить, что при проведении эксперимента с фильтрами, имеющими более низкую пропускную способность, полученные результаты могут превысить полученные значения. Хотя традиционно принято считать, что, несмотря на значительное количественно содержание, ультратонкие частицы вносят небольшой вклад в общую массу взвешенных в воздухе частиц [122].

3.3. Сканирующая электронная микроскопия и химический состав

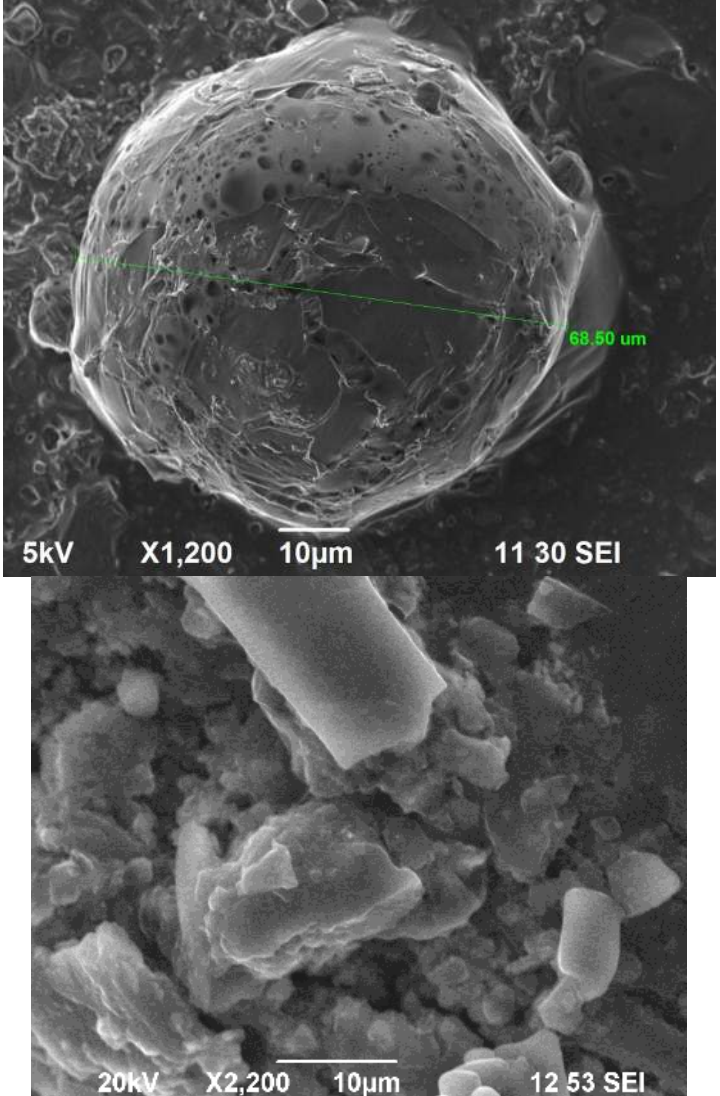
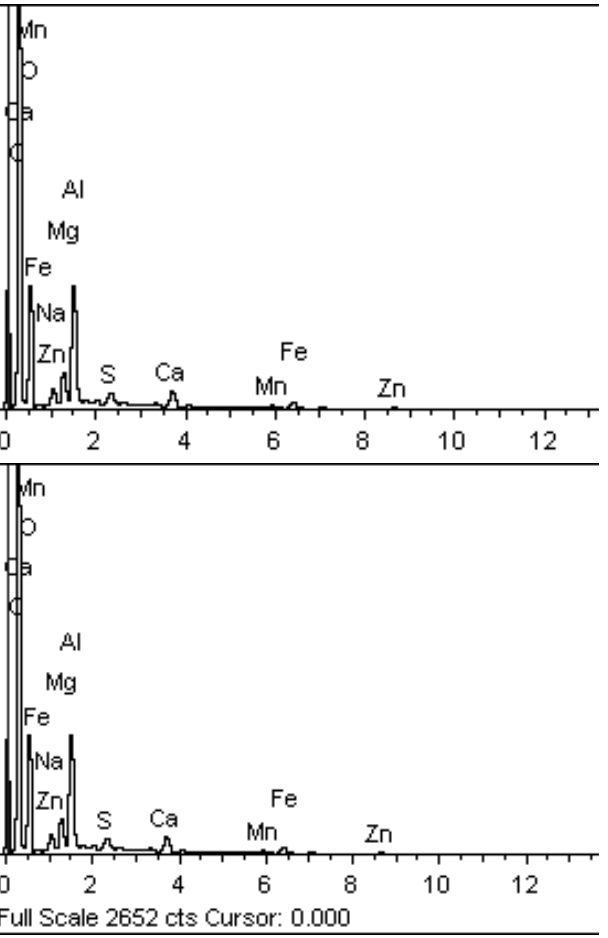
Мы изучили морфологию наиболее крупных нано- и микрочастиц с помощью сканирующего электронного микроскопа, поскольку морфологическое строение имеет большое значения для определения уровня их токсичности. Например, ранее сообщалось, что частицы промышленных аэрозолей дендритной и веретенообразной формы более цитотоксичны [123, 124]. Мы полагаем, что отчасти это связано с тем, что острые тонкие концы этих частиц способны вызывать значительные механические повреждения клеточных оболочек, что в свою очередь приводит к смерти клеток.

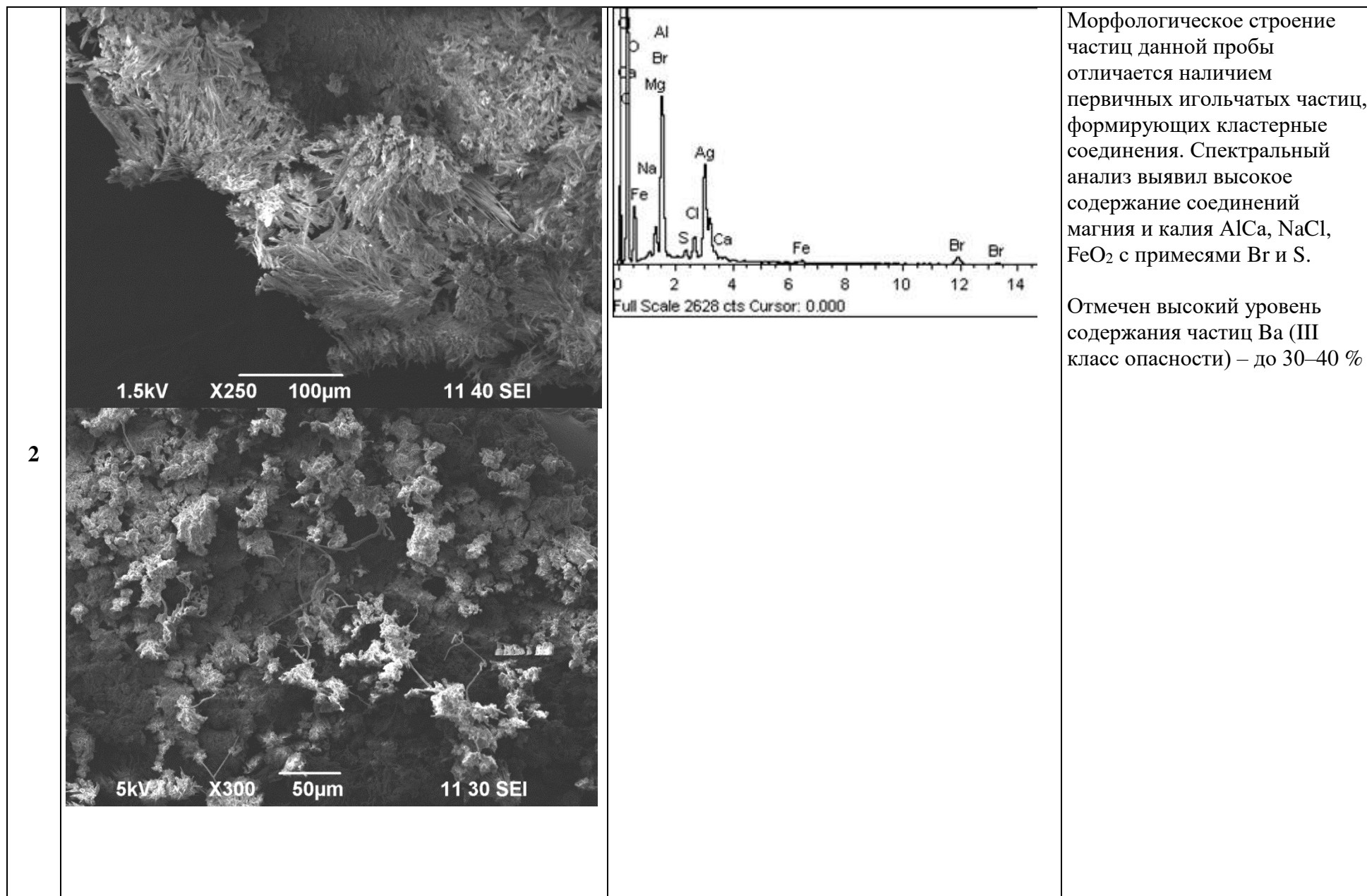
В табл. 8 представлены микрофотографии строения частиц, выполненные под сканирующим электронным микроскопом, а также их энергодисперсионный анализ. Последний был применен нами, поскольку под электронным микроскопом атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение, что позволяет исследовать их энергетический спектр и сделать выводы о качественном и количественном составе

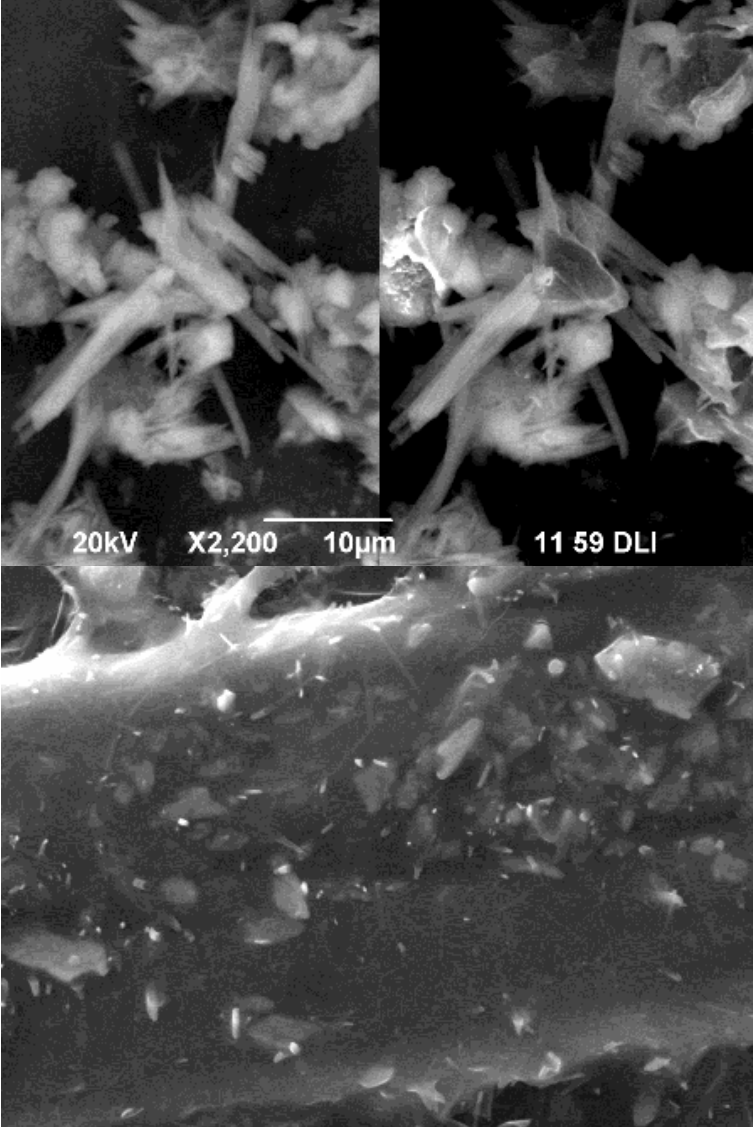
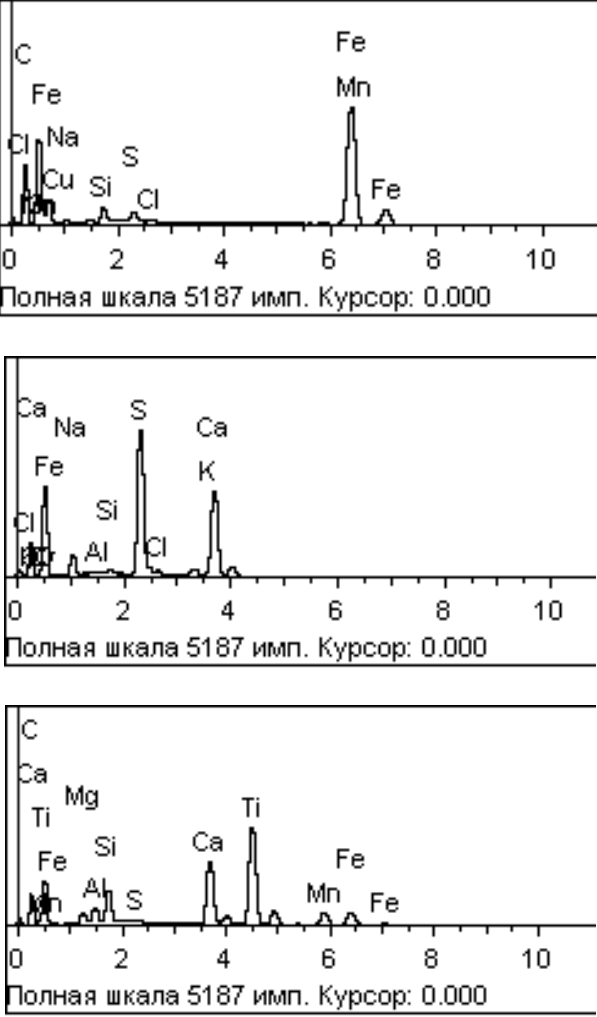
проб. На приведенных в работе микрофотографиях разные спектры отмечены стрелками или рамками. В табл. 8 приведены наши данные о химическом составе частиц, полученных от всех 15 электрохимических процессов по результатам энергодисперсионного анализа. Отметим, что подобный подробный химический анализ для каждого вида электрохимического процесса в гальваническом производстве с сопутствующими микрофотографиями выполнен впервые.

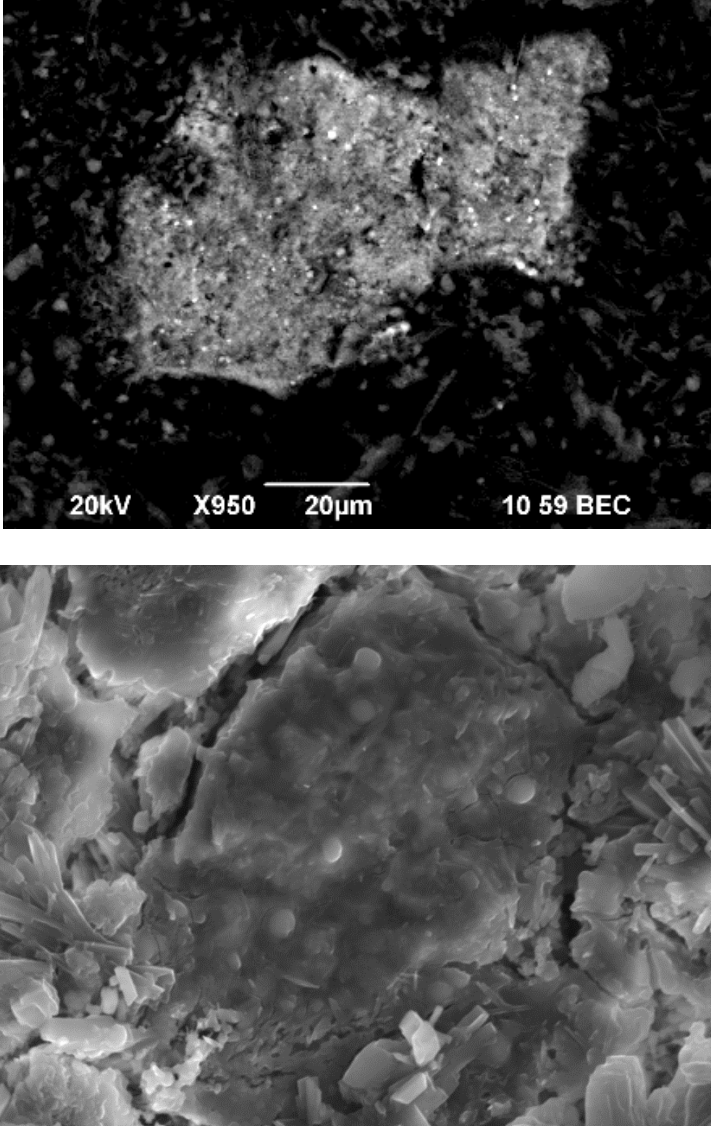
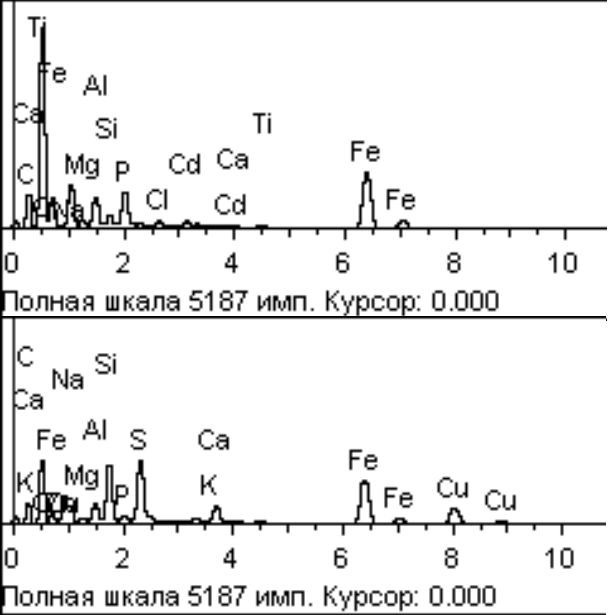
В процессе микроскопического анализа твердых частиц выявлено формирование крупных агрегатов и скоплений первичными частицами промышленных аэрозолей, что является подтверждением роста геометрических параметров частиц, которые были установлены в результате количественного анализа первичных частиц лазерным счетчиком и гранулометрического анализа осевших частиц, отобранных по истечении длительности рабочей смены. Тем самым наглядно продемонстрировано доказательство увеличения размерности частиц с течением времени из-за слипания первичных частиц, взвешенных в воздушной среде и формирующих более крупные агрегаты в процессе витания в воздухе. Неоднородность содержания химических элементов предопределена технологической особенностью электрохимических процессов внутри цеха гальванического производства и различного предназначения гальванических ванн под обрабатываемые детали из алюминия и других цветных металлов. В дополнение следует отметить, что разнородный химический состав и изменение фракционного состава твердых частиц обусловлены физико-химическими превращениями первичных частиц в процессе их распространения в воздушной среде [125].

