



СОДЕРЖАНИЕ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА: ПИЛОТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

К.С. Голохваст¹, К.Ю. Кириченко¹, П.Ф. Кику¹, Н.В. Ефимова², М.Ф. Савченков³, И.А. Вахнюк¹, Д.Ю. Косьянов¹, С.А. Медведев⁴, В.П. Сопарев⁵, В.А. Дрозд¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690091, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

²Восточно-Сибирский институт медико-экологических исследований, Россия, 665827, г. Ангарск, ул. 12 А микрорайон, 3а

³Иркутский государственный медицинский университет, Россия, 665003, г. Иркутск, Красного восстания, 2

⁴Акционерное общество «Изумруд», Россия, 690105, г. Владивосток, ул. Русская, 65

⁵Публичное акционерное общество «Дальприбор», Россия, 690105, г. Владивосток, ул. Бородинская, 46/50

Электрохимические процессы по нанесению защитных покрытий современного гальванического производства широко применяются в различных отраслях промышленности. Использование в гальваническом производстве химически активных растворов и тяжелых металлов позволяет отнести его к категории опасных. Цель работы – комплексное исследование морфометрических параметров нано- и микрочастиц, содержащихся в воздухе рабочей зоны предприятий, использующих гальванические ванны и электрохимические процессы.

Для комплексного изучения гранулометрического состава и концентрации гальванического аэрозоля (ГА) в воздухе рабочей зоны мы применили комбинированный метод, включающий:

1) измерение количественного состава взвешенных частиц (мг/м³) согласно ISO 21501-4 для определения концентрации частиц PM_{0,3}, PM_{0,5}, PM₁, PM_{2,5}, PM₅, PM₁₀ с помощью портативного лазерного счетчика;

2) измерение массовой концентрации взвешенных частиц PM₁₀ согласно европейскому стандарту определения взвешенных веществ EN 12341: 2014;

3) измерение гранулометрического состава взвешенных частиц методом осаждения с помощью лазерной гранулометрии.

В воздухе рабочей зоны гальванического цеха количество частиц фракции PM_{0,3} более чем в 10 000 раз превышает количество частиц фракции PM₁₀. Максимальное количество частиц зафиксировано вблизи ванны никелирования. Массовая концентрация фракции взвешенных частиц PM₁₀ составила 0,04 ± 0,0001 мг/м³. В большинстве исследованных точек содержание частиц размерностью выше 700 мкм составляло 30–90 % и только на линии закалки алюминия чаще встречались частицы с размером менее 10 мкм.

Качество воздуха рабочей зоны гальванического производства не обеспечивает в полной мере безопасность условий труда, так как преобладание ультратонких фракций в составе промышленного аэрозоля может оказывать так называемое «подпороговое действие», вызывая бронхолегочные заболевания.

Ключевые слова: рабочая зона, гальваническое производство, условия труда, качество воздуха, промышленные аэрозоли, нано- и микрочастицы.

© Голохваст К.С., Кириченко К.Ю., Кику П.Ф., Ефимова Н.В., Савченков М.Ф., Вахнюк И.А., Косьянов Д.Ю., Медведев С.А., Сопарев В.П., Дрозд В.А., 2019

Голохваст Кирилл Сергеевич – доктор биологических наук, член-корреспондент РАО, профессор РАН, профессор кафедры безопасности жизнедеятельности в техносфере (e-mail: droopy@mail.ru; тел.: 8 (924) 126-13-13; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4873-2281>).

Кириченко Константин Юрьевич – кандидат биологических наук, научный сотрудник научно-образовательного центра нанотехнологии (e-mail: Kirichenko2012@gmail.com; тел.: 8 (950) 285-76-57; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2715-3758>).

Кику Павел Федорович – доктор медицинских наук, кандидат технических наук, профессор, директор Департамента общественного здоровья и профилактической медицины (e-mail: lme@list.ru; тел.: 8 (902) 555-48-91; ORCID: <https://orcid.org/my-orcid/0000-0003-3536-8617>).

Ефимова Наталья Васильевна – доктор медицинских наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории эколого-гигиенических исследований (e-mail: medecolab@inbox.ru; тел.: 8 (914) 892-19-47; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7218-2147>).

Савченков Михаил Федосович – доктор медицинских наук, академик РАН, профессор, профессор кафедры общей гигиены (e-mail: smf36@mail.ru; тел.: 8 (395) 224-38-43; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1246-8327>).

Вахнюк Игорь Анатольевич – аспирант (e-mail: vahnu86@mail.ru; тел.: 8 (904) 628-10-88).

Косьянов Денис Юрьевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории электронной структуры и квантово-химического моделирования кафедры общей и экспериментальной физики (e-mail: kosianov.diu@dvfu.ru; тел.: 8 (984) 156-64-80; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6368-3334>).

Медведев Станислав Алексеевич – заместитель директора по безопасности (e-mail: Medvedev-Stanislav-79@mail.ru; тел.: 8 (908) 448-85-35).