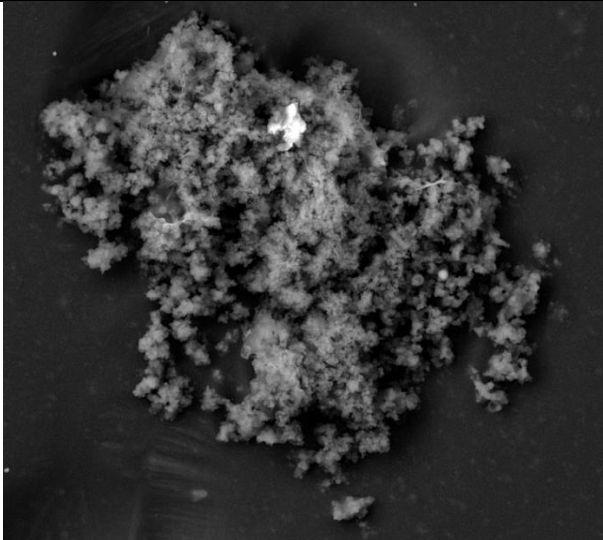
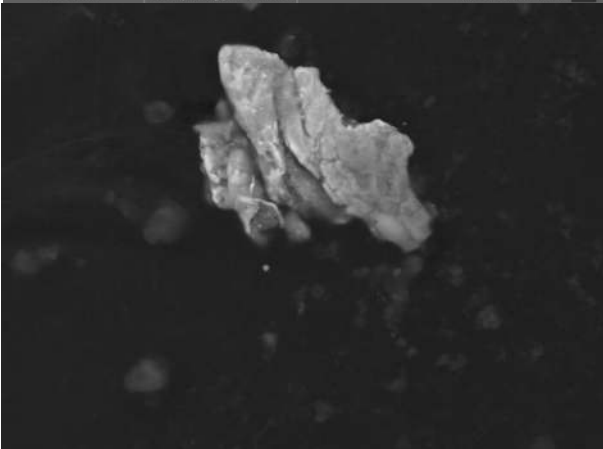
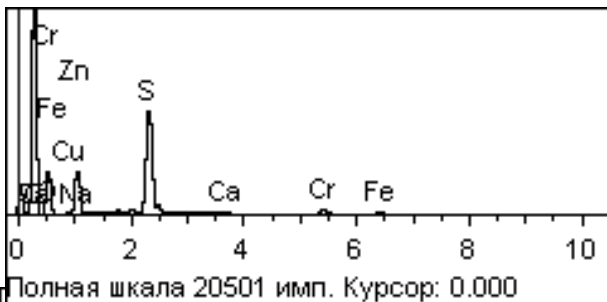
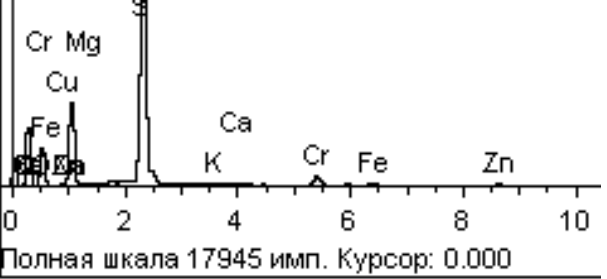
Таблица 8 — Сводная таблица результатов сканирующей микроскопии частиц

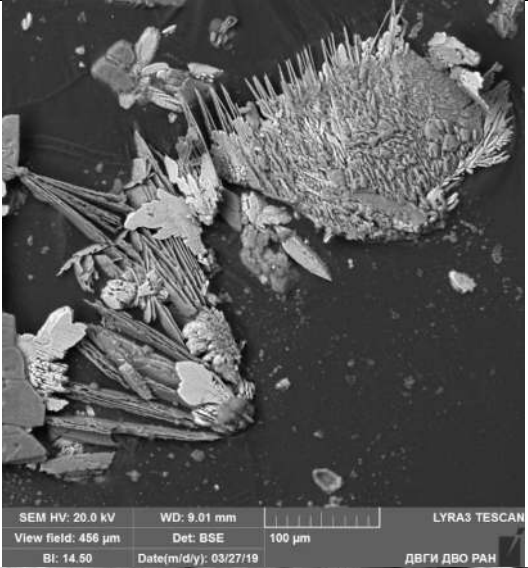
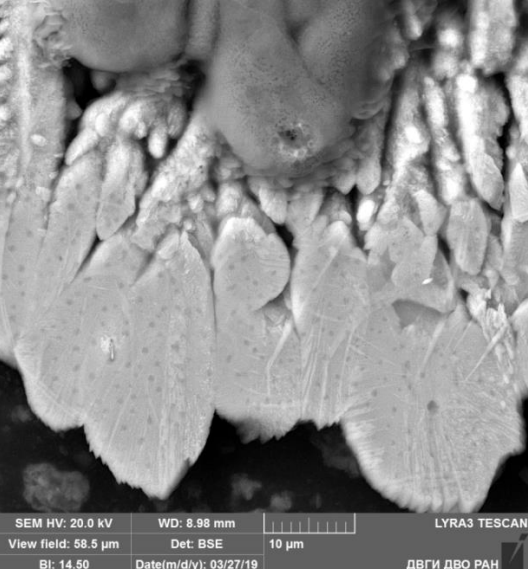
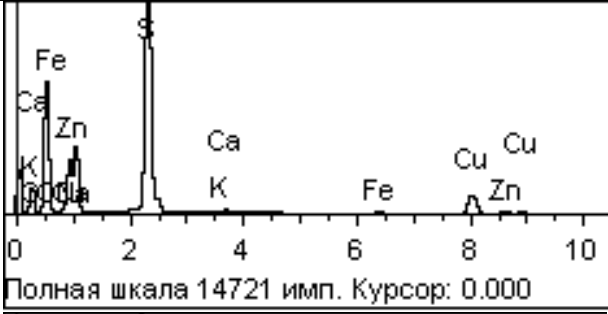
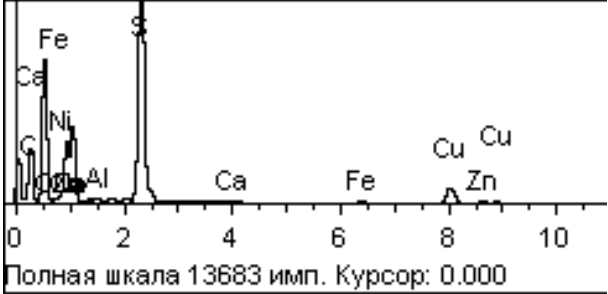
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
1		 <p>Full Scale 2652 cts Cursor: 0.000</p>	<p>Морфологически частицы имеют сфероидное и пластинчатое строение. Отдельные сфероидные частицы достигают размеров нескольких десятков микрометров. Спектральный анализ выявил высокое содержание соединений калия AlK, NaK, MgK, FeK, ZnK, CoK на уровне 15– 50 % от общего количества.</p> <p>Уровень содержания частиц Zn (I класс опасности) – 3 %</p>

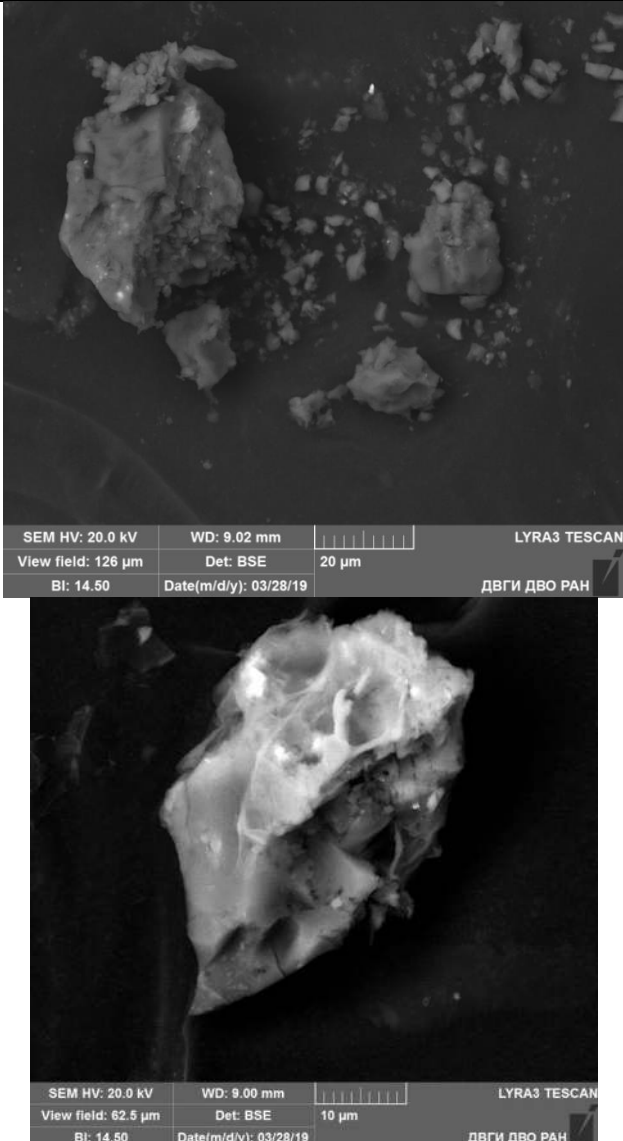
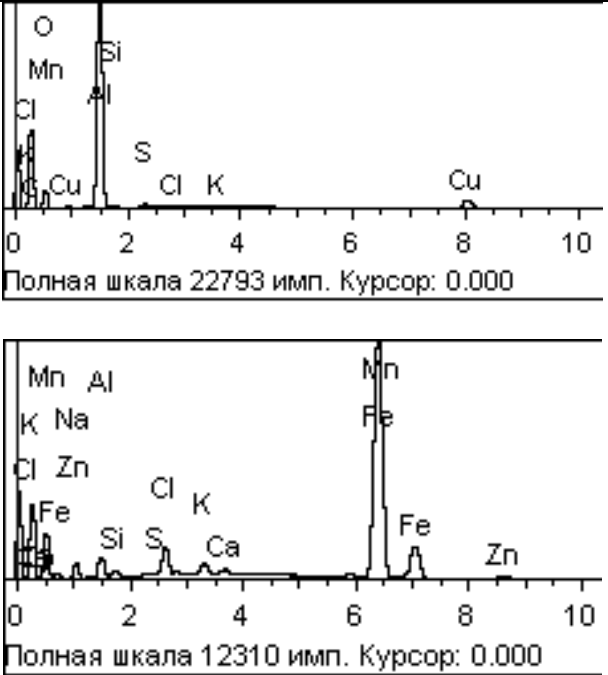


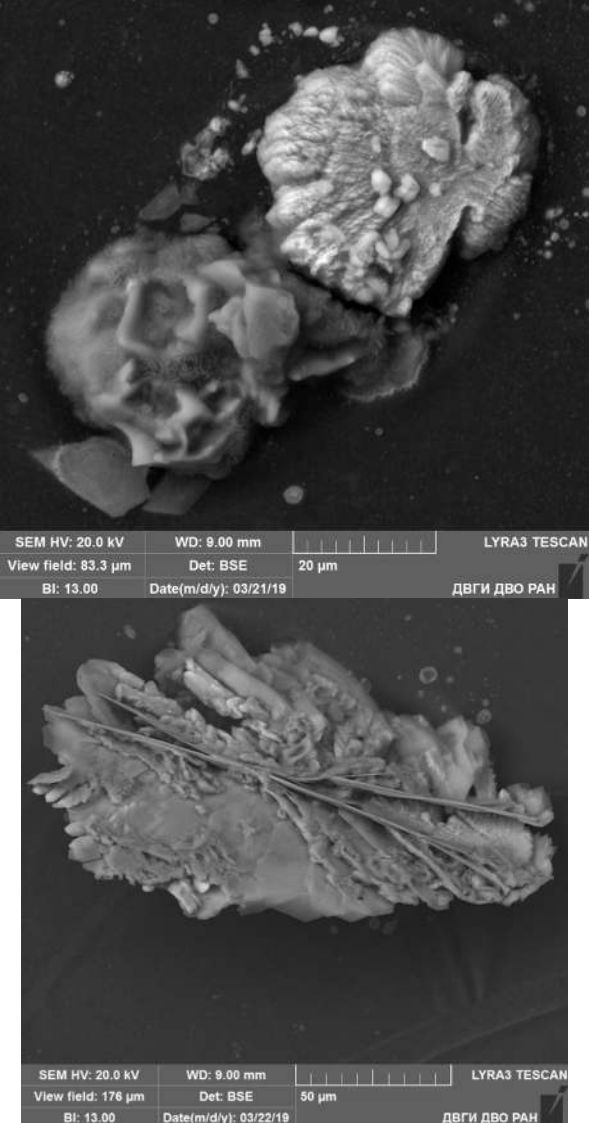
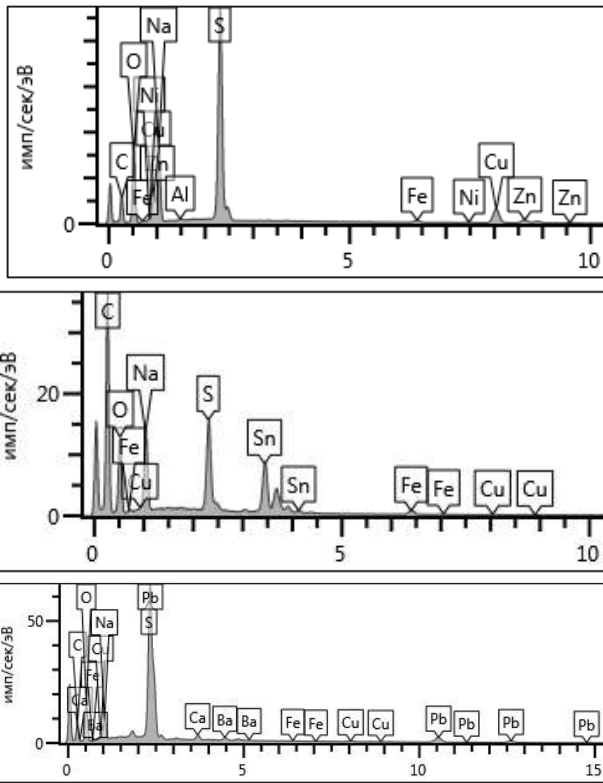
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
3		 <p>Полная шкала 5187 имп. Курсор: 0.000</p> <p>Полная шкала 5187 имп. Курсор: 0.000</p> <p>Полная шкала 5187 имп. Курсор: 0.000</p>	<p>Частицы данной пробы имеют различное геометрическое строение, встречаются сферические частицы и частицы игольчатой и остроугольной формы. Выявлено преобладающее содержание частиц Fe – на уровне 70 %. В основном это соединения FeO₂ и FeK. Встречаются соединения S – 17 % и Ti – 28 %.</p> <p>Следует отметить наличие частиц тяжелых металлов второго класса опасности – Cr (от 1 до 11 %) и Cu (на уровне 1–2 %)</p>

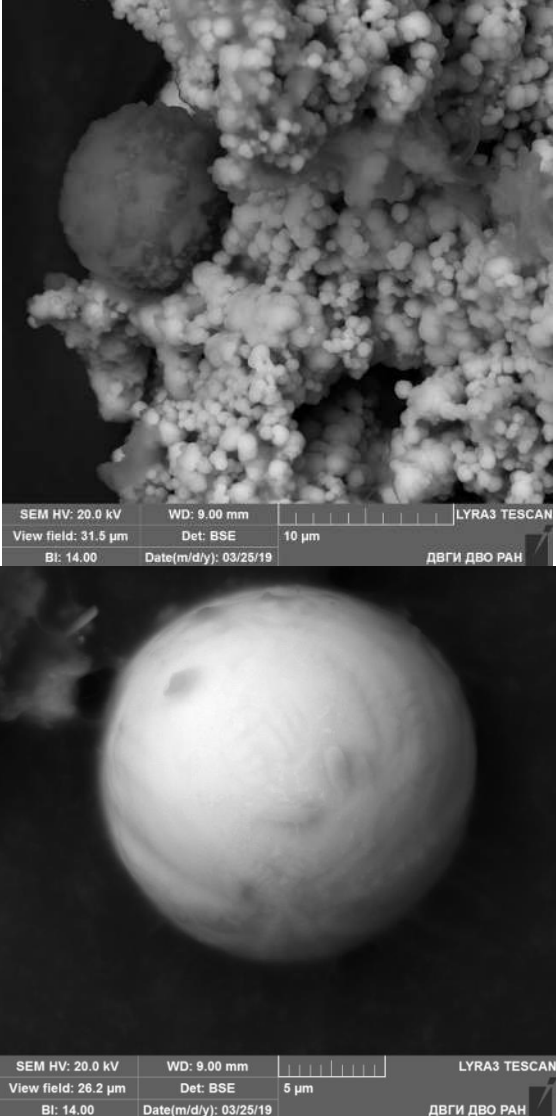
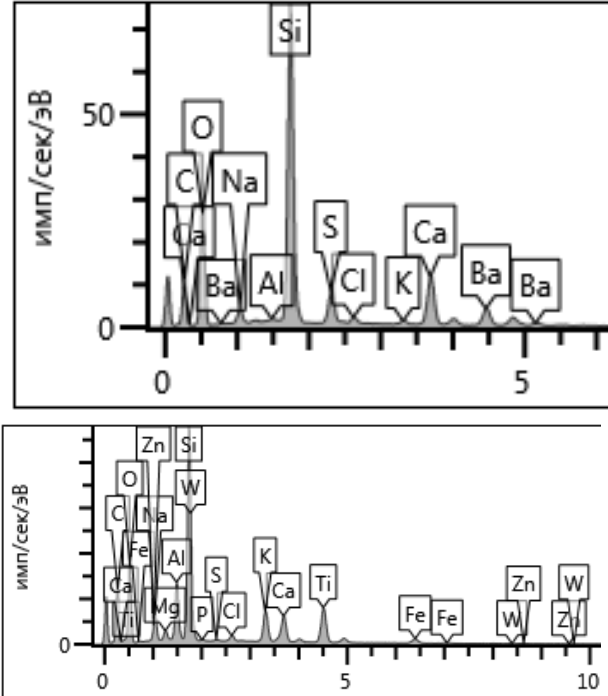
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
4			<p>Твердые частицы представлены в виде скоплений и агломератов, которые имеют пластинчатую форму, с вкраплениями частиц оксида железа сферической формы (от 10 до 30 %). Встречаются соединения К(FeК, КО), Na (от 10 до 20 %) и Si (от 3 до 20 %).</p> <p>Уровень содержания элементов первого класса опасности – Cd находится в пределах от 1 до 2 %, Zn – 2 %. Элементов второго класса опасности – Cu от 1 до 16 % и Ni от 2 до 5 %</p>

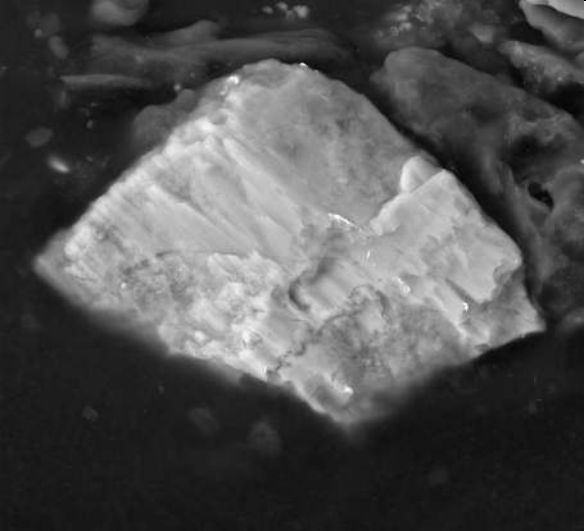
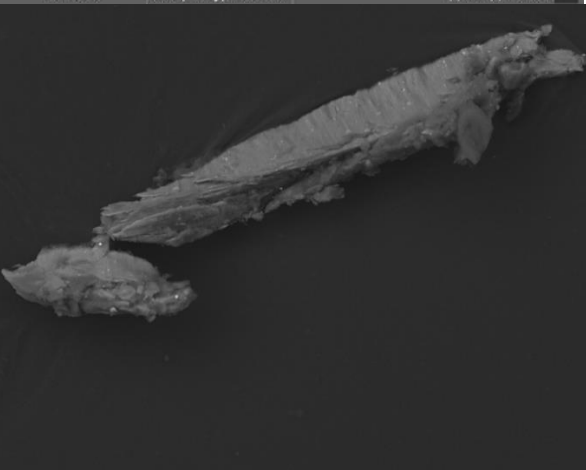
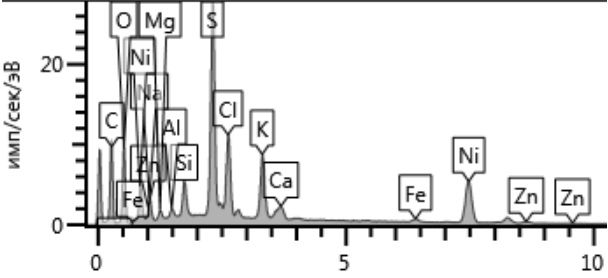
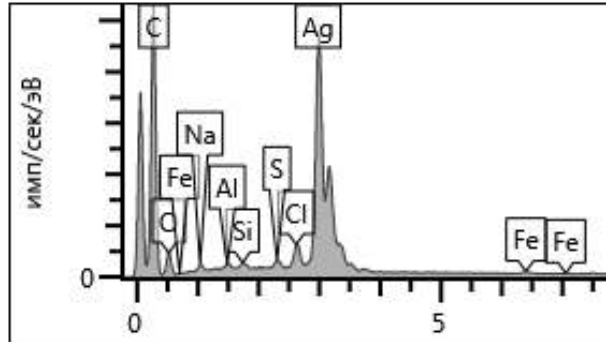
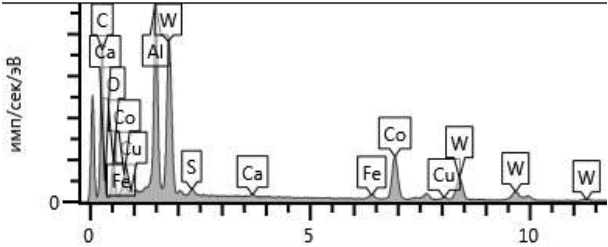
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
5	 <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 8.48 mm LYRA3 TESCAN View field: 177 µm Det: BSE 50 µm BI: 14.50 Date(m/d/y): 03/27/19 ДВГИ ДВО РАН</p>  <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 8.42 mm LYRA3 TESCAN View field: 66.2 µm Det: BSE 20 µm BI: 14.50 Date(m/d/y): 03/27/19 ДВГИ ДВО РАН</p>	 <p>Полная шкала 20501 имп. Курсор: 0.000</p>  <p>Полная шкала 17945 имп. Курсор: 0.000</p>	<p>Частицы представлены в виде агломератов, каплевидных скоплений. Чаще всего встречаются соединения Na-S-O (Cr, Zn, Cu), реже окислы железа и алюминия, единичные зерна алюмосиликатов и NaCl. Преобладают соединения S, Na и K — от 15 до 30 %. На фотографии отчетливо видна крупная частица оксида Al ярко белого цвета и частица оксида Fe на фотографии ниже.</p> <p>По результатам химического состава частиц выявлено наличие тяжелых металлов первого класса опасности (Zn) на уровне от 1 до 4 %. И второго класса опасности (Cu и Cr) — от 1 до 5 %</p>

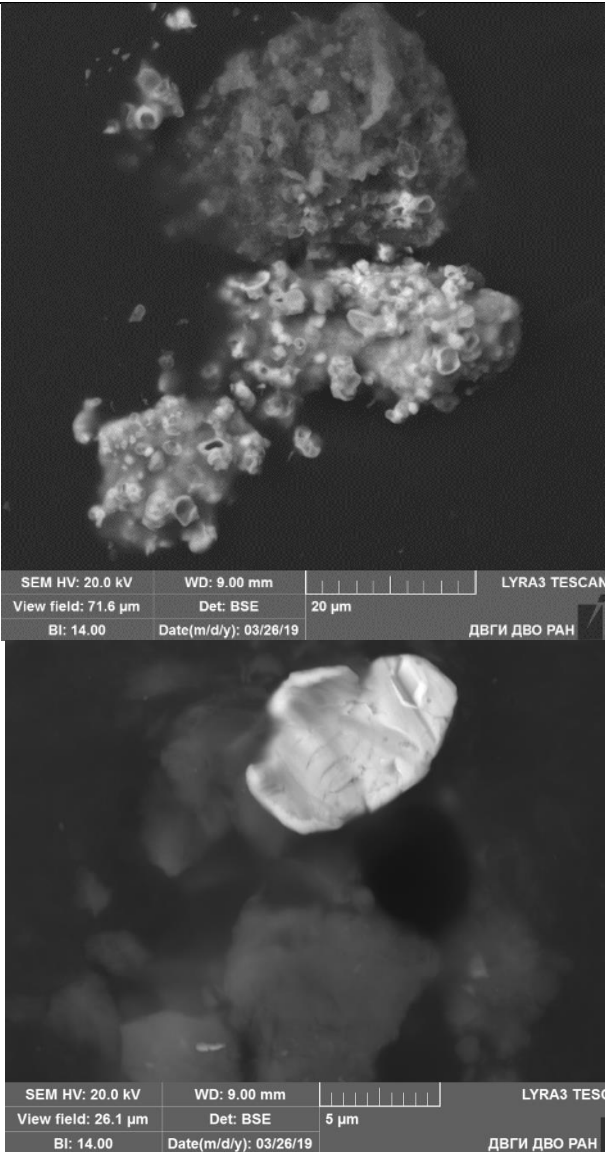
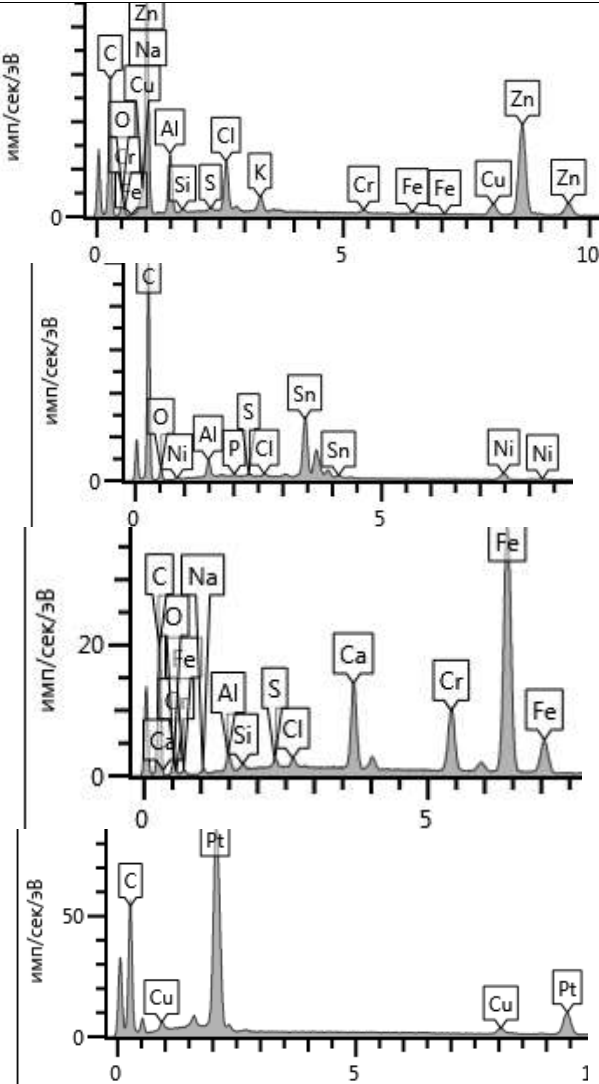
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
6	 	 	<p>Образец представлен дендритовидными частицами, реже пластинчатыми с остроугольными окончаниями. Основной состав частиц – соединения Na-S-O с различным содержанием Cu и Zn. Единичные зерна Pb-S-O.</p> <p>Уровень содержания частиц тяжелых металлов I класса опасности (чрезвычайно опасные) Zn и Pb на уровне соответственно 3 и 11 %.</p> <p>Также встречаются частицы Cu (II класс опасности) – до 15 %</p>

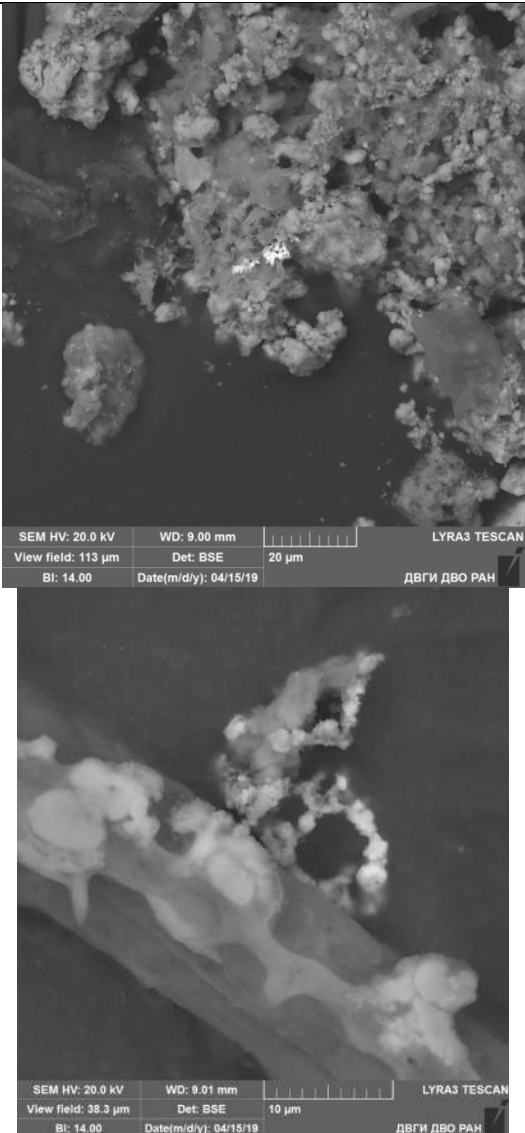
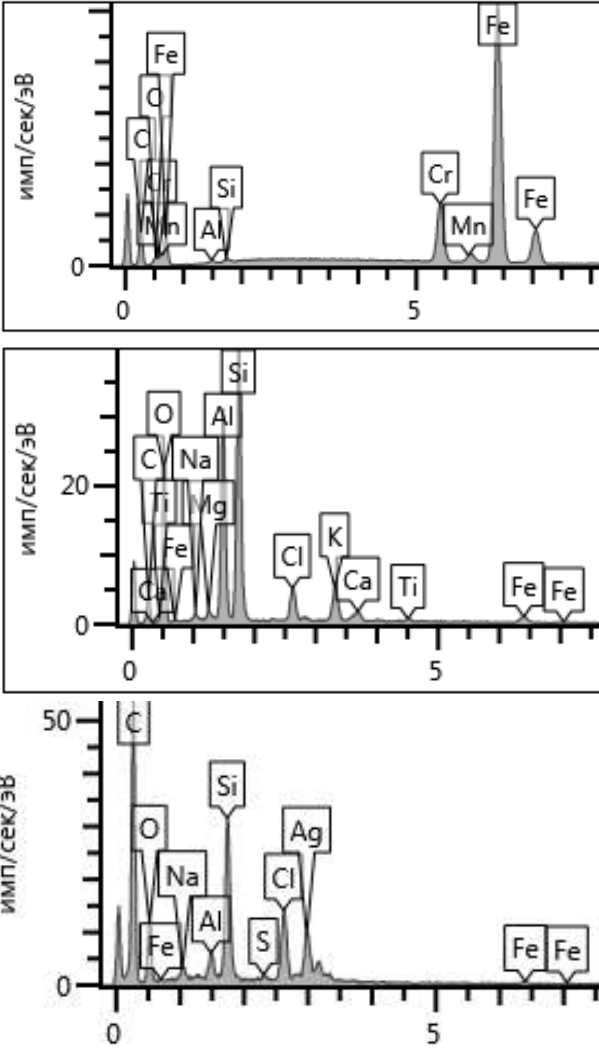
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
9			<p>Морфологическое строение частиц имеет форму зерен и характеризуется наличием остроугольных граней. Большая часть исследованных зерен представлена окислами железа и алюминия. Единично встречаются алюмосиликаты, соединения железа и хрома. Характерно преобладание содержания Al – от 30 до 80 % в виде соединений Al_2O_3. Встречаются соединения железа – FeO и FeK.</p> <p>Зафиксировано наличие частиц тяжелых металлов I и II класса опасности — Zn (1–2 %) и Cu (6–17 %)</p>

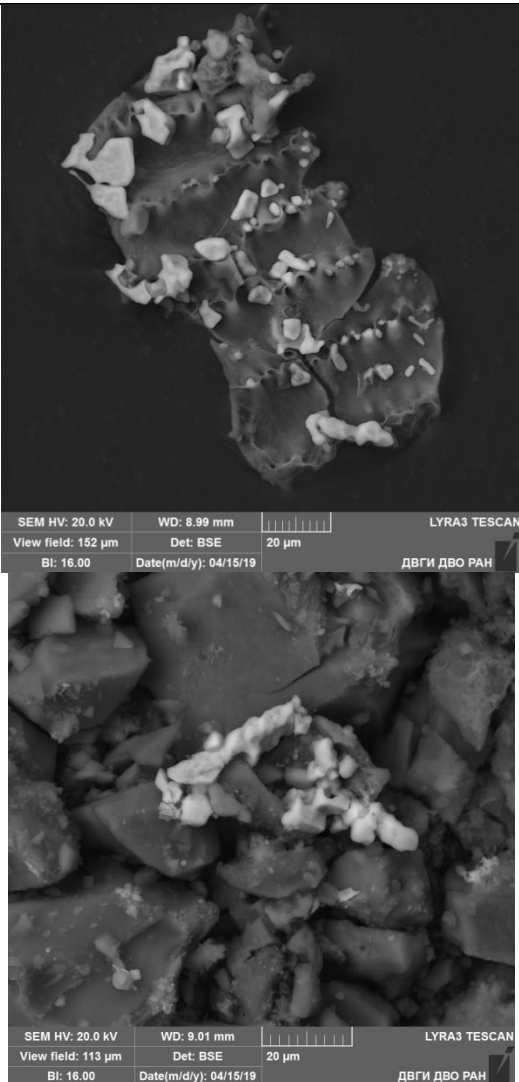
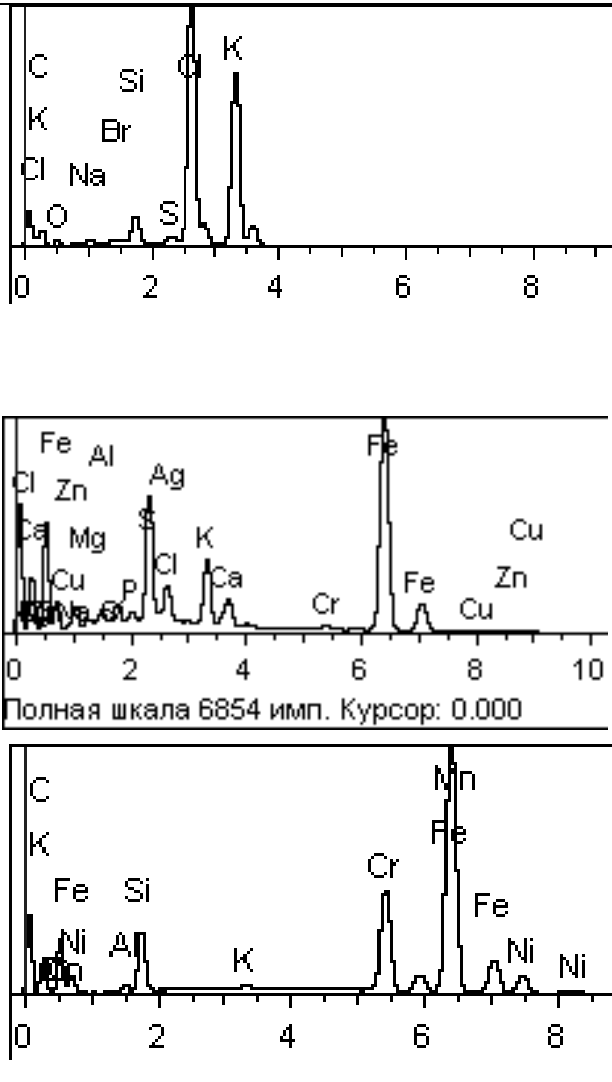
№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
10			<p>Морфологическое строение характеризуется наличием конгломератов частиц и крупных агрегатов дендритовой формы.</p> <p>Микровключения Cu, Zn, Fe, Ni, Pb и Al в различных процентных соотношениях. Включения SnO и PbS. Основная масса представлена зернами NaSO, реже SiO и AlO. Встречаются отдельные сферические частицы олова (Sn) с содержанием от 8 до 24 %</p> <p>Уровень содержания элементов I класса опасности: Zn – от 1 до 7 % и Pb – от 2 до 48 %, II класса опасности: Cu – 8–15 %, Ni – 1 %</p>

№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
11			<p>Отличительной особенностью морфологического строения частиц данной пробы является абсолютное доминирование сферических частиц, которые формируют более крупные агрегаты – гроздья.</p> <p>Обнаружены как железосодержащие минералы, так и самородное железо. Встречены ZrSiO, BaSO, FeWO, FeZn, CaTiO. Основная масса представлена NaCl, AlO, SiO, AlSiO, NaAlSiO, FeO, FeTiO, CaCO.</p> <p>Содержание токсичных элементов I класса опасности: Zn – 1–10 %, II класса опасности: следует подчеркнуть низкое содержание частиц Cr в пробе – от 0,5 до 1,0 %, Cu – 1,0 %, встречаются частицы Co – до 5,0 % и Mo – 1,63 %</p>

№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
12	 <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 9.00 mm LYRA3 TESCAN View field: 66.6 µm Det: BSE 20 µm BI: 14.00 Date(m/d/y): 03/26/19 ДВГИ ДВО РАН</p>  <p>SEM HV: 20.0 kV WD: 9.00 mm LYRA3 TESCAN View field: 314 µm Det: BSE 50 µm BI: 14.00 Date(m/d/y): 03/26/19 ДВГИ ДВО РАН</p>	  	<p>Морфологическое строение частиц данной пробы имеет геометрические очертания многоугольников с относительно гладкой поверхностью.</p> <p>Встречены включения Ag, Fe, Cr, Ni, W, Co, NiSO. Основная масса представлена зернами NaSO, Al(Cu), NaCl. Зафиксированы микровключения с содержанием Ag до 70 % и W до 55 %.</p> <p>Содержание высокотоксичных элементов тяжелых металлов I класса: Zn – 1 %; II класса опасности: Ni – 2–20 %, Cu – до 5 %, Co – до 18 %</p>

№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
13			<p>Морфологически данные частицы имеют гранулометрическую форму и формируют более крупные скопления из первичных частиц, что подтверждает полученные данные от количественного и гранулометрического анализа, выполненного ранее.</p> <p>Обнаружена микрокастичка Pt(Cu) на углеродном скотче. Встречены микрочерны соединений Ni(Fe), Zn, W, FeCr, PbCrO, Fe, FeCr, MnNi, SnO. Матрица состоит в основном из Al₂O₃, NaCl, PbCrO. Зафиксированы соединения Sn и W.</p> <p>Уровень содержания тяжелых металлов I класса: Zn – от 1 до 40 %, Pb – до 1 %.</p> <p>II класса: Cu – 2...8 %, Ni – от 2 % до 80 %, Cr – от 0,5 % до 19 %.</p>

№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
14			<p>Первичные частицы данной пробы формируют цепочки и многочисленные скопления.</p> <p>Спектральный анализ выявил богатый химический состав, встречаются следующие элементы: SiO₂, Al, Mg, Cl, Ca, Ti, FeO₂, NaCl, Ag и др. Основная масса осажденных на скотч частиц представлена зернами Fe(ClO) и AlO, реже встречаются NaCl и SiO. Также обнаружены микрозерна Ag, AgCl, CeFe(O), WO, Cu, Fe, FeCr, BaSO.</p> <p>Примечателен контринтуитивный факт отсутствия Cd в пробе, отобранной вблизи гальванической ванны с кадмированием.</p> <p>Уровень содержания особо опасных частиц тяжелых металлов I класса: Zn – от 1 до 8 %. II класса: Cu – 1–58 %, Cr – 12 %, Mo – 1,28 %</p>

№ пробы	Фотографии	Химический состав	Краткое описание
15			<p>Морфологическое строение частиц имеет характерную особенность, так как представляет собой конгломерат: соединения SiO_2, K_2O с отчетливо видными вкраплениями Fe, Cr, Ag (содержание до 10 %). Морфология частиц разнообразна: дендритовидные, каплевидные, оформленные кристаллы. Основная масса частиц представлена соединениями KCl. Очень часто встречаются разнообразные соединения железа (FeO, FeCr), вольфрама (WO, W-Al-O, W-S-O) и алюминия. Редко встречены соединения серебра (AgFe). Зафиксирован Rh – 2 %.</p> <p>Уровень содержания тяжелых металлов I класса: Zn – от 1 до 3 %.</p> <p>II класса: Cu – 1 %, Ni – 1–7 %, Cr – 0,5–15,0 %.</p>

3.4. 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), 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 (Рисунок). Количественное содержание взвешенных частиц для процесса химического обезжиривания металлических деталей в десятки раз превышает аналогичные показатели для других 14 электрохимических процессов.