Сопарев Виктор Павлович – заместитель главного технолога (e-mail: soparev@mail.ru; тел.: 8 (914) 795-98-70).

Дрозд Владимир Александрович – инженер по радиационной безопасности научно-образовательного центра нанотехнологии (e-mail: v_drozd@mail.ru; тел.: 8 (924) 733-12-75).

Электрохимические процессы по нанесению защитных покрытий современного гальванического производства задействованы в различных отраслях промышленности, в том числе на предприятиях оборонного сектора и космонавтики. В видах работы с химически активными растворами и тяжелыми металлами гальваническое производство относят к категории опасных производств. По данным Росстата ежегодно фиксируется рост удельного веса работников, занятых на работах с вредными и (или) опасными условиями труда [1, 2]. Известно, что проникновение вредных веществ в организм работника гальванического производства происходит не только через дыхательные пути, но и через кожу, уши, глаза и другие незащищенные участки тела [3]. 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. Формирование в воздушной среде взвесей, насыщенных нано- и микрочастицами тяжелых металлов, как неотъемлемый атрибут, сопутствующий электрохимическим процессам, является важным фактором в вопросе обеспечения здравоохранения сотрудников. Для снижения количества заболеваний и риска смертельных случаев требуется внедрение эффективных мер профилактики и средств защиты работников вредных производств и сотрудников смежных специальностей. Решение данной задачи возможно лишь после оценки морфометрических параметров нано- и микрочастиц, характеристик частиц промышленного аэрозоля, сформированного в цехе гальванического производства.

Несмотря на то что нано- и микроразмерные атмосферные взвеси фиксируются на значительной удаленности от производственных зданий [4–6] и оказывают значительное влияние на процессы формирования климата в промышленных центрах [7], а доля техногенных частиц достигает 45 % от общего числа аэрозольных частиц [8], изучению загрязнения воздуха рабочей зоны гальванического производства и на прилегающей территории нано- и микроразмерными взвесями уделяется недостаточное внимание. Несвоевременная оценка значимости и опасности нанотехнологического загрязнения может привести к риску для здоровья населения и снизить социально-экономическую привлекательность территорий [9]. Условия труда играют ключевую роль для здоровья населения в целом, а в профессиональном аспекте – для сварщиков в особенности. Микроклимат на рабочем месте имеет решающее значение, за сутки человек потребляет 15 кг воздуха. Неудовлетворительные параметры микроклимата являются причиной возникновения профессиональных заболеваний. Частицы размером до 10 мкм

представляют наибольшую опасность для здоровья человека, являясь причиной возникновения респираторных заболеваний [10–12].

Ранее нами были обнаружены нано- и микрочастицы в пределах санитарно-защитных зон предприятий, имеющих в своем производстве гальванические цеха [5]. В частности, хочется отметить фракцию взвешенных частиц Fe и Cr с диаметром 10–120 нм в долях, доходивших до 76 %, однако нам не удалось прояснить источник и механизм их образования.

До настоящего времени сохраняются проблемы, связанные с поступлением наночастиц в воздух рабочей зоны. В частности, не разработаны критерии, по которым оценивается экспозиция наночастицами; в связи с многокомпонентным химическим составом взвешенных частиц недостаточно информации по потенциальным токсикологическим эффектам от их воздействия, что значительно затрудняет обоснование гигиенических нормативов.

Цель данной работы – провести комплексный анализ содержания нано- и микрочастиц в воздухе рабочей зоны как фактора риска здоровью работающих на предприятиях, использующих гальванические ванны и электрохимические процессы.

Материалы и методы. Исследования проведены в гальваническом цехе, где основными видами технологических процессов являются осветление и травление алюминия; сернокислотное анодирование; химическое и электрообезжиривание алюминия; снятие травильного шлама; травление цветных металлов; хромирование и никелирование. Для комплексного изучения гранулометрического состава и концентрации гальванического аэрозоля (ГА) в воздухе рабочей зоны использован комбинированный метод, включающий:

1) измерение количественного состава взвешенных частиц ($\text{мг}/\text{м}^3$) согласно ISO 21501-4 для определения концентрации частиц $\text{PM}_{0,3}$, $\text{PM}_{0,5}$, PM_1 , PM_3 , PM_5 , PM_{10} с помощью портативного лазерного счетчика;

2) измерение массовой концентрации взвешенных частиц PM_{10} согласно европейскому стандарту определения взвешенных веществ EN 12341:2014;

3) измерение гранулометрического состава взвешенных частиц методом осаждения с помощью лазерной гранулометрии.

1. Измерение количественного состава взвешенных частиц. Для количественного анализа и установления концентрации частиц в воздухе рабочей зоны использовался ручной лазерный счетчик частиц AeroTrak Handheld Particle Counter 9306 (США). Данная модель 9306 соответствует всем требованиям, изложенным в ISO 21501-4. Время отбора пробы в каждой точке составляло одну минуту. Объем пропускаемого воздуха составлял 2,83 л/мин, что соответствует рекомендованным режимам работы прибора. Высота отбора проб составляла 1,5 м и соответствовала высоте уровня дыхания человека,

пробы отбирались непосредственно над открытым зеркалом электролита гальванических ванн. Всего в ходе серии экспериментов было изучено 11 гальванических ванн с технологическими процессами трех производственных линий: линии подготовки алюминия, линии подготовки цветных металлов и линии нанесения защитных покрытий. Перечень точек отбора проб и состав используемых электролитов представлен в табл. 1.