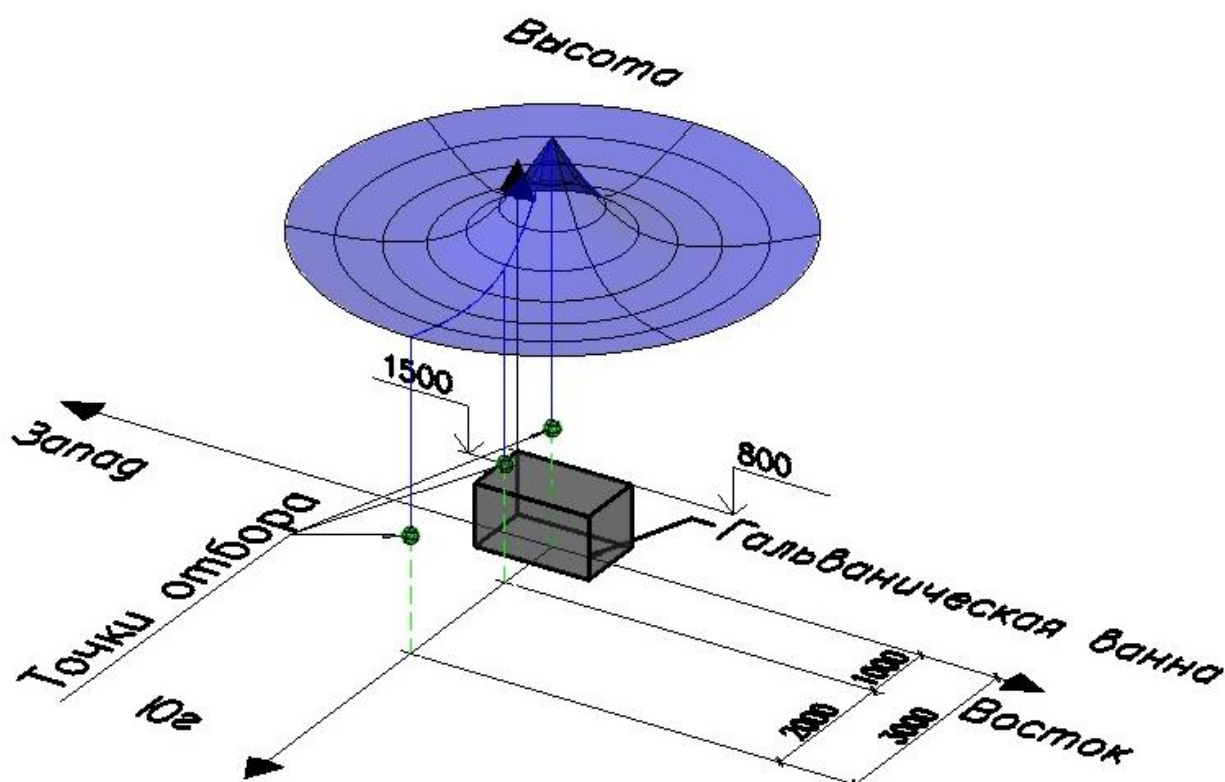


Рисунок 10. Облако распространения частиц фракции $PM_{0,3}$ для процесса по химическому обезжириванию металлических деталей

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.

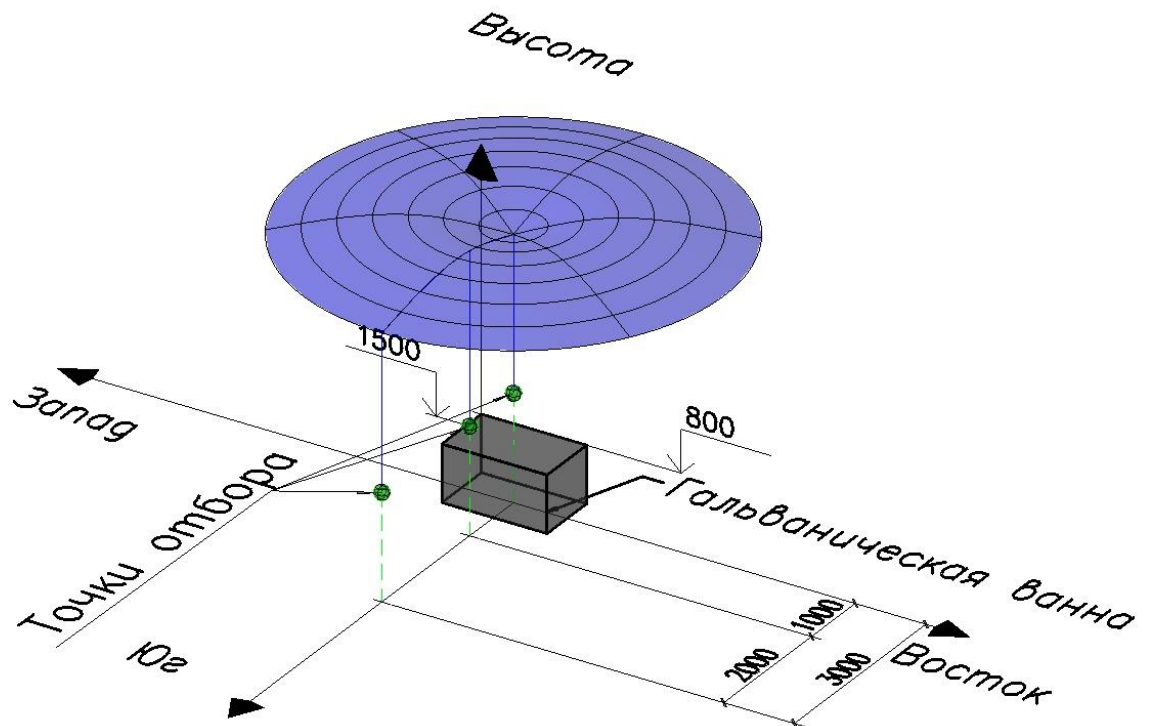


Рисунок 11. Облако распространения частиц фракции $PM_{0,3}$ для процесса по травлению алюминия

3D-модели, как правило, имеют пик соосно гальванической ванне с электролитом (источник загрязнения), и далее по нисходящей наблюдается снижение концентрации взвешенных частиц на удалении 3 м от источника. Полученные данные позволяют сделать вывод, что наибольшее количество частиц сконцентрировано в радиусе 1 м от источника излучения (гальванической ванны). Таким образом, промышленный гальванический аэрозоль внутри гальванических цехов представляет собой серьезную опасность из-за содержания nano- и микроразмерных частиц на уровне дыхания гальванотехников. Неблагоприятное воздействие на организм прямо пропорционально валовым выделениям и выбросам при производстве деталей из алюминия и других цветных металлов.

Полученные результаты свидетельствуют о малой размерности первичных частиц промышленных аэрозолей, сформированных в момент протекания электрохимических процессов. В основном первичные частицы имеют габариты менее 0,3 мкм. Количество частиц данной фракции является преобладающим для

всех рассматриваемых электрохимических процессов. Разнородность фракционного состава твердых частиц обусловлена физико-химическими превращениями первичных частиц в процессе их распространения в воздухе [126].

Известно, что проникновение вредных частиц промышленных аэрозолей в организм гальванотехников или рабочих смежных специальностей гальванического цеха происходит не только через дыхательные пути, но и через кожный покров, уши, глаза и другие незащищенные участки тела. Поэтому использование респираторов необходимо, но недостаточно для защиты рабочих. Уменьшение содержания вредных веществ достижимо посредством удаления загрязненного воздуха из производственных помещений и замены его с помощью механической приточно-вытяжной вентиляции. Работники гальванического производства нуждаются в постоянном медицинском осмотре и проведению компенсационных мероприятий.

Нами выявлено абсолютное преобладание мельчайших частиц, которые представляют максимальную угрозу для здоровья человека, фракции $PM_{0,3}$ (данные полученные с помощью портативного счетчика частиц). Для электрохимического процесса по химическому обезжириванию деталей, который генерирует максимальное количество взвешенных частиц, выполнено 3D-моделирование процесса распространения взвешенных частиц в воздухе рабочей зоны. Получены данные о характере распространения облака аэрозолей, сформированных при различных электрохимических процессах, которые 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.

3.5 Изучение распространения гальванического аэрозоля в городской воздушной среде

Анализ данных наблюдений за концентрациями пылевых частиц до 10 мкм внутри и снаружи цеха

Рассмотрим результаты наблюдений за концентрациями ($\text{мг}/\text{м}^3$) техногенных частиц гальванического происхождения размером до 10 мкм, проводимых как внутри цеха гальванического производства, так и в двух точках вне цеха. Схема расположения станций приведена на рис. 12. Согласно Перечню веществ (атмосфера), ред. от 08.07.2021 г. [126], частицы размером до 10 мкм имеют три предельно допустимые концентрации в воздухе населенных мест, относящиеся к различным временам осреднения: $0,30 \text{ мг}/\text{м}^3$ – разовая (ПДКр), $0,06 \text{ мг}/\text{м}^3$ – среднесуточная (ПДКс) и $0,04 \text{ мг}/\text{м}^3$ – среднегодовая (ПДКг).

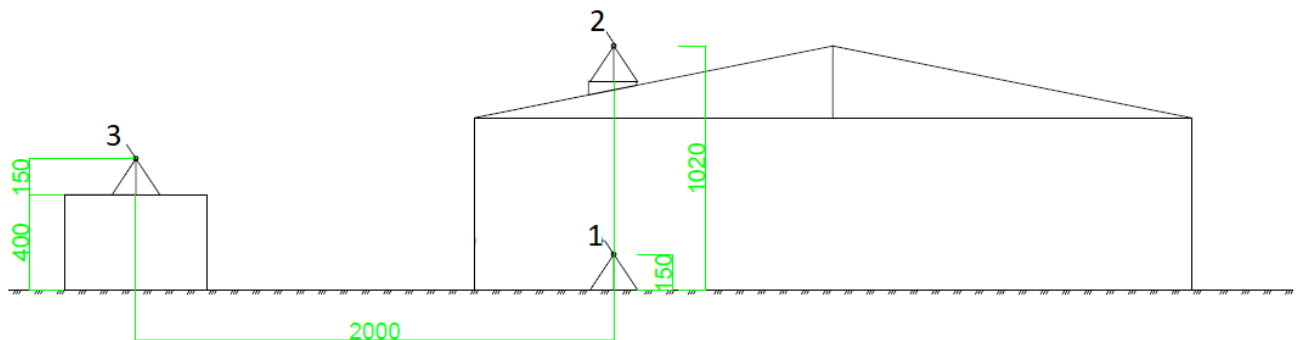


Рисунок 12. Схема расположения станций замера (1–3) концентраций частиц до 10 мкм на площадке расположения цеха гальванических покрытий.

Причем в точках 2 и 3, расположенных вне цеха, с помощью портативной метеостанции были зарегистрированы сопутствующие срокам проведения замеров концентраций метеорологические параметры. Точка 2 расположена на высоте 10,2 м, а точка 3 – на высоте 5,5 м. Как концентрации, так и метеопараметры представляют собой средние величины, осредненные за предыдущие 10 минут. Пример фрагмента ряда наблюдений на станции 3 представлен на рис. 13. Последние две колонки относятся к параметрам, показывающим техническое состояние измерительного прибора.

Таблица 10 — Матрица распределения максимальных разовых концентраций частиц ($\text{мг}/\text{м}^3$) по скоростям и направлениям ветра на станции 3 по 4032 наблюдениям с 3 по 31 марта 2021 г.

Скорость ветра (U)	Направление ветра							
	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
U<1,0	0,2757	0,1962	0,2527	0,257	0,1705	0,245	0,3498	0,3951
1,0<U< 3,0	0,2019	0,1525	0,2416	0,6153	0,2254	0,1286	0,1806	0,408
3,0<U< 5,0	0,1103	0,0047	0,1248	0,1555	0,1962	0,1284	0,1187	0,1142
5,0<U< 8,0	0,0287					0,0231	0,0787	0,1102
8,0<U<10,0								0,0236
U>10,0								

Таблица 11 – Матрица распределения средних разовых концентраций частиц ($\text{мг}/\text{м}^3$) по скоростям и направлениям ветра на станции 2

Скорость ветра (U)	Направление ветра							
	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
U<1,0	0,05942	0,05036	0,06658	0,05927	0,07563	0,03545	0,03797	0,05795
1,0<U< 3,0	0,04639	0,0735	0,07532	0,05266	0,0627	0,02885	0,01957	0,0204
3,0<U< 5,0	0,0279	0,07009	0,0679	0,06029	0,04799	0,03123	0,01479	0,0133
5,0<U< 8,0		0,06173	0,06381	0,06976	0,05115		0,01632	0,0136
8,0<U<10,0			0,05698			0,0043	0,0186	
U>10,0			0,0439				0,02537	0,0209

Таблица 12 — Матрица распределения максимальных разовых концентраций частиц ($\text{мг}/\text{м}^3$) по скоростям и направлениям ветра на станции 2

Скорость ветра (U)	Направление ветра							
	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ
U<1,0	0,1258	0,1808	0,1091	0,1487	0,3035	0,0781	0,1249	0,09
1,0<U< 3,0	0,1265	0,1174	0,1291	0,1012	0,1614	0,0764	0,1269	0,0713
3,0<U< 5,0	0,0895	0,0977	0,1442	0,1133	0,0985	0,0922	0,0624	0,0253
5,0<U< 8,0		0,0731	0,0949	0,0855	0,0633		0,0667	0,0287
8,0<U<10,0			0,0639			0,0043	0,0261	
U>10,0			0,0439				0,0412	0,026

На рис. 14 показаны 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. Видно, что наибольшие концентрации наблюдаются при юго-восточном ветре, когда воздушные потоки приносят загрязненный воздух с территории предприятия ПАО «Дальприбор».



Рисунок 14. 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

В табл. 13 для станции 3 показаны характеристики распределения измеренных разовых концентраций частиц ($\text{мг}/\text{м}^3$) по скоростям ветра. Максимальные концентрации для скоростей ветра менее 3,0 м/с превышают разовую ПДК, а при больших скоростях ветра за период наблюдений (март 2021 г.) превышение разовой ПДК не зафиксировано.

На станции 2 наблюдения проводились на большей высоте над землей. Скорее всего, высота, превышающая 10 м над землей, объясняет меньшие выявленные концентрации частиц фракции $\text{PM}_{2,5}$ и PM_{10} , чем на станции 2, поскольку гальванические аэрозольные частицы от источников промышленного

производства, расположенного в городской черте, которыми являются автомобильные дороги, промышленные предприятия, оказывают меньшее воздействие на загрязнение атмосферного воздуха на больших высотах.

Таблица 13 — Характеристики распределения измеренных разовых концентраций частиц по скоростям ветра для станции 3, мг/м³

Скорость ветра, м/с	Средняя концентрация	Максимальная концентрация	Направление ветра	Номер записи максимума
U<1,0	0,0617	0,3951	С-З	1178
1,0<U< 3,0	0,0513	0,6153	Ю-В	1177
3,0<U< 5,0	0,03839	0,1962	Ю	1155
5,0<U< 8,0	0,02516	0,1102	С-З	1273
8,0<U<10,0	0,01575	0,0236	С-З	464
U>10,0				

На рис. 15 видно, что незначительное превышение разовой ПДК выявлено в ряде наблюдений только при южном ветре, который направлен на территорию цеха близлежащей ТЭЦ, расположенной на расстоянии порядка 300 метров по улице Бородинской. При других направлениях ветра по результатам со станции 2 концентрации частиц до 10 мкм существенно меньше ПДКр = 0,3 мг/м³.

Данные табл. 14 показывают, что с увеличением скорости ветра как средние, так и максимальные разовые концентрации частиц в ряде измерений станции 2 устойчиво убывают.

Таблица 13 — Характеристики распределения измеренных разовых концентраций частиц по скоростям ветра для станции 2, мг/м³

Скорость ветра, м/с	Средняя концентрация	Максимальная концентрация	Направление ветра	Номер записи максимума
U<1,0	0,05595	0,3035	Ю	365
1,0<U< 3,0	0,049	0,1614	Ю	381
3,0<U< 5,0	0,04496	0,1442	В	762
5,0<U< 8,0	0,04019	0,0949	В	274
8,0<U<10,0	0,036	0,0639	В	150
U>10,0	0,02697	0,0439	В	573

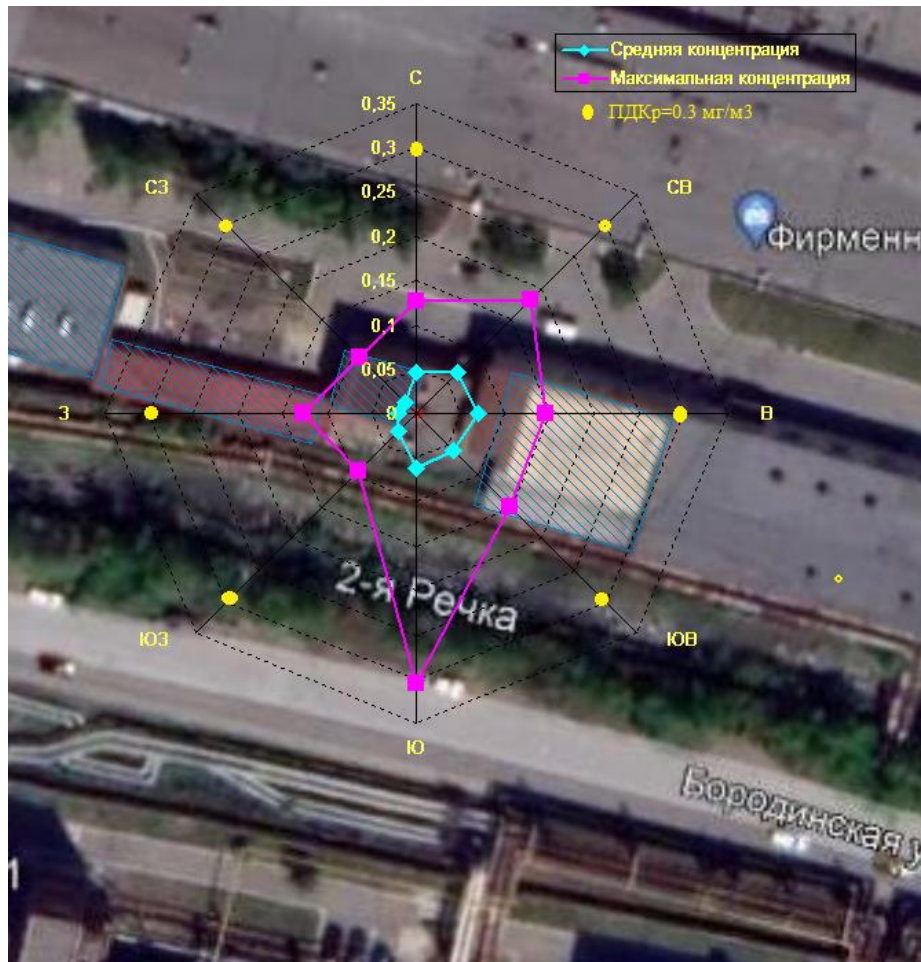


Рисунок 15. Распределение («роза») средних и максимальных разовых концентраций ($\text{мг}/\text{м}^3$) в зависимости от направления ветра на станции 2

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. Сравнение данных наблюдений представлено на рис. 16. Наблюдения на станции 2 здесь не использованы, поскольку расположены на значительной высоте в сравнении с высотой уровня дыхания человека (1,5 м). Но можно заметить, что они очень хорошо согласуются с данными станции 3, что свидетельствует о равномерности загрязнения атмосферы частицами

размерностью до 10 мкм на разных высотах, обусловленной малой скоростью осаждения таких мелких частиц в турбулентной атмосфере.

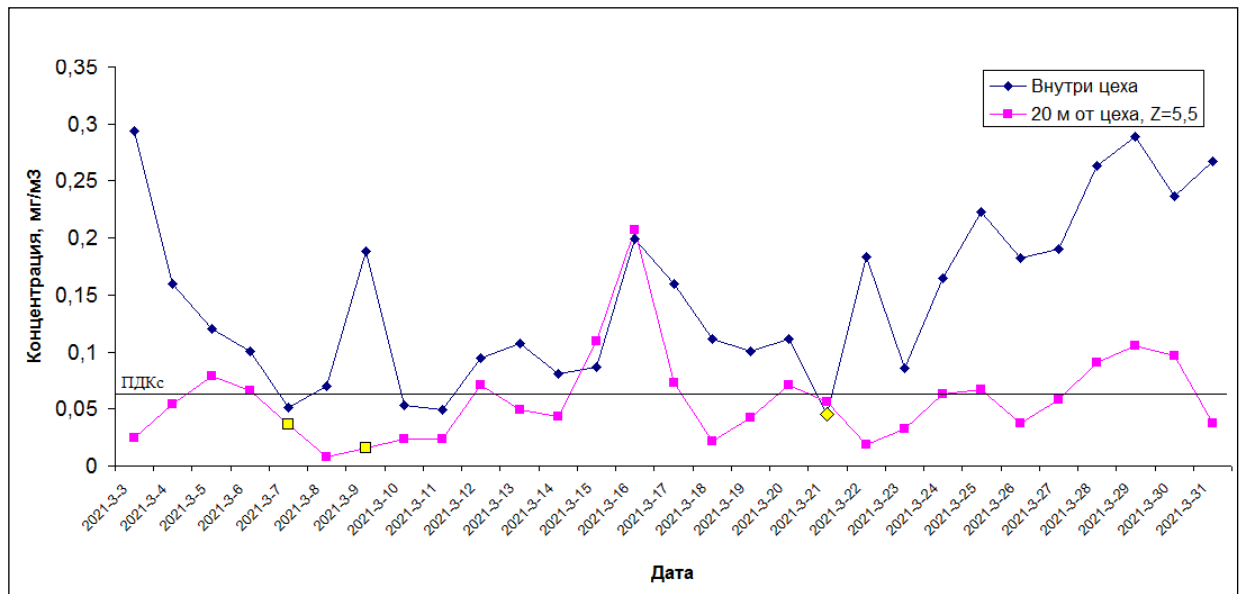


Рисунок 16. Сопоставление среднесуточных концентраций до 10 мкм на станциях 1 (внутри цеха) и 3 (вне цеха). Наблюдения с желтым маркером в рядах данных отсутствуют и взяты как средние по двум соседним. Коэффициент корреляции 0,29

Рассчитанный коэффициент корреляции 0,29 для рядов, приведенных на рис. 15, свидетельствует об отсутствии зависимости загрязнения атмосферы снаружи цеха от работы гальванического цеха. Это обусловлено тем, что цех расположен рядом с другими промышленными предприятиями, автодорогами, торговыми предприятиями и офисами с крупными автостоянками. Все они генерируют гальванические аэрозольные частицы, в том числе и размером до 10 мкм, которые в силу низкой скорости осаждения переносятся воздушными потоками на значительные расстояния и лишь в незначительной степени осаждаются на поверхность земли.