В ходе серии экспериментов было проведено по пять измерений для каждого типа гальванической ванны ($n = 60$).

2. Измерение массовой концентрации взвешенных частиц. Для определения концентрации частиц аэрозоля ($\text{мг}/\text{м}^3$) в воздухе рабочей зоны цеха гальванического производства произведена серия отбора проб вблизи стационарных ванн. Был выбран гравиметрический метод измерения концентрации частиц ГА, с использованием пробоотборника аспираторного типа LVS 3.1 (Ingeniero Nobert Derenda, Германия). Данный пробоотборник оснащен насадкой для отбора частиц фракции PM_{10} и фильтрами на основе нейлона, тип Nylon 66 Membranes без связующих, с диаметром рабочей поверхности 47 мм (SUPERLCO USA). Пропускная способность фильтров составляет 0,45 мкм. Тем самым исследуемый диапазон взвешенных частиц находится от 0,45 мкм до 10 мкм. Верхний предел фракции частиц – 10,0 мкм (PM_{10}) был выбран, поскольку выделение фракции PM_{10} отражает современную тенденцию в области контроля взвешенных в атмосферном воздухе веществ [13–16].

Перед процедурой отбора проб фильтры предварительно высушивались в термостате ТС-1/20 (Россия) в течение 24 часов при температуре 40 °С, затем каждый фильтр был взвешен пятикратно, с определением среднеарифметического значения, на электронных весах Sartorius (Германия). Всего были сняты показания в пяти точках, удаленных на рас-

стояние от 1 до 5 м от стационарных ванн никелирования как источников излучения наиболее токсичных для человека частиц. Высота установки насадки пробоотборника соответствовала уровню дыхания человека – 1,5 м. В ходе серии экспериментов было получено по 10 измерений для каждого типа гальванической ванны ($n = 50$).

3. Измерение качественного состава взвешенных частиц методом осаждения. Для гранулометрического анализа состава частиц в воздухе рабочей зоны пробы отбирались следующим образом: во время производства работ в цехе в плоскости пола расставлялись стерильные пластиковые контейнеры объемом 2,7 литра каждый, заполненные дистиллированной водой (при этом способе водоподготовки в воде отсутствуют частицы взвеси), полученной на установке ДЭ-4-02-ЭМО (ЗАО «Электромедоборудование», г. Санкт-Петербург, Россия). Частицы оседали в открытые контейнеры. Этот способ выбран потому, что иными методами отбора невозможно собрать весь спектр нано- и микро-частиц (диаметр пор всех используемых фильтров имеет минимальный размер 430 нм, поэтому более мелкие частицы свободно пролетают через них). Перед проведением эксперимента емкости тщательно промывались: один раз проточной водой, два раза дистиллированной, далее емкости заполнялись на 1/3 от общего объема дистиллированной водой в объеме – 600–800 мл. Для каждой пробы фиксировались название стационарной ванны, дата и время.

Время эксперимента равнялось продолжительности рабочей смены в цеху – 8 часов. Емкости были расставлены возле работающих стационарных ванн и открывались в 8.00 с началом рабочего дня. По окончании рабочей смены в 17.00 часов емкости плотно закрывались, маркировались и транспортировались в лабораторию для проведения дальнейших исследований.

Таблица 1

Виды технологических процессов в гальваническом цехе

Вид технологического процесса	Состав электролита	Линия подготовки
Фон (управление предприятия)	–	–
Осветление алюминия	HNO_3	Алюминия
Травление алюминия	NaOH	Алюминия
Сернокислотное анодирование	H_2SO_4	Алюминия
Обезжиривание алюминия	Na_2CO_3 ; Na_3PO_4	Алюминия
Химическое обезжиривание	Лабомид 203	Цветных металлов
Электрообезжиривание	Na_2CO_3 ; Na_3PO_4	Цветных металлов
Снятие травильного шлама	Cr_2O_3 ; H_2SO_4 ; NaCl	Цветных металлов
Травление цвет металлов	HNO_3 ; H_2SO_4 ; HCl	Цветных металлов
Хромирование	H_2CrO_4 ; H_2SO_4	Цветных металлов
Никелирование	NiSO_4 ; MgSO_4 ; Na_2SO_4 ; NaCl ; H_3BO_3	Цветных металлов
Химическое никелирование	NiSO_4 ; MgSO_4 ; Na_2SO_4 ; NaCl ; H_3BO_3	Цветных металлов

Количественный фракционный состав частиц промышленного аэрозоля в гальваническом цехе, ед./100 см³

Точка отбора	PM _{0,3}	PM _{0,5}	PM ₁	PM ₃	PM ₅	PM ₁₀
Фон (управление предприятия)	159 643	29 317	2318	196	74	10
Освещение алюминия	19 247 204	3126 713	269 112	42 071	18 171	2282
Травление алюминия	18 774 926	2858 021	234 399	34 086	13 895	1711
Сернокислотное анодирование	18 758 289	3134 410	286 763	48 169	20 977	2938
Обезжиривание алюминия	28 703 393	6005 978	338 080	35 892	14 768	1766
Химическое обезжиривание	16 610 093	4995 215	1119 675	459 242	273 288	44 287
Электрообезжиривание	23 821 193	4836 159	290 667	36 512	15 388	2186
Снятие травильного шлама	19 961 226	3427 211	250 587	33 378	13 710	1666
Травление цвет металлов	20 526 593	3053 826	237 555	30 997	12 420	1600
Хромирование	10 932 963	1671 387	181 983	24 534	9946	1150
Никелирование	20 245 996	3689 208	337 626	33 953	12 332	1180
Химическое никелирование	31 279 133	10 266 759	715 403	22 772	6628	406

Статистическая обработка результатов исследования проводилась с помощью программы Statistica 10.0 с оценкой статистической значимости показателей и различий рассматриваемых выборок по *t*-критерию Стьюдента с учетом характеристики распределения величин.

Результаты и их обсуждение. При изучении количественного состава взвешенных частиц выявлено абсолютное преобладание частиц мельчайшей фракции (табл. 2).

Количество частиц фракции PM_{0,3} (менее 0,3 мкм) более чем в 10 000 раз превышает количество частиц фракции PM₁₀. Максимальное количество частиц 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.

Измерения концентрации взвешенных частиц размерностью менее 10 мкм на расстояниях 1–3 м от стационарных ванн химического никелирования и линии подготовки алюминия показали, что концентрация частиц колеблется в диапазоне от 0,0417 ± ± 0,0001 до 0,0438 ± 0,0002 мг/м³ и мало меняется на исследованном удалении.

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 [1, 4, 5, 17] 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 [12], 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 мг/м³, а для наночастиц оксида титана – 0,3 мг/м³. Указанное определяет необходимость дальнейших исследований и нормирования наночастиц различного химического состава.

Результаты измерения гранулометрического состава взвешенных частиц методом осаждения свидетельствуют, что в гальваническом производстве встречаются два варианта взвеси. На рисунке продемонстрированы типичные графики распределения частиц по результатам гранулометрического анализа: во-первых, с преобладанием частиц фракции менее 10 мкм (*а*) и, во-вторых, с преобладанием частиц размерностью свыше 700 мкм (*б*). Первый вариант встречается только на линии закатки алюминия (2 пробы из 12). Отметим, что в пробе, отобранной на линии закатки алюминия у стационарной ванны обезжиривания, зарегистрирован наибольший удельный вес частиц размерностью менее 10 мкм (88,2 %). В остальных точках отбора установлено содержание частиц размерностью выше 700 мкм на уровне от 30 до 90 %. Следует отметить практически повсеместное отсутствие в рассматриваемых пробах частиц, имеющих размер в диапазоне от 50 мкм до 400 мкм.

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

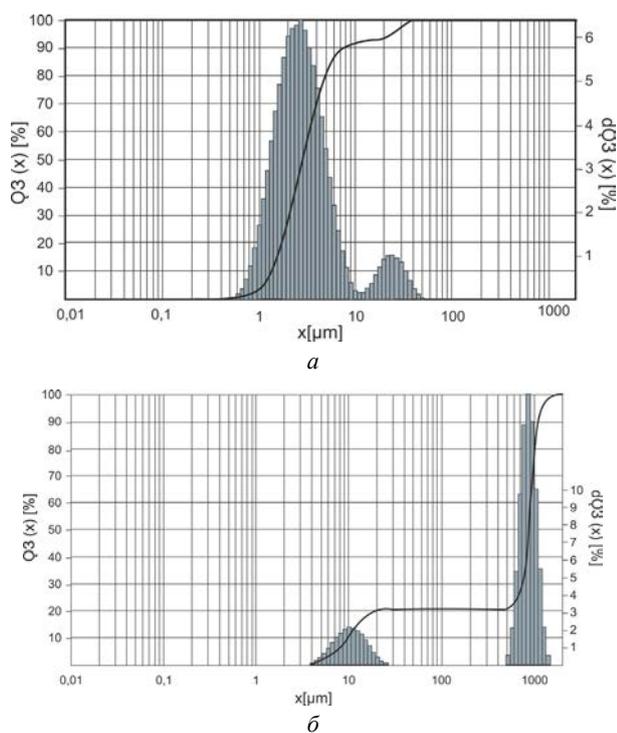


Рис. Гранулометрический состав: а – пробы № 4 (обезжиривание алюминия); б – пробы № 12

среде. При отборе проб непосредственно над гальваническими ваннами чаще фиксируются $PM_{0,3}$. Во время рабочей смены первичные частицы размером 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, то есть 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 количественное содержание, ультратонкие частицы вносят небольшой вклад в общую массу взвешенных в воздухе частиц [18–20].