При обработке данных измерения концентраций внутри цеха (станция 1) для ряда разовых концентраций получены минимальная $0,0121 \text{ мг/м}^3$, средняя $0,1509$ и максимальная $0,6626 \text{ мг/м}^3$. Максимальная же среднесуточная концентрация составила $0,293 \text{ мг/м}^3$, что использовано для определения выброса источника для расчета максимальных разовых и среднесуточных концентраций.

*Оценка выбросов техногенных частиц гальванического производства
размерностью до 10 мкм в атмосферный воздух*

В данном подразделе проводится оценка 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.

Оценка проведена на основе утвержденных в РФ методов расчета рассеивания выбросов загрязняющих веществ [128], которые используются для проведения нормативных расчетов при решении задач управления выбросами в атмосферу от промышленных источников [129]. Для расчетов использована унифицированная программа расчета загрязнения атмосферы (УПРЗА) ЭРА-3.0 **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, которая в соответствии со статьей 12 федерального закона № 96-ФЗ [129] и приказом Минприроды № 779 [131] прошла обязательную экспертизу в подразделениях Росгидромета [132]. Для сопоставления с разовой ПДК (ПДКр) рассчитаны максимальные разовые концентрации, которые достигаются при опасной скорости и направлении ветра. Поскольку частицы PM_{10} имеют как среднесуточную (ПДКс), так и среднегодовую ПДК (ПДКг), то для сопоставления со среднесуточной концентрацией в соответствии с пунктом 12.12 нормативной методики [128] рассчитаны среднесуточные концентрации.

Максимальные разовые выбросы (г/с) в атмосферу от цеха гальванического производства оценены на основе измерений станции 1, которая расположена внутри гальванического цеха. Если учесть, что вентиляционный выброс откачивает из цеха загрязненный воздух с производительностью до 4 м³/с, то при максимальной измеренной разовой концентрации 0,6626 мг/м³ получается значение выброса частиц PM_{10} порядка 0,002–0,003 г/с.

На рис. 17 на расчетном прямоугольнике габаритами 200 на 200 м (шаг расчета 5 м) показаны изолинии расчетных максимальных разовых концентраций частиц PM_{10} от источника выброса гальванического цеха в долях разовой ПДК

(ПДКр), которая равна $0,3 \text{ мг/м}^3$. Видно, что вблизи цеха в ветровых тенях зданий образуются зоны загрязнения $0,2$ ПДКр, однако превышение концентраций нигде не наблюдается. Это составляет 10–20 % от суммарного загрязнения, измеряемого на станции 3, которое создается всеми источниками, как самого цеха, так и окружающих предприятий, и автодорожной инфраструктуры.

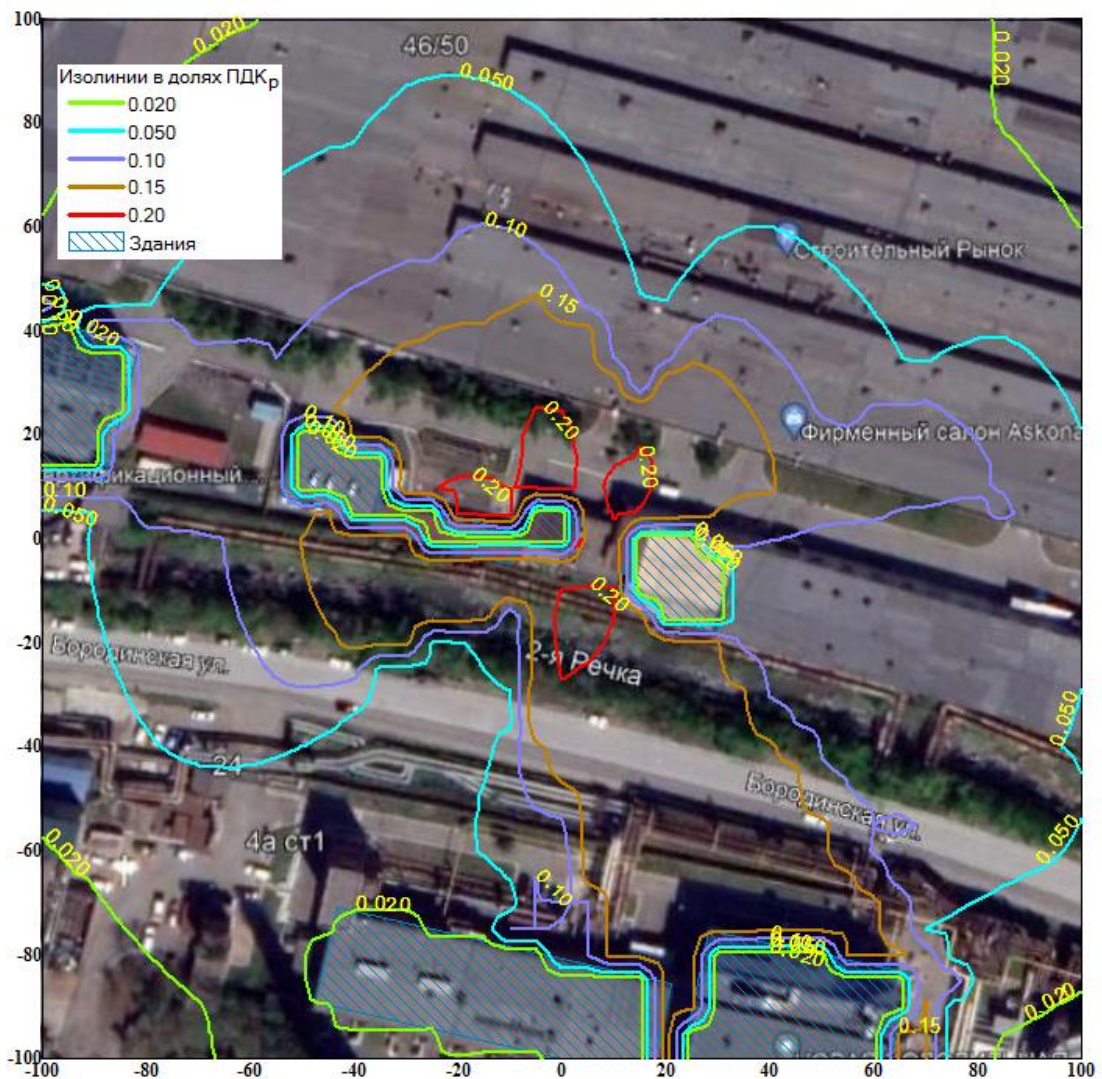


Рисунок 17. Изолинии максимальных разовых приземных концентраций частиц PM_{10} в окрестности цеха в долях ПДКр

Для расчета среднесуточных C_{cc} концентраций в соответствии с нормативной методикой [128] необходимо, кроме максимальных разовых $C_{мр}$, рассчитать среднегодовые концентрации $C_{ст}$. После этого среднесуточные концентрации для каждой точки вычисляются по формуле раздела 12.12 методики [128] $c_{cc} = c_{мр}^{0,6} \cdot C_{ст}^{0,4}$. Для расчета среднегодовых концентраций необходимо задать распределения в

течение года скорости ветра, направления ветра и характеристики турбулентной активности атмосферы. Эти величины содержатся в специальном метеофайле, который поставляется ФГБУ ГГО им А.И. Воейкова. Как среднегодовые, так и среднесуточные концентрации рассчитаны для нашей задачи с использованием УПРЗА ЭРА-3.0. Результаты среднесуточных расчетов показаны на рис. 18 в долях суточной ПДК (ПДКс). Максимальное значение составляет 0,25 ПДКс и наблюдается вблизи цеха в ветровых тенях зданий и сооружений.

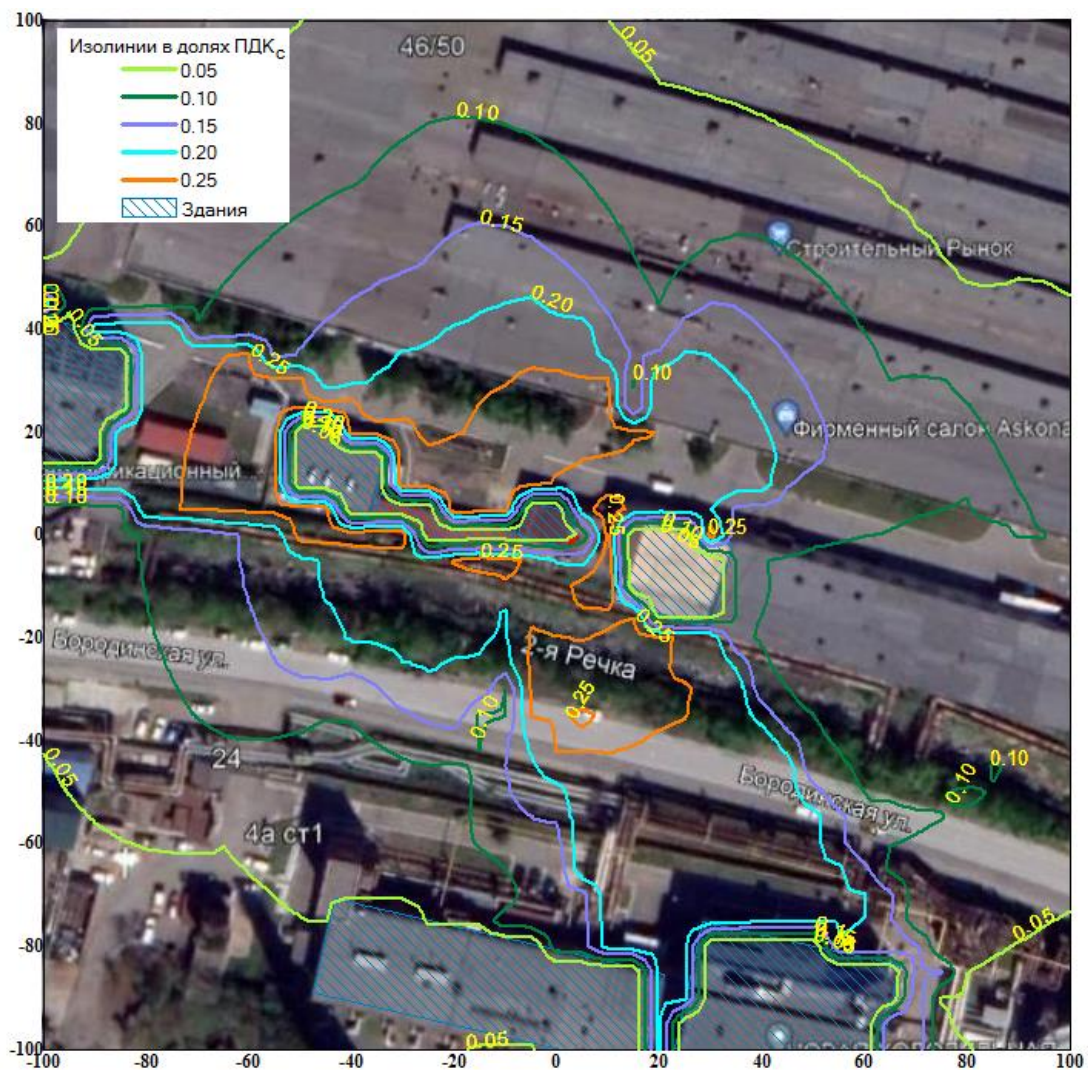


Рисунок 18. Изолинии среднесуточных приземных концентраций частиц PM_{10} в окрестности цеха в долях ПДКр. Расчет проведен при максимальном среднесуточном выбросе, полученном по данным измерений на станции 1

Проведен анализ результатов измерений концентраций частиц размерностью до 10 мкм внутри и снаружи гальванического цеха в течение марта 2021 г.

Получены характеристики среднего и максимального разового загрязнения атмосферного воздуха предприятием гальванического производства, расположенного в городской среде, а также распределения показателей загрязнения по синхронно проводившимся наблюдениям за скоростями и направлениями ветра.

Показано, что суммарное загрязнение атмосферного воздуха частицами фракции PM_{10} снаружи гальванического цеха практически не зависит от загрязнения внутри цеха и, скорее всего, определяется выбросами более мощных источников, окружающих промышленное предприятие ПАО «Дальприбор», — промышленных и автодорожных объектов.

По результатам измерений внутри цеха на станции 1 оценен максимальный разовый и максимальный среднесуточный выбросы в атмосферу частиц гальванического производства фракции PM_{10} .

На основе оценок выброса проведены расчеты максимального разового и среднесуточного загрязнения атмосферного воздуха вокруг гальванического цеха на расстояниях до 100 м. Путем сравнения расчетных концентраций с замеренными на внешней станции 3 показано, что сам цех гальванического производства создает вклад в загрязнение частицами размерностью до 10 мкм на уровне 10 % от суммарных величин, что оказывает существенное влияние на функционирование объектов ЖКХ, расположенных на селитебных территориях городской среды.

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АЭРОЗОЛЯ И ЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОРГАНИЗМЫ

4.1. Воздействие твердых частиц ГА на живые клетки

Целью данного раздела была обработка данных по результатам проведения токсикологических экспериментов по скринингу 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.

В экотоксикологических экспериментах с микроводорослями наиболее часто оценивают динамику численности популяции [133] и содержание фотосинтетических пигментов (хлорофилла *a* и суммы каротиноидов), а также морфологические изменения клеток. Данные характеристики позволяют выявить закономерности воздействия токсических веществ.

В процессе экспериментальной работы по оценке токсикологического воздействия на живые тест-объекты были рассмотрены 4 электрохимических процесса, которые генерируют максимальное количество взвешенных частиц: осветление алюминия, химическое обезжиривание, цинкование и никелирование. Таким образом, представлены процессы 3 технологических линий: линии обработки алюминиевых деталей, линии обработки деталей из цветных металлов, линии по нанесению защитных покрытий.

По результатам проверки альгологической чистоты предоставленных культур микроводорослей было выявлено, что виды *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* являются альгологически чистыми и, соответственно, пригодными для проведения биоиспытаний. Диатомовые микроводоросли

Chaetoceros muelleri оказались непригодными для проведения биоиспытаний (рис. 19), так как предоставленная культура содержала два вида микроводорослей с выраженной разницей в размере (точечная цитограмма SSC/FSC) и интенсивности флуоресценции хлорофилла (в канале PC5.5 проточного цитометра CytoFLEX).

Таким образом, для дальнейших исследований были использованы микроводоросли *H. akashiwo* и *P. purpureum*.

Наиболее интенсивное замедление скорости роста и гибель обоих видов микроводорослей вызвал образец, полученный при процессе осветления алюминия (рис. 20).

Данный образец при добавлении к клеткам микроводорослей в соотношении 50 % вызвал гибель всех клеток охрофитовой водоросли *H. akashiwo* и около 80 % клеток красной водоросли *P. 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. Негативный эффект данного образца на скорость роста охрофитовой водоросли не был зарегистрирован ни после 24 часов, ни после 72 часов от начала эксперимента. 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 схожее действие на микроводоросль *Heterosigma akashiwo*. При этом следует отметить, что максимальное ингибирование скорости роста клеток микроводоросли зарегистрировано после 24 часов воздействия (на 60 % в сравнении с контролем), а при измерении через 72 часа клетки микроводоросли, вероятно, адаптировались к воздействию токсинов и негативный эффект был минимальным.

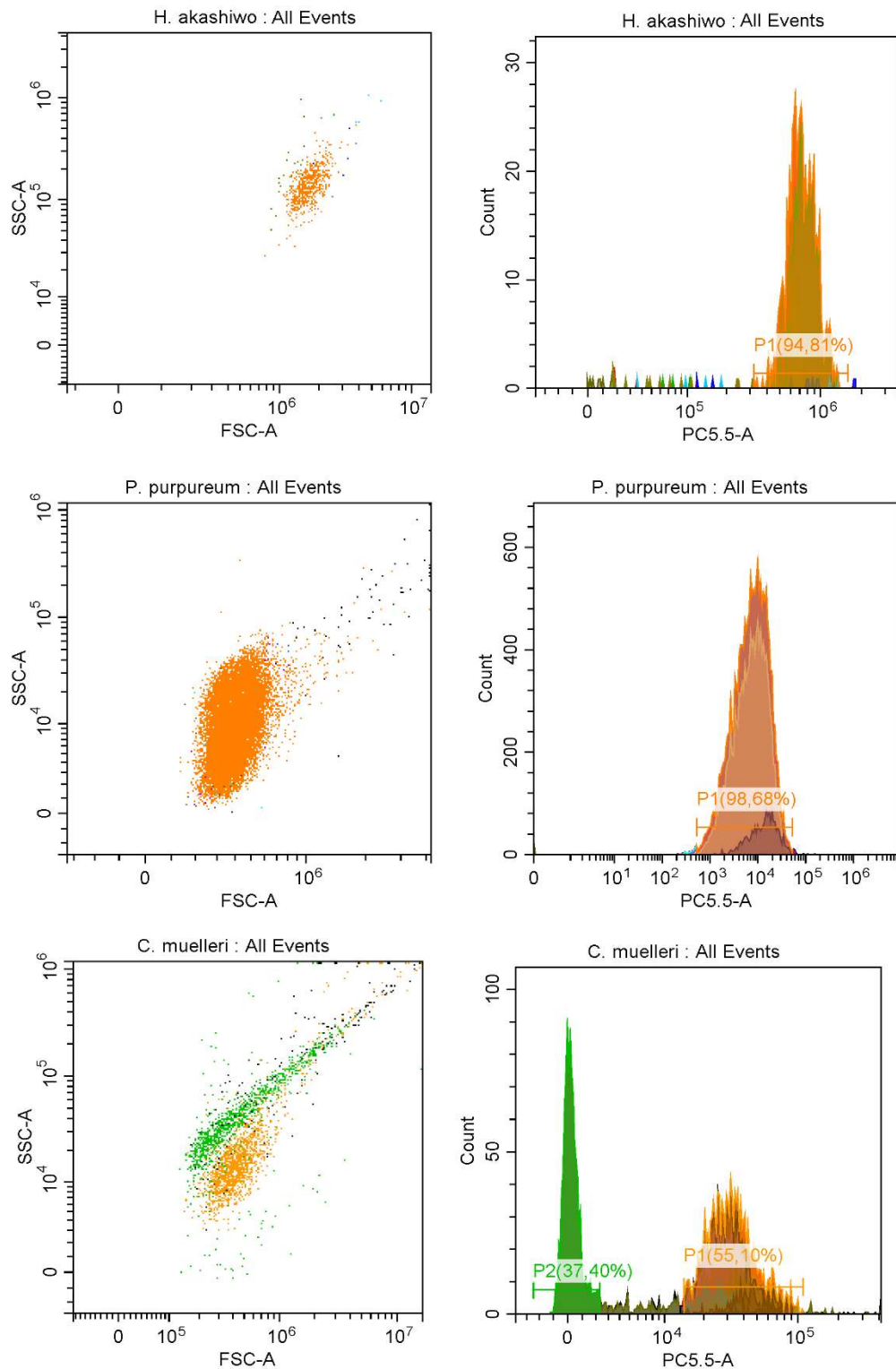


Рисунок 19. Альгологическая чистота предоставленных культур микроводорослей *Heterosigma akashiwo*, *Porphyridium purpureum* и диатомовой водоросли *Chaetoceros muelleri*

Для красной водоросли *P. purpureum* образцы химического обезжиривания, цинкования и никелирования проявили токсичность только после 72 часов воздействия (после 24 часов негативное действие было минимальным). Все три

этих образца вызвали ингибирование скорости роста красной водоросли около 40 %. При этом негативный эффект не увеличивался с ростом концентрации образцов от 10 до 50 %.