Проведенное нами пилотное исследование свидетельствует о высокой количественной концентрации взвешенных частиц в цехе гальванического производства, особенно доминируют частицы размером до 0,3 мкм, которые представляют наибольшую угрозу для здоровья человека и могут спровоцировать возникновение бронхолегочных заболеваний, в том числе производственно обусловленную и профессиональную патологию. Высокая степень осведомленности о рисках среди работников важна для достижения контроля над экспозицией.

Вместе с тем полученные результаты имеют ряд неопределенностей. Так как свойства РМ зависят не только от размеров, но и химического состава, то мы не можем в настоящий момент провести сравнение полученных концентраций с какими-либо нормативами. Проведенные исследования требуют продолжения, в частности установления химического и качественного состава ГА. Именно решение этой задачи позволит перейти к проведению токсикологического эксперимента и решению проблем гигиенического нормирования содержания нано- и микроразмерных частиц в воздухе рабочей зоны.

Выводы. На примере стационарных линий никелирования и подготовки алюминия показано, что высокое массовое количество фракции PM_{10} в рабочей зоне связано с формированием крупных агрегатов из первичных мельчайших частиц, взвешенных в воздухе рабочей зоны цеха. Абсолютное преобладание мельчайших частиц фракции $PM_{0,3}$ (данные, полученные с помощью портативного счетчика частиц) и их дальнейшее количественное уменьшение (по данным измерения гранулометрического состава частиц) связано с агрегированием витающих в воздухе частиц в течение рабочей смены и преобладанием газовой составляющей промышленного аэрозоля. Результаты проведенного исследования предназначены для корректной оценки экспозиции распределения взвешенных частиц в пространстве рабочей зоны и применения их в эпидемиологических исследованиях состояния здоровья работающих.

Финансирование. Грант Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-2461.2019.5.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи сообщают об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. 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: сборник материалов международной научно-практической конференции. – М., 2016. – С. 306–309.
2. Algorithm Research Exposure Dust Emissions Enterprises of Building Production on the Environment / E.V. Omelchenko, E.A. Trushkova, M.V. Sidelnikov, S.L. Pushenko, E.V. Staseva // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – Vol. 50, № 1. – 6 p. DOI: 10.1088/1755-1315/50/1/012018
3. Halliday-Bell J., Palmer K., Crane G. Health and safety behaviour and compliance in electroplating workshops // Occup. Med. (Lond). – 1997. – Vol. 47, № 4. – P. 237–240. DOI: 10.1093/occmed/47.4.237
4. Кирюшина Н.Ю. Особенности очистки сточных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов шлаком электросталеплавильного производства // Водочистка. – 2013. – № 6. – С. 44–58.

5. Golokhvast K.S., Shvedova A.A. Galvanic Manufacturing in the cities of Russia: Potential source of ambient nanoparticles // PLOS One. – 2014. – Vol. 9, № 10. – P. e110573. DOI: 10.1371/journal.pone.0110573
6. Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment / P.R. Guo, Y.Q. Lei, Q.L. Zhou, C. Wang, J.C. Pan // Huan Jing Ke Xue. – 2015. – Vol. 36, № 9. – P. 3447–3456.
7. Belan B.D., Simonenkov D.V., Tolmachev G.N. Chemical composition of industrial aerosol in some regions // Chemical Engineering Transactions. – 2010. – Vol. 22. – P. 197–202. DOI: 10.3303/CET1022032
8. Potential toxic risk from the nano- and microparticles in the atmospheric suspension of Russky Island (Vladivostok) / V.A. Drozd, A.S. Kholodov, A.I. Agoshkov, V.I. Petukhov, Ya.Yu. Blinovskaya, V.P. Lushpey, Yu.A. Vasyanovich, S.F. Solomennik [et al.] // Der Pharma Chemica. – 2016. – Vol. 8, № 11. – P. 231–235.
9. Nano- and Submicron Particles Emission during Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) of Steel: Differences between Automatic and Manual Process / E. Baracchini, C. Bianco, M. Crosera, F.L. Filon, E. Belluso, S. Capella, G. Maina, G. Adami // Aerosol and Air Quality Research. – 2018. – Vol. 18, № 3. – P. 579–589. DOI: 10.4209/aaqr.2017.07.0226
10. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics / P. Penttinen, K.L. Timonen, P. Tiittanen, A. Mirme, J. Ruuskanen, J. Pekkanen // European Respiratory Journal. – 2001. – Vol. 17, № 3. – P. 428–435. DOI: 10.1183/09031936.01.17304280
11. 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.
12. Cardiovascular effects in rats after intratracheal instillation of metal welding particles / W. Zheng, J.M. Antonini, Y.C. Lin, J.R. Roberts, M.L. Kashon, V. Castranova, H. Kan // Inhal Toxicol. – 2015. – Vol. 27, № 1. – P. 45–53. DOI: 10.3109/08958378.2014.982309
13. PM10 concentration levels at an urban and background site in Cyprus: the impact of urban sources and dust storms / S. Achilleos, J.S. Evans, P.K. Yiallourous, S. Kleanthous, J. Schwartz, P. Koutrakis // J. Air Waste Manag. Assoc. – 2014. – Vol. 64, № 12. – P. 1352–1360. DOI: 10.1080/10962247.2014.923061
14. Dust deposition and ambient PM10 concentration in Northwest China: spatial and temporal variability / X.-X. Zhang, X. Chen, Z.-F. Wang, Y.-H. Guo, J. Li, H.-S. Chen, W.-Y. Yang, B. Sharratt, L.-Y. Liu // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2017. – Vol. 17, № 3. – P. 1699–1711. DOI: 10.5194/acp-17-1699-2017
15. Просвирякова И.А., Шевчук Л.М. Гигиеническая оценка содержания твердых частиц PM₁₀ и PM_{2,5} в атмосферном воздухе и риска для здоровья жителей в зоне влияния выбросов стационарных источников промышленных предприятий // Анализ риска здоровью. – 2018. – № 2. – С. 14–22. DOI: 10.21668/health.risk/2018.2.02
16. Основы оценки риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду / под ред. Ю.А. Рахманина, Г.Г. Онищенко. – М.: Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды имени А.Н. Сысина, 2002. – 408 с.
17. EH40/2005 Workplace exposure limits [Электронный ресурс] // Health and Safety Executive. – 2018. – Vol. 3. – URL: <http://www.hse.gov.uk/pubns/priced/eh40.pdf> (дата обращения: 10.03.20019).
18. Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles // International Archives of Occupational and Environmental Health. – 2001. – Vol. 74, № 1. – P. 1–8.
19. The use of bio-monitoring to assess exposure in the electroplating industry / H. Beattie, Ch. Keen, M. Coldwell, E. Tan, J. Morton, J. McAlinden, P. Smith // J. Expo. Sci. Environ Epidemiol. – 2017. – Vol. 27, № 1. – P. 47–55. DOI: 10.1038/jes.2015.67
20. 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, № 1. – P. 76–83. DOI: 10.1038/jes.2016.85
21. Elucidating severe urban haze formation in China / S. Guo, M. Hu, M.L. Zamora, J. Peng, D. Shang, J. Zheng, Zh. Du, Zh. Wu [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2014. – Vol. 111, № 49. – P. 17373–17378. DOI: 10.1073/pnas.1419604111

Содержание нано- и микрочастиц в воздухе рабочей зоны гальванического производства: пилотное исследование / К.С. Голохваст, К.Ю. Кириченко, П.Ф. Кику, Н.В. Ефимова, М.Ф. Савченков, И.А. Вахнюк, Д.Ю. Косьянов, С.А. Медведев, В.П. Сопарев, В.А. Дрозд // Анализ риска здоровью. – 2019. – № 3. – С. 34–41. DOI: 10.21668/health.risk/2019.3.04

**NANO- AND MICRO-PARTICLES CONCENTRATIONS IN WORKING
AREA AIR AT GALVANIC PRODUCTION: PILOT RESEARCH****K.S. Golokhvast¹, K.Yu. Kirichenko¹, P.F. Kiku¹, N.V. Efimova², M.F. Savchenkov³,
I.A. Vakhnyuk¹, D.Yu. Kosyanov¹, S.A. Medvedev⁴, V.P. Soparev⁵, V.A. Drozd¹**¹Far Eastern Federal University, 8 Sukhanova Str., Vladivostok, 690091, Russian Federation²East-Siberian Institute of Medical and Environmental Research, 3A, 12A Mikroraiion Str., Angarsk, 665827, Russian Federation³Irkutsk State Medical University, 2 Krasnogo Vosstania Str., Irkutsk, 664003, Russian Federation⁴“Izumrud” joint-stock company, 65 Russkaya Str., Vladivostok, 690105, Russian Federation⁵“Dalpribor” PLC, 46/50 Borodinskaya Str., Vladivostok, 690105, Russian Federation

Electrochemical processes that involve making protective coats at contemporary galvanic productions are widely spread in various industries. As chemically active solutions and heavy metals are usually applied in galvanic production, it can be ranked among hazardous ones. Our research goal was to examine morphometric parameters of nano- and micro-particles that were detected in working area air at enterprises where galvanic baths and electrochemical processes were applied.

To perform a complex examination of particle-size distribution and concentration of a galvanic aerosol (GA) in working area air, we applied a combined procedure that included:

1) measuring qualitative structure of particulate matter (mg/m³) according to ISO 21501-4 in order to determine concentrations of PM_{0.3}, PM_{0.5}, PM₁, PM₃, PM₅, and PM₁₀ with a portable laser meter;

2) measuring mass concentrations of PM₁₀ according to the European Standard for determining particulate matter EN 12341:2014;

3) measuring particle-size structure of particulate matter via deposition with laser granulometry.