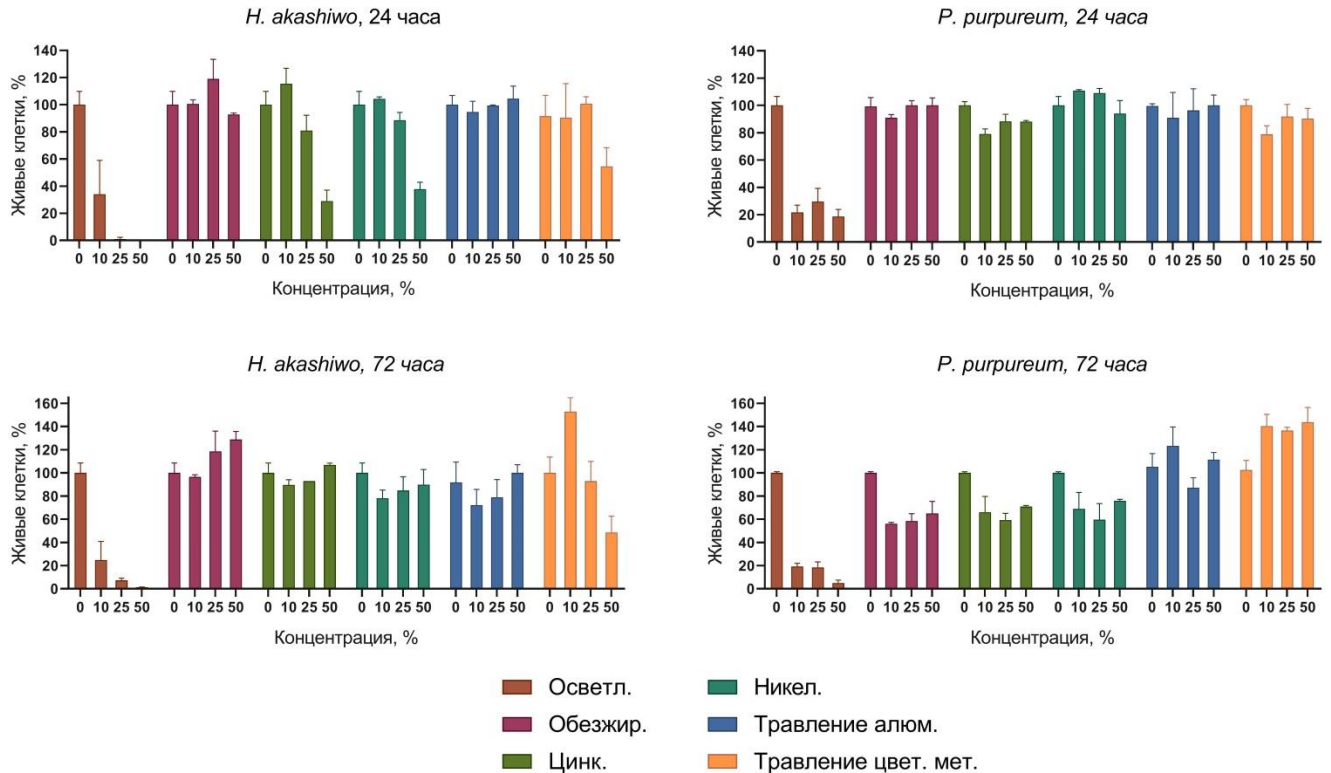


Рисунок 20. Ингибирование скорости роста микроводорослей *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* после 24 и 72 часов воздействия образцов, полученных в цехах травления алюминия и цветных металлов

Результаты биоиспытаний токсичности образцов, полученных от электрохимического процесса травления алюминия и от процесса травления цветных металлов, представлены в графической форме (рис. 21). Образец, полученный от процесса травления алюминия, не вызвал существенного замедления скорости роста обоих видов микроводорослей после 24 часов воздействия, но привел к уменьшению численности клеток обоих видов микроводорослей на 15–20 % после 72 часов воздействия в концентрациях 10 и 25 %. Следует отметить, что дальнейшее увеличение концентрации данного образца до 50 % в среде культивирования микроводорослей привело к незначительному снижению выявленного негативного воздействия.

Образец, полученный от процесса травления цветных металлов, в максимальной использованной концентрации (50 % от среды культивирования) вызвал значительное замедление скорости роста и гибель клеток охрофитовой микроводоросли *H. akashiwo* (до 40 % клеток) уже после 24 часов воздействия. После 72 часов воздействия образец, полученный при протекании электрохимического процесса по травлению цветных металлов, проявил значительное увеличение негативного эффекта на оба вида микроводорослей, показав, таким образом, дозозависимую токсичность, увеличивающуюся с течением времени. Так, максимальная использованная концентрация данного образца привела к уменьшению численности живых клеток микроводоросли *H. akashiwo* на 51 % и численности микроводоросли *P. purpureum* на 72 %. Следует также отметить, что в небольшой концентрации (10 % от среды культивирования) данный образец оказал стимулирующее воздействие на скорость роста красной микроводоросли *P. purpureum* (рис. 21).

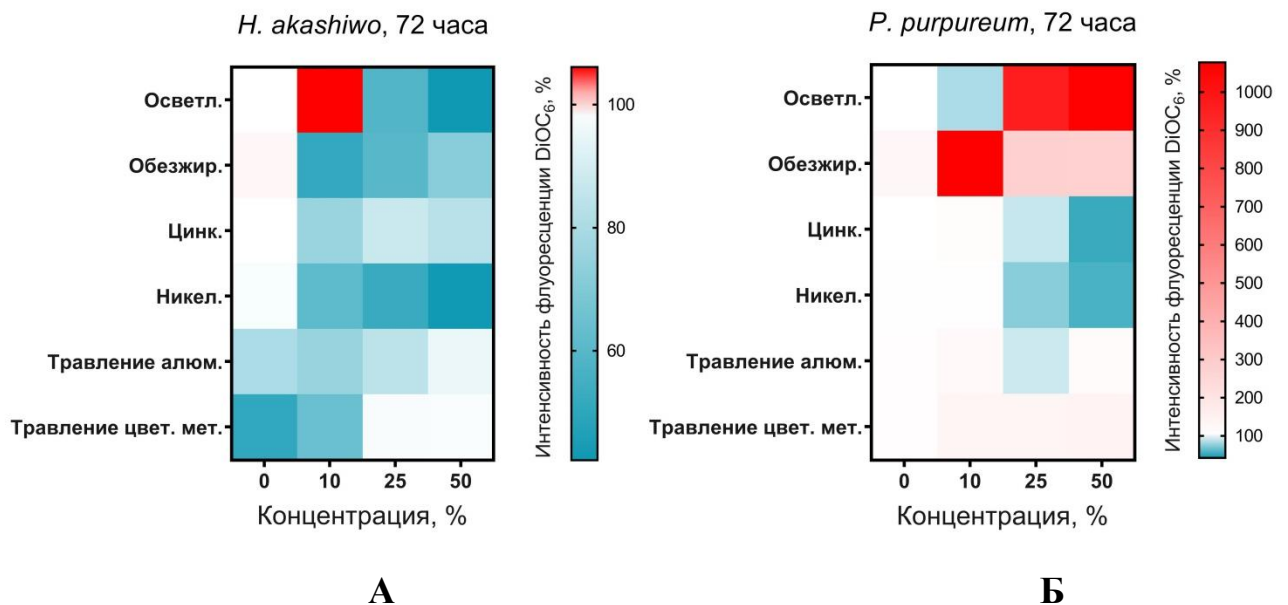


Рисунок 21. Изменение мембранного потенциала микроводорослей после 24 и 72 часов воздействия образцов гальванического производства

Практически все протестированные образцы вызвали деполяризацию клеточных мембран водоросли *H. akashiwo*, что является признаком сублетальной токсичности, и при более длительном эксперименте, с большой вероятностью, воздействие тестируемых образцов привело бы к хроническому токсическому

действию. Наименьшую токсичность в данном случае проявил образец цинкования, и, вероятно, при более длительном воздействии данного образца клетки *H. akashiwo* эффективнее смогут адаптироваться к воздействию данных частиц.

Для красной водоросли *P. purpureum* образцы никелирования и цинкования в меньшей степени воздействовали на клеточные мембраны. В то же время гиперполяризация очень высокой интенсивности отмечена для образцов освещения и никелирования (интенсивность флуоресценции красителя DiOC6 возрастала более чем в 10 раз). При этом следует отметить, что образец обезжиривания вызвал данный эффект при концентрации 10 % и с увеличением концентрации гиперполяризация клеток снижалась, что может свидетельствовать о наличии и активации адаптационного механизма у клеток данной водоросли. Подобный эффект был отмечен ранее для данной водоросли при воздействии наночастиц сульфидов кадмия и цинка [134]. При воздействии образца освещения алюминия интенсивность гиперполяризации увеличивалась с ростом концентрации. Эти наблюдения согласуются с данными ингибирования скорости роста красной микроводоросли, где образец освещения проявлял дозозависимую токсичность, а образец с процесса химического обезжиривания деталей был наиболее токсичен в концентрации 10 %.

Изменение мембранной поляризации клеток микроводорослей (рис. 21) согласуется с данными о влиянии протестированных образцов на скорость роста микроводорослей. Так, образец от процесса травления алюминия оказал слабое влияние на поляризацию мембран обоих видов микроводорослей после 24 часов воздействия. При этом увеличение концентрации приводило к снижению негативного эффекта. После 72 часов воздействия образец, полученный при протекании процесса травления алюминия, в максимальной использованной концентрации увеличил поляризацию мембран микроводоросли *Heterosigma akashiwo* на 19 % и поляризацию мембран микроводоросли *Porphyridium purpureum* на 13 %.

Образец, полученный при протекании электрохимического процесса осветлению алюминия, вызвал более сильную гиперполяризацию клеток обоих видов микроводорослей. Данный эффект значительно увеличился с течением времени и после 72 часов воздействия максимальной концентрации данного образца поляризация мембран микроводоросли *Heterosigma akashiwo* увеличилась.

Образец, полученный при протекании электрохимического процесса по травлению цветных металлов, вызвал более сильную гиперполяризацию клеток обоих видов микроводорослей по сравнению с процессом по травлению алюминия. Данный эффект значительно увеличился с течением времени и после 72 часов воздействия максимальной концентрации данного образца (50 % от среды культивирования) поляризация мембран микроводоросли *H. akashiwo* увеличилась на 82 %, а поляризация мембран микроводоросли *P. purpureum* увеличилась на 43 % (рис. 21).

Гиперполяризация мембран микроводорослей впоследствии приводит к нарушению функции мембран, прекращению работы обменных процессов в клетке и последующей гибели микроводорослей.

При проецировании результатов негативного воздействия нано- и микрочастиц гальванического происхождения на живые клетки тест-объектов на более сложные организмы, включая человека, требуется продолжение исследований с применением широкого спектра различных тест-организмов и биомаркеров токсичности. Полученные результаты позволяют сформулировать вывод о повышенной токсикологической опасности взвешенных в воздухе рабочей зоны техногенных частиц для организма человека, способных вызвать тяжелые заболевания органов дыхания. Таким образом, проведенные нами эксперименты на клетках *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* показывают, что при сравнении электрохимических процессов по травлению алюминия и по травлению цветных металлов наиболее токсичные частицы образуются при протекании электрохимического процесса по травлению цветных металлов.

Гальванические процессы по травлению алюминия и по травлению изделий из цветных металлов демонстрируют хроническую токсикологическую опасность для живых организмов (рис. 22).

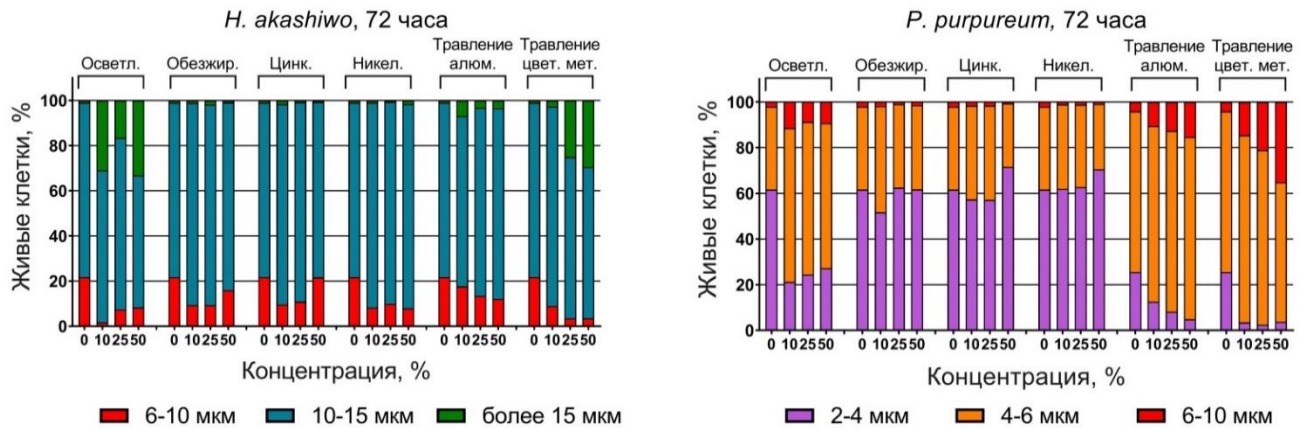


Рисунок 22. Изменение размера клеток микроводорослей после 24 и 72 часов воздействия образцов гальванического производства

Воздействие всех тестируемых образцов привело к увеличению размеров клеток микроводорослей. Так, *Heterosigma akashiwo* в контроле имеет 20 % клеток размером 6–10 мкм и 80 % клеток размером 10–15 мкм. *Porphyridium purpureum* в контроле имеет 60 % клеток размером 2–4 мкм, 15–20 % клеток размером 4–6 мкм и незначительное количество клеток в размерном диапазоне 6–10 мкм. Однако при воздействии образца освещения можно наблюдать значительное смещение размерного распределения клеток обоих видов микроводорослей в сторону более крупных размеров. Увеличение размеров клеток может свидетельствовать об адаптации микроводорослей к токсическому воздействию или о нарушении обменных процессов, связанных с фиксацией углерода и делением клеток.

Перед воздействием на клетки тест-объектов (*H. akashiwo* и *P. purpureum*) суспензии из техногенных частиц гальванического происхождения были зафиксированы исходные характеристики микроводорослей из контрольной группы (рис. 22).

Изменение размерного распределения клеток микроводорослей *H. akashiwo* и *P. purpureum* после воздействия тестируемых образцов представлено на рис. 22. Образец травления алюминия практически не привел к изменению размера клеток

микроводорослей. Однако образец травления цветных металлов привел к заметному увеличению размера клеток обоих видов микроводорослей. Так, *H. akashiwo* в контроле имеет 15 % клеток размером 6–10 мкм, 83 % клеток размером 10–15 мкм и 2 % клеток более 15 мкм. После 72 часов воздействия образцом травления цветных металлов размерное распределение клеток *H. akashiwo* стало 3, 67 и 30 % для размеров соответственно 6–10, 10–15 и более 15 мкм. Красная водоросль *P. purpureum* имеет в контроле 25 % клеток размером 2–4 мкм, 71 % клеток размером 4–6 мкм и 4 % клеток размером 6–10 мкм. После 72 часов воздействия образцом травления цветных металлов размерное распределение клеток *P. purpureum* стало 4, 61 и 35 % для размеров 2–4, 4–6 и 6–10 мкм. Таким образом, для обоих видов микроводорослей наблюдается значительное увеличение количества крупных клеток, что свидетельствует об адаптации микроводорослей к токсическому воздействию или о нарушении обменных процессов, связанных с фиксацией углерода и делением клеток.

Было проведено исследование клеток микроводорослей *Heterosigma akashiwo* и *Porphyridium purpureum* из всех образцов с помощью светового микроскопа и диагностированы изменения, происходившие при воздействии на них частиц, сформированных различными электрохимическими процессами (рис. 23).

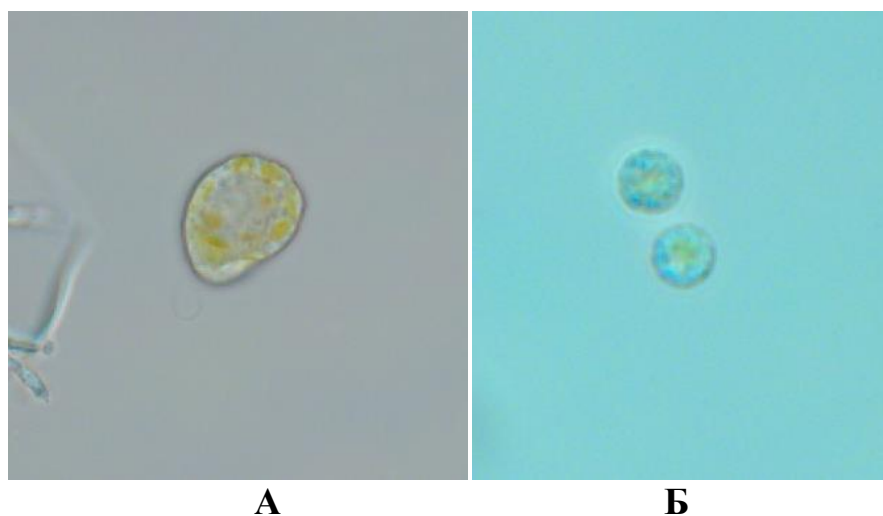


Рисунок 23. Клетки микроводорослей из контрольной группы: **А** – *Heterosigma akashiwo*, **Б** – красная водоросль *Porphyridium purpureum*

Наблюдения за клетками под световым микроскопом во многом согласуются с данными проточной цитометрии. При этом отметим, что под микроскопом мы диагностировали небольшие аномалии строения и у клеток из образцов, не показавших острую и хроническую цитотоксичность по данным клеточной цитометрии (химическое обезжиривание, цинкование и никелирование). 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 (рис. 24, А).

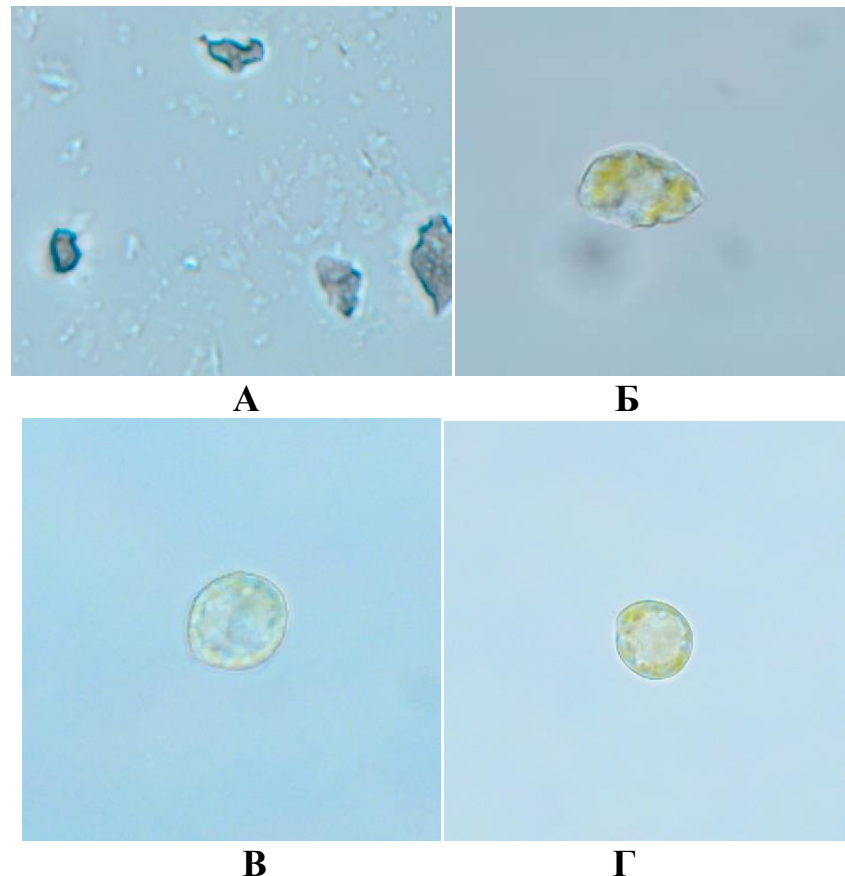


Рисунок 24. Клетки микроводорослей *Heterosigma akashiwo* после воздействия техногенных частиц процессов гальванического производства: **А** – освещение алюминия, **Б** – химическое обезжиривание, **В** – цинкование, **Г** – никелирование деталей

Клетки *H. akashiwo* и *P. Purpureum*, подверженные воздействию частиц, сформированных при процессе осветления алюминия с технологической линии

гальванического цеха по обработке алюминиевых деталей, продемонстрировали практически 100 %-ную гибель при минимально рассматриваемой концентрации частиц, поэтому выявить изменения формы и строения клеток не представилось возможности. Технологический процесс по осветлению алюминия является наиболее негативным для живых тест-объектов ввиду высокой токсичной опасности сформированных нано- и микрочастиц, взаимодействие с которыми вызывает гибель.