Quantities of particles that belonged to PM_{0.3} fraction were more than 10,000 times higher in working area air inside a galvanic workshop than quantities of those belonging to PM₁₀ fraction. Maximum quantities of particles were detected near a nickel-plating bath. Mass concentration of PM₁₀ fraction amounted to 0.04 ± 0.0001 mg/m³. Contents of particles with their size exceeding 700 μm accounted for 30–90 % of the overall quantities of particles at most examined points; particles with their size being less than 10 μm were detected only in an area where aluminum was being hardened.

Quality of working area air at galvanic production doesn't fully provide safe working conditions due to ultra-thin fractions prevalence in industrial aerosols; it can result in so called “sub-threshold effects” causing bronchopulmonary diseases.

Key words: working area, galvanic production, working conditions, air quality, industrial aerosols, nano- and micro-particles.

© Golokhvast K.S., Kirichenko K.Yu., Kiku P.F., Efimova N.V., Savchenkov M.F., Vakhnyuk I.A., Kosyanov D.Yu., Medvedev S.A., Soparev V.P., Drozd V.A., 2019

Kirill S. Golokhvast – Doctor of Biological Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Education, Professor of the Russian Academy of Sciences Professor at the Department of Life Safety in the Technosphere (e-mail: droopy@mail.ru; tel.: +7 (924) 126-13-13; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4873-2281>).

Konstantin Yu. Kirichenko – Candidate of Biological Sciences, Researcher at the Research and Educational Center for Nanotechnologies (e-mail: Kirichenko2012@gmail.com; tel.: +7 (950) 285-76-57; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2715-3758>).

Pavel F. Kiku – Doctor of Medical Sciences, Candidate of Technical Sciences, Professor, Head of the Department for Public Health and Preventive Medicine (e-mail: lme@list.ru; tel.: +7 (902) 555-48-91; ORCID: <https://orcid.org/my-orcid/0000-0003-3536-8617>).

Nataliya V. Efimova – Doctor of Medical Sciences, Professor, Leading Researcher at the Laboratory of Ecological and Hygienic Research (e-mail: medecolab@inbox.ru; tel.: +7 (914) 892-19-47; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7218-2147>).

Mikhail F. Savchenkov – Doctor of Medical Sciences, Academician of the Russian Academy of Sciences, Professor, Professor of the Common Hygiene Department (e-mail: smf36@mail.ru; tel.: +7 (395) 224-38-43; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1246-8327>).

Igor A. Vakhnuk – Postgraduate Student (e-mail: vahnuk86@mail.ru; tel.: +7 (904) 628-10-88).

Denis Y. Kosyanov – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Electronic Structure and Quantum-Chemical Modeling, Department of General and Experimental Physics (e-mail: kosyanov.diu@dvfu.ru; tel.: +7 (984) 156-64-80).

Stanislav A. Medvedev – Deputy Director responsible security at «Izumrud» Stock Company (e-mail: Medvedev-Stanislav-79@mail.ru; tel.: +7 (908) 448-85-35).

Viktor P. Soparev – Deputy Chief Technologist at «Dalpribor» Public Stock Company (e-mail: soparev@mail.ru; tel.: +7 (914) 7959870).

Vladimir A. Drozd – Radiation Safety Engineer at the Research and Educational Center for Nanotechnologies (e-mail: v_drozd@mail.ru; tel.: +7 (924) 733-12-7).