В целом все клетки, подверженные воздействию техногенных частиц оставшихся трех электрохимических процессов, были увеличены в размере, под мембраной присутствовали множественные везикулы, клеточное ядро было слегка увеличено (рис. 24, Б–Г) по сравнению с нормальными здоровыми клетками в контрольной группе (см. рис. 23). Следует отметить, что после деформирования от воздействия нано- и микрочастиц клетки микроводорослей *Heterosigma akashiwo* не сбрасывали жгутиков и оставались подвижными, на их поверхности не регистрировали налипания частиц гальванического происхождения.

Миксотрофные микроводоросли, к которым относится исследованный нами вид *H. akashiwo*, обладают исключительной избирательной способностью поглощать только специфические виды бактерий, и даже в условиях недостатка питательной базы они не употребляют другие виды бактерий и различные микроорганизмы [135].

Нахождение и количество амфиесмальных (текальных) везикул, или альвеол, является характерным признаком *H. akashiwo*, но в случае с описываемыми клетками подобных везикул было слишком много, часто они формировали неровности и заметные бугры на поверхности клеток (см. рис. 24, Б, В), что могло быть отражением негативного воздействия на них частиц гальванического производства. Следует обратить внимание, что микроводоросли *H. akashiwo* изначально имеют крупное ядро, но в случае с клетками из образцов химического обезжиривания и никелирования ядро имело увеличенный размер (рис. 24, В и Г).

Повреждения клеточной оболочки, ее деформации и нарушение целостности очень опасны для жизни клетки. В животных клетках наличие неповрежденной клеточной мембраны имеет решающее значение для жизни клетки, поскольку плазмалемма лежит в основе барьерных, механических и матричных свойств живого организма [136].

Стоит особо отметить, что клетки рассматриваемых микроводорослей изначально обладают значительным преимуществом перед клетками животного происхождения, поскольку 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.

Как видно из результатов микроскопии, для всех образцов зафиксированы нарушения оболочки клеток, которые наиболее ярко наблюдаются для клеток, подверженных воздействию частиц от электрохимического процесса цинкования (рис. 25).

Даже мельчайшие дефекты строения клеточной мембраны способны инициировать процесс возникновения тяжелых заболеваний в организме человека, таких как болезнь Альцгеймера и аденолейкодистрофия [137, 138]. Данные изменения приводят к ухудшению эластичности мембран, исчезновению липидных микродоменов, изменению проницаемости для катионов и различным вариациям других ее характеристик [139]. 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 [140].

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. Таким образом, проведенные нами

эксперименты на клетках *H. akashiwo* и *P. purpureum* показывают, что наиболее токсичные частицы образуются при протекании электрохимического процесса по осветлению алюминия.

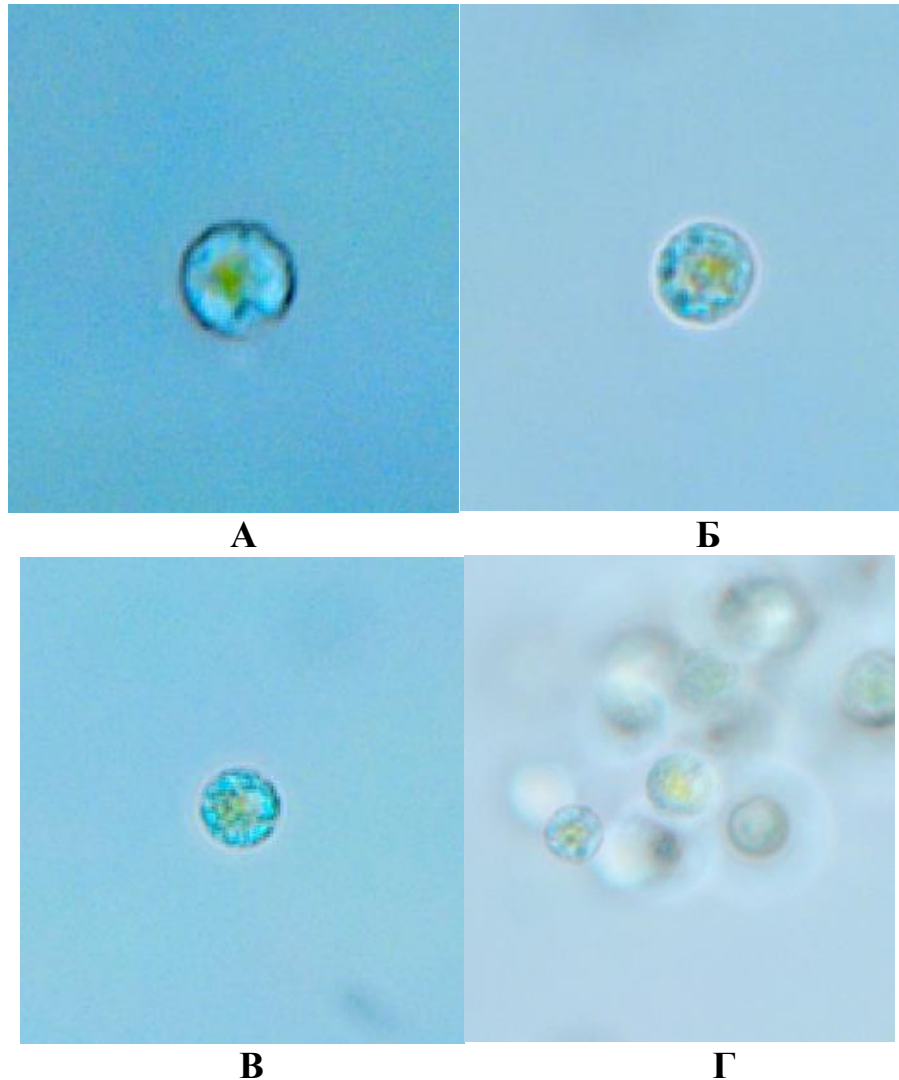


Рисунок 25. Клетки микроводорослей *Porphyridium purpureum* после воздействия техногенных частиц процессов гальванического производства: **А** – осветление алюминия, **Б** – химическое обезжиривание, **В** – цинкование, **Г** – никелирование деталей

Гальванические процессы по химическому обезжириванию, цинкованию, никелированию деталей демонстрируют хроническую токсикологическую опасность для живых организмов.

4.2. Измерения концентрации частиц фракции PM_{10} в воздухе рабочей зоны

Результаты измерения концентрации взвешенных частиц размерностью менее 10 мкм приведены в Таблица 14.

Полученные данные по массовой концентрации взвешенных частиц внутри гальванического цеха демонстрируют сопоставимые значения концентраций. Исключение составляет проба, отобранная вблизи гальванической ванны с процессом по кадмированию деталей, для данного электрохимического процесса выявлена максимальная массовая доля взвешенных частиц вблизи гальванической ванны.

Таблица 14 — Концентрации частиц фракции PM_{10} , мг/м³

Наименование стационарной ванны	Удаленность от источника, м		
	1	2	3
Химическое никелирование	0,0417±0,0001	–	–
Никелирование	0,0417±0,0001	0,0417±0,0001	0,0438±0,0002
Травление алюминия	0,0471±0,0001	–	–
Кадмирование	0,080±0,0003	-	-
Серебрение	0,040±0,0002	-	-

В настоящее время как в Российской Федерации, так и в мировой практике не существует нормативов по оценке содержания нано- и микрочастиц в воздухе рабочей зоны гальванического производства. Вместе с тем проведенные исследования [134–143] показывают, что в воздухе гальванических цехов присутствуют частицы различной размерности. По материалам количественного анализа нами в воздухе рабочей зоны гальванического производства выявлено абсолютное преобладание частиц фракции менее 10 мкм, среди которых чаще всего фиксируются ультратонкие частицы, соответствующие классу $PM_{0,3}$. Мельчайшие частицы тяжелых металлов промышленных аэрозолей способны проникать глубоко в органы дыхания человека и далее распространяться по организму [144], являясь причиной развития хронических заболеваний респираторного тракта и общего снижения работоспособности.

В связи с отсутствием данных об элементном составе смеси ГА в гальваническом производстве провести гигиеническую оценку полученных на этом этапе результатов не представляется возможным. Отметим, что нормативы допустимого содержания наночастиц сильно различаются: например, для одностенных углеродных трубок норматив – $0,007 \text{ мг/м}^3$, а для наночастиц оксида титана – $0,30 \text{ мг/м}^3$. Указанное определяет необходимость дальнейших исследований и нормирования наночастиц различного химического состава.

Вместе с тем накопленный международный и отечественный опыт позволяет дать ориентировочную оценку потенциального неканцерогенного риска, связанного с воздействием на работников PM_{10} . Расчетным путем определено референтное содержание в воздухе рабочей зоны при 8-часовом рабочем дне PM_{10} ($0,14 \text{ мг/м}^3$). В таком случае для работающих на расстоянии от 1 до 3 м от ванн никелирования коэффициент опасности, связанный с присутствием PM_{10} , составит 0,3. Наши оценки риска для здоровья работающих весьма неполны, так как мы ориентировались только на ингаляционный путь поступления, а воздействие соединений хрома, никеля и других веществ в гальванической промышленности происходит путем сочетания путей вдыхания, попадания на кожу и проглатывания [145, 146].

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Гусева Т.В. Гальваническое производство в России: оценочный подход, задачи повышения ресурсной и экологической эффективности // Технология металлов. – 2020. – № 7. – С. 2–6. DOI: 10.31044/1684-2499-2020-0-7-2-6

2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов».

3. Трушкова Е.А., Горбаткова А.В., Вельченко А.А. Гигиеническая оценка условий труда гальваников // Актуальные направления инновационного развития животноводства и современные технологии производства продуктов питания : материалы Международной научно-практической конференции. – Пос. Персиановский, 2016. – С. 306–309.

4. Omelchenko E.V., Trushkova E.A., Sidelnikov M.V. et al. Algorithm Research Exposure Dust Emissions Enterprises of Building Production on the Environment // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 50, Iss. 1. 012018. DOI: 10.1088/1755-1315/50/1/012018

5. Крылов Е., Кочетков С., Лейтес И. Современные отечественные гальванические линии для производства ПП высокого класса // Технологии в электронной промышленности. – 2015. – № 5 (81). – С. 24–27.

6. Makisha N., Yunchina M. Methods and solutions for galvanic waste water treatment // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 106. 07016. DOI: 10.1051/mateconf/201710607016

7. Мавлетов М.Н., Березин Н.Б., Яруллин А.З. и др. Использование циркуляционной станции очистки промывной воды в гальванических производствах // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 2. – С. 51–53.

8. Дьяченко А.В., Ильин В.И. Разработка технических решений по уменьшению загрязнения окружающей среды гальваническим производством // Экология промышленного производства. – 2009. – № 3. – С. 47–49.

9. Синякова М.А., Вольф И.В. Пути сокращения загрязнения природных вод тяжёлыми металлами гальванических производств // Вода: химия и экология. – 2010. – № 3 (21). – С. 6–9.

10. Рубанов, Ю.К., Токач Ю.Е., Огнев М.Н. Переработка шламов и сточных вод гальванических производств с извлечением ионов тяжелых металлов // Современные наукоемкие технологии. – 2009. – № 3. – С. 82–83.

11. Il'yashchenko D.P., Chinakhov D.A., Gotovshchik Y.M. MAW productivity development and reduction of its harmful effect on human organisms // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 122–126.

12. Кирюшина Н.Ю. Особенности очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов шлаком электросталеплавильного производства // Водоочистка. – 2013. – № 6. – С. 44–58

13. Суржко О.А., Епишин В.В., Оковитая К.О. Термообработка шламов гальванических производств и использование их в производстве строительных материалов // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2015. – № 7–4. – С. 176–180

14. Сухарникова М.А., Пикалов Е.С. Исследование возможности производства керамического кирпича на основе малопластичной глины с добавлением гальванического шлама // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 10. – С. 44–47.

15. Мороз В.В., Урецкий Е.А., Юхимук М.М. Математическая модель технологии очистки стоков окрасочного производства в рамках очистных сооружений гальванического производства // Вестник Брестского государственного технического университета. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2015. – № 2 (92). – С. 65–68.

16. Селиванов О.Г., Ширкин Л.А., Ильина М.Е., Васильев А.Н. Разработка технологии переработки отходов гальванического производства на

экспериментальной установке модульного типа // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 7–3. – С. 568–572.

17. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Кисель А.А. и др. Обезвреживание хромсодержащих отходов гальванического производства // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. – 2015. – № 4 (182). – С. 104–112.

18. Golokhvast K.S., Shvedova A.A. Galvanic Manufacturing in the cities of Russia: Potential source of ambient nanoparticles // *Plos One*. – 2014. – Vol. 9, Iss. 10. e110573.

19. Kulmala M., Vehkamäki H., Petaja T. et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations // *Aerosol Science*. – 2004. – Vol. 35. – P. 143–176. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2003.10.003

20. Симоненков Д.С. Химический состав антропогенного аэрозоля над промышленными центрами Сибири, Дальнего Востока и Казахстана : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2015. – 23 с.

21. Drozd V.A., Kholodov A.S., Agoshkov A.I. et al. Potential toxic risk from the nano- and microparticles in the atmospheric suspension of Russky Island (Vladivostok) // *Der Pharma Chemica*. – 2016. – № 8(11). – P. 231–235.

22. Раков Ю.В. О классификации и некоторых физико-химических свойствах производственной и сварочной пыли и аэрозолей // *Master's Journal*. – 2014. – № 1. – С. 53–61.

23. Чомаева М.Н. Промышленная пыль как вредный производственный фактор // *Национальная безопасность и стратегическое планирование*. – 2015. – № 2–1 (10). – С. 119–122.

24. Семёнов В.Е. Подделки российских монет. — СПб. : Конрос-Информ, 2012. — 128 с.

25. Мезенин Н.А. Лауреаты Демидовских премий Петербургской Академии наук / отв. ред Н.И. Невская; АН СССР. — Л. : Наука. Ленинградское отделение, 1987. — 208 с.

https://ru.qaz.wiki/wiki/George_Richards_Elkington

27. Althaus J. Electrolysis and the Galvanic Cautery // Br. Med. J. – 1872, Mar 16. – № 1(585). – P. 287. DOI: 10.1136/bmj.1.585.287

28. Ciacotic, N., Din R.U., Sloth J.J. et al. An electroplated copper-silver alloy as antibacterial coating on stainless steel // Surface & Coatings Technology. – 2018. – Vol. 345. – P. 96–104.

29. Ciacotich N., Kilstrup M., Moller P., Gram L. Influence of chlorides and phosphates on the antiadhesive, antibacterial, and electrochemical properties of an electroplated copper-silver alloy // Biointerphases. – 2019. – Vol. 14, № 2. 021005.

30. Wang H., Wang H., Zhao H., Yan Q. Adsorption and Fenton-like removal of chelated nickel from Zn-Ni alloy electroplating wastewater using activated biochar composite derived from Taihu blue algae // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 379. 122372.

31. Heiss A., Freisinger B., Held-Fohn E. Enhanced antibacterial activity of silver-ruthenium coated hollow microparticles // Biointerphases. – 2017. – Vol. 12, № 5. 05G608.

32. Wang Y., Lu X.X., Yuan N.Y., Ding J.N. A novel nickel-copper alternating-deposition coating with excellent tribological and antibacterial property // Journal of alloys and compounds. – 2020. – Vol. 849. 156222.

33. Jin J.F., Fei D.D., Zhang Y.M., Wang Q.T. Functionalized titanium implant in regulating bacteria and cell response // International journal of nanomedicine. – 2019. – Vol. 14. – P. 1433–1450.

34. Parant C. Apropos of 2 cases of occupational poisoning by chromium in an electrolytic chromium plating plant // Arch. Mal. Prof. – 1961. – Vol. 22. – P. 780–781.

35. Royle H. Toxicity of chromic acid in the chromium plating industry // Environ. Res. – 1975. – № 10(1). – P. 141–163.

36. Franchini I., Cavatorta A., Mutti A. et al. Chromium exposure biological indices and clinical findings in chromium plating industry // Lav. Um. – 1977. – Vol. 29(5). – P. 141–151.

37. Guillemin M.P., Berode M. A study of the difference in chromium exposure in workers in two types of electroplating process // *Ann. Occup. Hyg.* – 1978. – Vol. 21(2). – P. 105–112.
38. Bernacki E.J., Zygowicz E., Sunderman F.W.Jr. Fluctuations of nickel concentrations in urine of electroplating workers // *Ann. Clin. Lab. Sci.* – 1980. – № 10(1). – P. 33–39.
39. Cavatorta A., Mutti A., Frigeri G. et al. Chronic non-specific disease of the respiratory system and measurable alterations in workers in the chromium-plating industry (author's transl) // *Ateneo Parmense Acta Biomed.* – 1980. – Vol. 51(4). – P. 289–298.
40. Sarto F., Chiesura P., Roccasalva M. et al. [Evaluation of exposure and of the biological effects in galvanic chromium plating by different technologies] // *G. Ital. Med. Lav.* – 1983. – № 5(1). – P. 17–20. [Article in Italian]
41. Перфилова Г.С., Зарипова Е.П., Бродило Л.И. Риск развития заболеваний, приводящих к временной нетрудоспособности, у работников гальванических производств // *Советское здравоохранение.* – 1986. – № 12. – С. 43–47.
42. Verschoor M.A., Bragt P.C., Herber R.F. et al. Renal function of chrome-plating workers and welders // *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* – 1988. – Vol. 60(1). – P. 67–70.
43. Lin S.C., Tai C.C., Chan C.C., Wang J.D. Nasal septum lesions caused by chromium exposure among chromium electroplating workers // *Am. J. Ind. Med.* – 1994. – Vol. 26(2). – P. 221–228.
44. Винокуров Е.Г., Скичко А.С., Мухаметова Г.М. и др. Исследование и моделирование процесса подавления биodeградации растворов для химического никелирования // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки.* – 2020. – № 4 (91). – С. 103–122. DOI: 10.18698/1812-3368-2020-4-103-122

45. Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Экологические и ресурсосберегающие аспекты хромирования // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2013. – № 10 (81). – С. 228–235.

46. Михайлов Б.Н., Михайлов Р.В. Экологические и ресурсосберегающие аспекты гальванотехники // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2015. – № 2 (97). – С. 173–183.

47. Ога Р.Н., Мавлютова А.А. Экологическая безопасность в рамках гальваники, как фактор качества продукции // Материалы Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых учёных и специалистов «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень : ТюмГНГУ, 2014. – С. 176–179.

48. Gurjanov A.V., Zharinov I.O., Zharinov O.O. Environmental safety of galvanic cyber-production // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – Vol. 548(5). 052042.

49. Reese A., Voigt N., Zimmermann T. et al. Characterization of alloying components in galvanic anodes as potential environmental tracers for heavy metal emissions from offshore wind structures // Chemosphere. – 2020. – Vol. 257. 127182.

50. Souza Barreto L.S., Ghisi E., Godoi, C., Santos Oliveira F.J. Reuse of ornamental rock solid waste for stabilization and solidification of galvanic solid waste: Optimization for sustainable waste management strategy // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 275. 122996.

51. Фомичев В.Т., Вурдова Н.Г. Решение экологических проблем в гальванике // Экологическая безопасность и экономика городских и теплоэнергетических комплексов : материалы Международной научно-практической конференции. – Волгоград, 1999. – С. 162–165.

52. Рябухин А.Г., Кошелёв И.В. Безотходная технология очистки промывных и сточных вод гальваники и травления металлов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – № 4. – С. 111–120.

53. Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И. Подходы к интенсификации электрофлотационного процесса извлечения труднорастворимых

соединений Ni из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 41–47.

54. Корчик Н.М. Очистка сточных вод гальванического производства с возвратом воды на операции промывки // Водоочистка. – 2010. – № 9. – С. 21–25.

55. Перелыгин Ю.П., Зорькина О.В., Безбородова О.Е. и др. Новый подход к очистке сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. – 2010. – № 2. – С. 54–57.

56. Перелыгин Ю.П., Бикунова М.В., Ласьков Н.Н., Шеин А.И. Расчет оптимальных значений водородного показателя при осаждении ионов тяжёлых металлов в сточных водах промышленных предприятий // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 3. – С. 111–116.

57. Харламова Т.А., Колесников А.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. Перспективные электрохимические процессы в технологии очистки сточных вод. I. Электрофлотационный метод // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21, № 1. – С. 54–61.

58. Харламова Т.А., Колесников А.В., Сирос О.В. и др. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. Ч. III. Электрокоагуляция // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23, № 2. – С. 47–57.

59. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23, № 4. – С. 43–50.

60. Руденок В.А. Утилизации концентрированных гальванических растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015. – Т. 23, № 2. – С. 44–46.

61. Салихов Р.С. Исследование эффективности полимерного флокулянта при очистке сточных вод гальванических производств // Альманах мировой науки. – 2016. – № 6–2 (9). – С. 128–130.

62. Перельгин Ю.П. Некоторые вопросы экологии гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26, № 2. – С. 57–61. DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_2_57

63. Лойко А.В., Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н., Балашова Е.Ю. Удаление кадмия из стоков промывных ванн гальванообработки // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2018. – № 5 (125). – С. 34–38.

64. Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26, № 4. – С. 51–58. DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_4_51

65. Наумов В.И., Наумов Ю.И., Галкин А.Л., Сазонтьева Т.В. Утилизация шламов гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – № 3. – С. 41–47.

66. Климов Е.С., Давыдова О.А., Бузаева М.В. и др. Экологическая безопасность ферритизированных гальванических шламов // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 9 (117). – С. 26–32.

67. Абдрахимов В.З., Пичкуров С.Н., Кайракбаев А.К., Абдрахимова Е.С. Снижение экологического ущерба флоре и фауне за счет использования гальванического шлама и отходов гравитации циркон-илименитовых руд в производстве стенового материала // Экологические системы и приборы. – 2017. – № 2. – С. 44–52.

68. Белкин А.А., Колесников А.Г. Методика исследования гальванических шламов // Международный академический вестник. – 2018. – № 2 (22). – С. 2–6.

69. Качалина А.О., Козьмич К.В., Шилова Н.А., Татаринцева Е.А. Изучение токсичности сорбционных материалов на основе гальваношлама // Международная научно-техническая конференция «Инновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды» / отв. ред. И.В. Старостина. – Белгород, 2018. – С. 121–125.

70. Kolosova A., Pikalov E., Selivanov O. Sanitary and hygienic assessment of ceramic bricks containing galvanic sludge // *Advances in Intelligent Systems and Computing*. – 2021. – Т. 1259 AISC. – С. 464–470.

71. Giurlani W., Zangari G., Gambinossi F. et al. Electroplating for Decorative Applications: Recent Trends in Research and Development // *Coatings*. – 2018. – № 8. 260. DOI: 10.3390/coatings8080260

72. Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные методы утилизации гальванических шламов в производстве керамических изделий // *Сборник материалов научно-практических конференций «Дни науки студентов Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»*. – Владимир, 2018. – С. 690–696.

73. Петрина Д.Е., Перовская К.А. Исследование экологической безопасности строительной керамики, получаемой с использованием техногенных отходов // *Актуальные проблемы экологии: теория, практика, образование : материалы научно-практической конференции, проведенной в рамках межрегионального молодежного экологического форума «Экореновация-2018»*. – Владимир, 2019. – С. 181–186.

74. Vitkalova I.A., Uvarova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Lanthanum oxide application for modifying the properties of chemically resistant ceramics produced with galvanic sludge additive // *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*. – 2020. – № 8(8). – P. 4544–4547. DOI: 10.30534/ijeter/2020/81882020

75. Huang R., Huang K.-L., Lin Z.-Y. et al. Recovery of valuable metals from electroplating sludge with reducing additives via vitrification // *Journal of Environmental Management*. – 2013. – Vol. 129. – P. 586–592.

76. Al-Kindi G.Y. Evaluation the solidification/stabilization of heavy metals by Portland Cement // *Journal of Ecological Engineering*. – 2019. – Vol. 20 (3). – P. 91–100. DOI: 10.12911/22998993/99739

77. Xia M., Muhammad F., Li S. et al. Solidification of electroplating sludge with alkali-activated fly ash to prepare a non-burnt brick and its risk assessment // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10, Iss. 8. – P. 4640–4649. DOI: 10.1039/C9RA08475D

78. Голохваст К.С., Соболева Е.В., Памирский И.Э., Гульков А.Н. Индикация в снеге наночастиц металлов гальванического производства // Вода: химия и экология. – 2013. – № 9. – С. 98–102.

79. Golokhvast K.S., Shvedova A.A. Galvanic manufacturing in the cities of Russia: potential source of ambient nanoparticles // PLOS One. – 2014. – Vol. 9(10). e110573.

80. Piperigkou Z., Karamanou K., Engin A.B. et al. Emerging aspects of nanotoxicology in health and disease: from agriculture and food sector to cancer therapeutics // Food and Chemical Toxicology. – 2016. – Vol. 91. – P. 42–57.

81. Engin A.B., Neagu M., Nikitovic D. et al. Mechanistic understanding of nanoparticles' interactions with extracellular matrix: the cell and immune system // Particle and Fibre Toxicology. – 2017. – № 14. 22. DOI: 10.1186/s12989-017-0199-z

82. Arias S., Molina F., Agudelo J.R. Palm oil biodiesel: An assessment of PAH emissions, oxidative potential and ecotoxicity of particulate matter // Journal of Environmental Sciences (China). – 2021. – Vol. 101. – P. 326–338.

83. Mendoza C., Orozco L.Y., Palacio J. et al. Genotoxic and Mutagenic Activity of Particulate Matter Gathered in a High Emitter Automotive Diesel Engine Operated with Different Palm Oil-Derived Biofuels // Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME. – 2021. – Vol. 143, Iss. 6. 062301.

84. Kudryavtsev V.N., Gradova N.B., Vinokurov E.G. Influence of chromium compounds of various valence on microorganism growth // Proceedings of the AESF Annual Technical Conference. – California, 1993. – P. 169–173.

85. Kanakalakshmi A., Janaki V., Shanthi K., Kamala-Kannan S. Biosynthesis of Cr(III) nanoparticles from electroplating wastewater using chromium-resistant *Bacillus subtilis* and its cytotoxicity and antibacterial activity // Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology. – 2017. – Vol. 45, № 7. – P. 1304–1309.

86. Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бабусенко Е.С., Скопинцев В.Д. Биодegradация растворов для химического никелирования // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61, № 9–10. – С. 89–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5792

87. Benvenuti T., Rodrigues M.A.S., Arenzon A. et al. Toxicity effects of nickel electroplating effluents treated by photoelectrooxidation in the industries of the Sinos River Basin // *Brazilian Journal of Biology*. – 2015. – Vol. 75, № 2 (suppl.). – P. S17–S24.
88. Ilyas N., Ilyas S., Sajjad-ur-Rahman Yousaf S. et al. Removal of copper from an electroplating industrial effluent using the native and modified spirogyra // *Water Science and Technology*. – 2018. – Vol. 78, № 1. – P. 147–155.
89. Zabochnicka-Swiatek M., Krzywonos M., Kalaji H.M. et al. Influence of clinoptilolite on the efficiency of heavy metal removal from wastewater by *Chlorella vulgaris* // *Desalination and Water Treatment*. – 2018. – Vol. 117. – P. 49–57.
90. Jayakumar R., Rajasimman M., Karthikeyan C. Column studies on sorption of Cr (VI) from aqueous and electroplating wastewater using acid-treated marine brown algae *Sargassum myriocystum* // *Energy Sources. Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*. – 2019. DOI: 10.1080/15567036.2019.1680768
91. Kalahasthi R.B., Rao R.H., Murthy R.B., Kumar M.K. Effect of chromium (VI) on the status of plasma lipid peroxidation and erythrocyte antioxidant enzymes in chromium plating workers // *Chem. Biol. Interact.* – 2006. – Vol. 164(3). – P. 192–199.
92. Murgia N., Muzi G., Dell' Omo M. et al. Induced sputum, exhaled breath condensate and nasal lavage fluid in electroplating workers exposed to chromium // *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.* – 2006. – Vol. 19(4 Suppl). – P. 67–71.
93. Колесников В.А., Кокарев Г.А., Камынина Л.Л., Капустин Ю.И. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. – М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1998. – 54 с.
94. Morgan W.K.C., Reger R.B., Tucker, D.M. Health effects of diesel emissions // *Annals of Occupational Hygiene*. – 1997. – Vol. 41, Iss. 6. – P. 643–658.
95. Penttinen P., Timonen K.L., Tiittanen P. et al. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics // *European Respiratory Journal*. – 2001. – Vol. 17, Iss. 3. – P. 428–435. DOI: 10.1183/09031936.01.17304280

96. Симонова И.Н., Антонюк М.В., Виткина Т.И. Влияние наночастиц воздушной среды на состояние бронхолегочной системы // Бюллетень физиологии и патологии дыхания. – 2013. – № 49. – С. 115–120.

97. Hara Y., Chihara M. Morphology, ultrastructure and taxonomy of the raphidophycean alga *Heterosigma akashiwo* // Bot. Mag. (Tokyo). – 1987. – Vol. 100. – P. 151–163.

98. Drew K., Ross R. Some generic names in the Bangiophycidae // Taxon. – 1965. – Vol. 14. – P. 93–99.

99. Lemmermann E. Der grosse Waterneverstorfer Binnensee: Eine biologische Studie. 1896 : https://www.zobodat.at/pdf/Forschber-Biol-Station-Ploen_6_0166-0204.pdf.

100. OECD. Test № 201: Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test; OECD Publishing: The Château de la Muette, Paris, France, 2011; doi: 10.1787/9789264069923-en

101. Pikula K.S., Zakharenko A.M., Chaika V.V. et al. Toxicity bioassay of waste cooking oil-based biodiesel on marine microalgae // Toxicol. Rep. – 2019. – № 6. – P. 111–117.

102. Kirichenko K., Zakharenko A., Pikula K. et. al. Dependence of welding fume particle toxicity on electrode type and current intensity assessed by microalgae growth inhibition test // Environmental Research. – 2019. – Vol. 179. 108818.

103. Орлова Т.Ю., Стоник И.В., Шевченко О.Г. Флора микроводорослей планктона Амурского залива Японского моря // Биол. моря. – 2009. – Т. 35, вып. 1. – С. 48–61.

104. Othman H.B., Leboulanger C., Le Floc'h E. et al. Toxicity of benz(a)anthracene and fluoranthene to marine phytoplankton in culture: Does cell size really matter? // J. Hazard. Mater. – 2012. – Vol. 243. – P. 204–211. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.020

105. Özhan K., Bargu S. Responses of sympatric *Karenia brevis*, *Prorocentrum minimum*, and *Heterosigma akashiwo* to the exposure of crude oil // Ecotoxicology. – 2014. – Vol. 23. – P. 1387–1398.

106. Zhao Q., Chen A.N., Hu S.X. et al. Microalgal microscale model for microalgal growth inhibition evaluation of marine natural products // *Sci. Rep.* – 2018. – № 8(1). 10541. DOI: 10.1038/s41598-018-28980-z
107. Ostrander G.K. *Techniques in Aquatic Toxicology.* – Boca Raton, FL, USA : CRC Press, 2005. – Vol. 2. – 788 p. DOI: 10.1201/9780203501597
108. Grégori G., Denis M., Lefèvre D., Beker B. A flow cytometric approach to assess phytoplankton respiration // *Advanced Flow Cytometry: Applications in Biological Research.* – Dordrecht, The Netherlands : Springer, 2003. – P. 99–106.
109. Sabnis R.W., Deligeorgiev T.G., Jachak M.N., Dalvi T.S. DiOC(6)(3): A useful dye for staining the endoplasmic reticulum // *Biotech. Histochem.* – 1997. – Vol. 72. – P. 253–258.
110. Gao J., Wang Y., Folta K.M. et al. Polyhydroxy fullerenes (fullerols or fullerlenols): Beneficial effects on growth and lifespan in diverse biological models // *PLoS ONE.* – 2011. – № 6(5). e19976. doi: 10.1371/journal.pone.0019976
111. Prado R., Rioboo C., Herrero C., Cid Á. Screening acute cytotoxicity biomarkers using a microalga as test organism // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2012. – Vol. 86. – P. 219–226.
112. Franklin N.M., Stauber J.L., Lim R.P. Development of flow cytometry-based algal bioassays for assessing toxicity of copper in natural waters // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2001. – Vol. 20. – P. 160–170.
113. Perry S.W., Norman J.P., Barbieri J. et al. Mitochondrial membrane potential probes and the proton gradient: A practical usage guide // *Biotechniques.* – 2011. – Vol. 50. – P. 98–115.
114. Li J., Ou D.Y., Zheng L.L. et al. Applicability of the fluorescein diacetate assay for metabolic activity measurement of *Microcystis aeruginosa* (Chroococcales, Cyanobacteria) // *Phycol. Res.* – 2011. – Vol. 59. – P. 200–207. DOI: 10.1111/j.1440-1835.2011.00618.x
115. Melegari S.P., Perreault F., Costa R.H.R. et al. Evaluation of toxicity and oxidative stress induced by copper oxide nanoparticles in the green alga *Chlamydomonas*

reinhardtii // *Aquat. Toxicol.* – 2013. – Vol. 142–143. – P. 431–440. DOI: 10.1016/j.aquatox.2013.09.015

116. Kochian L.V. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants // *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* – 1995. – Vol. 46. – P. 237–260.

117. Голохваст К.С., Кириченко К.Ю., Кикю П.Ф., ... Вахнюк И.А. и др. Содержание нано- и микрочастиц в воздухе рабочей зоны гальванического производства: пилотное исследование // *Анализ риска здоровью.* – 2019. – № 3. – С. 34–41. DOI: 10.21668/health.risk/2019.3.04

118. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., Kosyanov D.Y. et al. Morphological and spectral analysis of nano- and microparticles in industrial fume in the electroplating workshop // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – 2020. – Vol. 459, no. 4. 042092.

119. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., 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 Conference Series: Earth and Environmental Science.* – 2020. – Vol. 459, no. 4. 042093.

120. Kirichenko K.Y., Vakhniuk I.A., Ivanov V.V. et al. Complex study of air pollution in electroplating workshop // *Scientific Reports.* – 2020. – № 10. 11282. DOI: 10.1038/s41598-020-67771-3

121. Zheng W., Antonini J.M., Lin Y.C. et al. Cardiovascular effects in rats after intratracheal instillation of metal welding particles // *Inhal. Toxicol.* – 2015. – Vol. 27(1). – P. 45–53.

122. Guo S., Hu M., Zamora M.L. et al. Elucidating severe urban haze formation in China // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.* – 2014. – Vol. 111, Iss. 49. – P. 17373–17378.

123. Походня И.К., Карманов В.И., Явдошин И.Р. и др. Дисперсность частиц и валентность марганца в сварочном аэрозоле // *Автоматическая сварка.* – 2011. – № 9(701). – С. 36–39.

124. Походня И.К., Явдошин И.Р., Губеня И.П. Сварочный гальванический аэрозоль – факторы влияния, физические свойства, методы анализа (обзор) // Автоматическая сварка. – 2011. – № 6(698). – С. 39–42.

125. Song Guo, Min Hu, Misti L. Zamora et al. Elucidating severe urban haze formation in China // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2014. – Vol. 111, Iss. 49. – P. 17373–17378. DOI: 10.1073/pnas.1419604111

126. Baracchini E., Bianco C., Crosera M. et al. Nano- and Submicron Particles Emission during Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) of Steel: Differences between Automatic and Manual Process // Aerosol and Air Quality Research. – 2018. – Vol. 18, № 3. – P. 579–589. DOI: 10.4209/aaqr.2017.07.0226

127. СанПиН 1.2.3685-21; письма НИИ Атмосфера о присвоении кодов от 10.03.2021 № 10-2-180/21-0 и от 16.03.2021 № 10-2-201/21-0.

128. Приказ Минприроды России от 06.06.2017 г. № 273 «Об утверждении методов расчета рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе». (Зарегистрировано в Минюсте России 10.08.2017 г. № 47734).

129. Федеральный закон от 4 мая 1999 г. № 96-ФЗ «Об охране атмосферного воздуха».

130. <https://www.lpp.ru>.

131. Об утверждении порядка проведения экспертизы программы для электронных вычислительных машин, используемой для расчетов рассеивания выбросов загрязняющих веществ в атмосферном воздухе (за исключением выбросов радиоактивных веществ). Приказ Минприроды России от 20.10.2019 г. № 779.

132. https://www.meteorf.ru/activity/ecology/evm/evm_programs.

133. Ahalya N., Ramachandra T.V., Kanamadi N. Biosorption of heavy metals // Research Journal of Chemical & Environmental Sciences. – 2003. – Vol. 7, Iss. 4. – P. 71–79.

134. Pikula K., Mintcheva N., Kulinich S.A. et al. Aquatic toxicity of particulate matter emitted by five electroplating processes in two marine microalgae species // *Toxicology Reports*. – 2021. – № 8. – P. 880–887. DOI: 10.1016/j.toxrep.2021.04.004

135. Seong K.A., Jeong H.J., Kim S. et al. Bacterivory by co-occurring red-tide algae, heterotrophic nanoflagellates, and ciliates // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* – 2006. – Vol. 322. – P. 85–97.

136. Антонов В.Ф. Биофизика мембран // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 6. – С. 4–12.

137. Ginsberg L., Xuereb J.H., Gershfeld N.L. Membrane instability, plasmalogen contents and Alzheimer's disease // *J. Neurochem.* 1998. – Vol. 70. – P. 2533–2538.

138. Wells K., Farooqui A.A., Liss L., Horrocks L.A. Neural membrane phospholipids in Alzheimer disease // *Neurochem. Res.* – 1995. – Vol. 20. – P. 1329–1333.

139. Buchet R., Pikula S. Alzheimer disease: Its origin at the membrane, evidence and questions // *Acta Biochimica Polonica*. – 2000. – Vol. 77. – P. 725–733.

140. Chakrabarti S., Kobayashi K.S., Flavell R.A. et al. Impaired membrane resealing and autoimmune myositis in synaptotagmin VII-deficient mice // *J. Cell Biol.* – 2003. – Vol. 162. – P. 543–549.

141. Петросян В.С., Аверочкина И.А. Загрязнение биосферы токсикантами и его влияние на здоровье населения. // *Вестник РАЕН*. 2013. Т. 13. № 5. С. 113-120.

142. Зингер Е.Ю., Нор П.Е. Очистка атмосферного воздуха от выбросов загрязняющих веществ гальванического производства. // В сборнике: *Актуальные вопросы энергетики. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*. Редколлегия: П.А. Батраков (отв. ред.) [и др.]. Омск, 2021. С. 139-142.

143. HSE, 2018. EH40/2005 Workplace exposure limits (Third edition, published 2018). (Available from: <http://www.hse.gov.uk/pUbns/priced/eh40.pdf>. 10.03.20019)

144. Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles // *International Archives of Occupational and Environmental Health*. – 2001. – Vol. 74, Iss. 1. – P. 1–8.

145. Beattie H., Keen Ch., Coldwell M. et al. The use of bio-monitoring to assess exposure in the electroplating industry // *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* – 2017. – Vol. 27, no. 1. – P. 47–55. DOI: 10.1038/jes.2015.67

146. Pan C.H., Jeng H.A., Lai C.H. Biomarkers of oxidative stress in electroplating workers exposed to hexavalent chromium // *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* – 2018. – Vol. 28, no. 1. – P. 76–83. DOI: 10.1038/jes.2016.85

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

3D-модель – визуальный объемный образ объекта в декартовой системе координат

PM (particulate matter) – твердые частицы

ГА – промышленный гальванический аэрозоль

ГОСТ – Межгосударственный стандарт

ГСПА – газовая составляющая гальванического аэрозоля

ГЭС – гидроэлектростанция

МУ – методические указания

ПАУ – полиароматические углеводороды

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПВХ – термопластичный полимер винилхлорида

СИЗОД – средство индивидуальной защиты органов дыхания

ССС – сердечнососудистая система

ТСПА – твердая составляющая гальванического аэрозоля

ЦНС – центральная нервная система