References

1. Trushkova E.A., Gorbatkova A.V., Vel'chenko A.A. Gigienicheskaya otsenka uslovii truda gal'vanikov [Hygienic assessment of working conditions for galvanizers]. *Aktual'nye napravleniya innovatsionnogo razvitiya zhivotnovodstva i sovremennye tekhnologii proizvodstva produktov pitaniya: sbornik materialov mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii*. Moscow, 2016, pp. 306–309 (in Russian).
2. Omelchenko E.V., Trushkova E.A., Sidelnikov M.V., Pushenko S.L., Staseva E.V. Algorithm Research Exposure Dust Emissions Enterprises of Building Production on the Environment. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, vol. 50, no. 1, 6 p. DOI: 10.1088/1755-1315/50/1/012018
3. Halliday-Bell J., Palmer K., Crane G. Health and safety behaviour and compliance in electroplating workshops. *Occup. Med. (Lond)*, 1997, vol. 47, no. 4, pp. 237–240. DOI: 10.1093/occmed/47.4.237
4. Kiryushina N.Yu. Osobennosti oчитki stochnykh vod gal'vanicheskikh proizvodstv ot ionov tyazhelykh metallov shlakom elektrostaleplavil'nogo proizvodstva [Peculiarities related to removing heavy metals ions from sewage of galvanic productions with slag from electrical steel-smelting production]. *Vodoочистка*, 2013, no. 6, pp. 44–58 (in Russian).
5. Golokhvast K.S., Shvedova A.A. Galvanic Manufacturing in the cities of Russia: Potential source of ambient nanoparticles. *PLOS One*, 2014, vol. 9, no. 10, pp. e110573. DOI: 10.1371/journal.pone.0110573
6. Guo P.R., Lei Y.Q., Zhou Q.L., Wang C., Pan J.C. Distribution Characteristics of Heavy Metals in Environmental Samples Around Electroplating Factories and the Health Risk Assessment. *Huan Jing Ke Xue*, 2015, vol. 36, no. 9, pp. 3447–3456.
7. Belan B.D., Simonenkov D.V., Tolmachev G.N. Chemical composition of industrial aerosol in some regions. *Chemical Engineering Transactions*, 2010, vol. 22, pp. 197–202. DOI: 10.3303/CET1022032
8. Drozd V.A., Kholodov A.S., Agoshkov A.I., Petukhov V.I., Blinovskaya Ya.Yu., Lushpey V.P., Vasyanovich Yu.A., Solomennik S.F. [et al.]. Potential toxic risk from the nano- and microparticles in the atmospheric suspension of Russky Island (Vladivostok). *Der Pharma Chemica*, 2016, vol. 8, no. 11, pp. 231–235.
9. Baracchini E., Bianco C., Crosera M., Filon F.L., Belluso E., Capella S., Maina G., Adami G. 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, no. 3, pp. 579–589. DOI: 10.4209/aaqr.2017.07.0226
10. Penttinen P., Timonen K.L., Tiittanen P., Mirme A., Ruuskanen J., Pekkanen J. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *European Respiratory Journal*, 2001, vol. 17, no. 3, pp. 428–435. DOI: 10.1183/09031936.01.17304280
11. Simonova I.N., Antonyuk M.V., Vitkina T.I. The influence of nanoparticles from the air on the state of bronchopulmonary system. *Byulleten' fiziologii i patologii dykhaniya*, 2013, no. 49, pp. 115–120 (in Russian).
12. Zheng W., Antonini J.M., Lin Y.C., Roberts J.R., Kashon M.L., Castranova V., Kan H. Cardiovascular effects in rats after intratracheal instillation of metal welding particles. *Inhal Toxicol*, 2015, vol. 27, no. 1, pp. 45–53. DOI: 10.3109/08958378.2014.982309
13. Achilleos S., Evans J.S., Yiallourou P.K., Kleanthous S., Schwartz J., Koutrakis P. PM10 concentration levels at an urban and background site in Cyprus: the impact of urban sources and dust storms. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 2014, vol. 64, no. 12, pp. 1352–1360. DOI: 10.1080/10962247.2014.923061
14. Zhang X.-X., Chen X., Wang Z.-F., Guo Y.-H., Li J., Chen H.-S., Yang W.-Y., Sharratt B., Liu L.-Y. Dust deposition and ambient PM10 concentration in Northwest China: spatial and temporal variability. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, vol. 17, no. 3, pp. 1699–1711. DOI: 10.5194/acp-17-1699-2017
15. Prosviryakova I.A., Shevchuk L.M. Hygienic assessment of pm10 and pm2.5 contents in the atmosphere and population health risk in zones influenced by emissions from stationary sources located at industrial enterprises. *Health Risk Analysis*, 2018, no. 2, pp. 14–22. DOI: 10.21668/health.risk/2018.2.02.eng (in Russian).
16. Osnovy otsenki riska dlya zdorov'ya naseleniya pri vozdeystvii khimicheskikh veshchestv, zagryaznyayushchikh okruzhayushchuyu sredyu [Guidelines on assessment of population health risk under exposure to chemicals which pollute environment]. In: Yu.A. Rakhmanin, G.G. Onishchenko eds. Moscow, Nauchno-issledovatel'skii institute ekologii cheloveka i gigiyeny okruzhayushchei sredy imeni A.N. Sysina Publ., 2002, 408 p. (in Russian).
17. EH40/2005 Workplace exposure limits. *Health and Safety Executive*, 2018, vol.3. Available at: <http://www.hse.gov.uk/pUbns/priced/eh40.pdf> (10.03.2019).
18. Oberdörster G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2001, vol. 74, no. 1, pp. 1–8.
19. Beattie H., Keen Ch., Coldwell M., Tan E., Morton J., McAlinden J., Smith P. The use of bio-monitoring to assess exposure in the electroplating industry. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 2017, vol. 27, no. 1, pp. 47–55. DOI: 10.1038/jes.2015.67
20. 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, pp. 76–83. DOI: 10.1038/jes.2016.85
21. Guo S., Hu M., Zamora M.L., Peng J., Shang D., Zheng J., Du Zh., Wu Zh. [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, no. 49, pp. 17373–17378. DOI: 10.1073/pnas.1419604111

Golokhvast K.S., Kirichenko K.Yu., Kiku P.F., Efimova N.V., Savchenkov M.F., Vakhnyuk I.A., Kosyanov D.Yu., Medvedev S.A., Soparev V.P., Drozd V.A. Nano- and micro-particles concentrations in working area air at galvanic production: pilot research. Health Risk Analysis, 2019, no. 3, pp. 34–41. DOI: 10.21668/health.risk/2019.3.04.eng

Получена: 01.04.2019

Принята: 08.08.2019

Опубликована: 30.09.2019