

ИНДИКАЦИЯ В СНЕГЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Приводятся результаты обнаружения наночастиц Fe и Cr в атмосферных взвесей в городах Благовещенск (10-120 нм) и Уссурийск (10-70 нм). Обсуждается роль гальванических производств как источника крайне опасных техногенных взвесей в городе.

Введение

Размещение гальванических производств в городе давно обсуждаемая и крайне актуальная на сегодняшний день экологическая проблема [1-3]. Так, считается, что в промывных и сточных водах даже малых предприятий содержатся вредные примеси (чаще всего ионы тяжелых металлов), значительно превышающие их ПДК в водной среде [4].

В данной работе приводятся результаты идентификации нано- и микрочастиц металлов в атмосферных взвесах в двух дальневосточных городах — Благовещенске и Уссурийске, вблизи предприятий, на которых находятся гальванические производства.

Материалы и методы исследования

Поскольку существующие методики не позволяют определять форму нахождения металлов в атмосферном воздухе, нами для решения поставленной задачи был выбран снег, который является прекрасным адсорбентом [5].

Для изучения состава атмосферных взвесей мы отбирали свежеснеживший снег с дальнейшим изучением аэрозольных частиц непосредственно в жидкости. При этом 25 пар проб отобрано в г. Благовещенске и 10 пар — в г. Уссурийске [6]. Все пробы собраны зимой 2011-2012 гг. в разных городских районах во время двух снегопадов.

К.С. Голохваст*,

кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет; младший научный сотрудник лаборатории медицинской экологии и рекреационных ресурсов, Владивостокский филиал ФГБУ ДНЦ ФПД СО РАМН — НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения

Е.В. Соболева,

кандидат биологических наук, доцент кафедры естественнонаучного образования, Школа педагогики, ФГАОУ ВПО Дальневосточный

Пробы снега собирали в литровые контейнеры из верхнего слоя только что выпавшего снега. После того, как снег в контейнерах растаивал, жидкость взбалтывали, затем из каждой пробы набирали 60 мл в кювету и анализировали на лазерном анализаторе частиц Analysette 22 NanoTech («Fritsch», Германия). Метод позволял определять форму частиц и устанавливать их распределение по размерным фракциям.

Для дальнейшего изучения частиц в жидких пробах воду выпаривали. Сухой остаток изучали под электронным микроскопом, часть его растворяли в кислоте и анализировали на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu 6800 (Япония) в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГУП «ТИНРО-центр», а также на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Element XR («Thermo», США) в лаборатории рентгеновских методов исследования ДВГИ ДВО РАН.

Микрофотографирование и определение вещественного состава отдельных частиц выполнено на сканирующих электронных микроскопах: Zeiss EVO 40XVP с энергодисперсионной приставкой INCA Energy и Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой Thermo Scientific.

Результаты и их обсуждение

Наночастицы металлов были обнаружены в пробе снега из района транспортного кольца на ул. Театральная, где расположен ОАО «Судостроительный завод им. Октябрьской революции».

Пробы снега отбирались напротив жилого дома в 10 м от проезжей части дороги по ул. Театральная около завода. Отбор снега проводился в безветренную погоду. Характер распределения частиц взвесей (в жидкой пробе) представлен на *рис. 1*, их параметры приведены в *табл. 1*.

После обнаружения высокой концентрации наночастиц во взвеси (на *рис. 1* это пик

*Адрес для корреспонденции: droopy@mail.ru

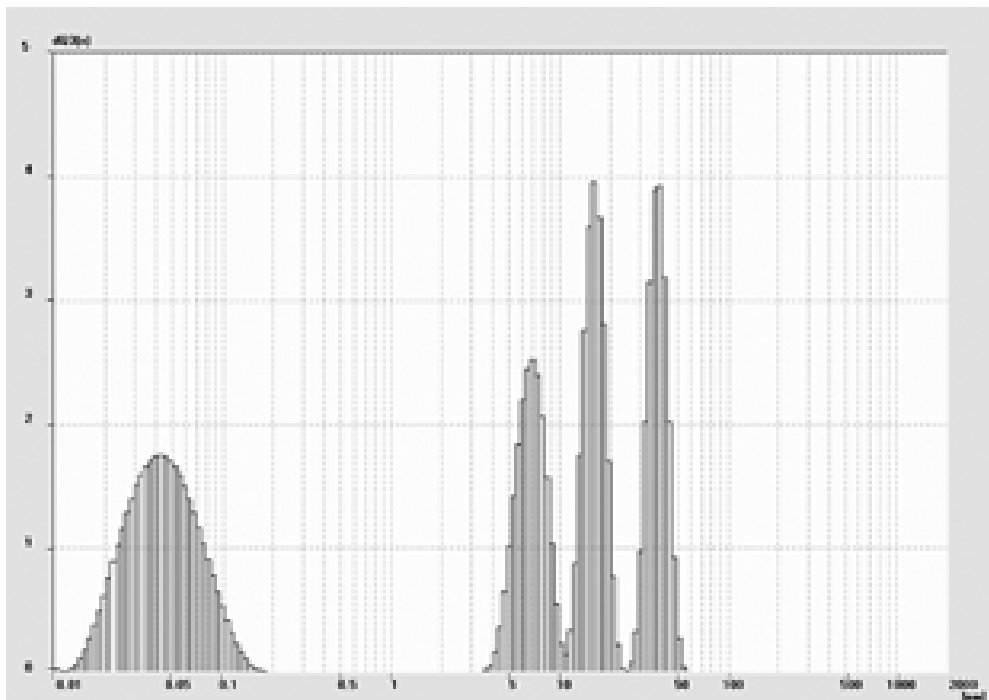


Рис. 1. Распределение частиц по размеру и их доля (%) в типовом образце взвеси (проба снега из района кольца ул. Театральной, г. Благовещенск)

в 36 %) мы предположили, что они представлены металлами или их оксидами, поскольку природные (минеральные) или техногенные частицы, (кроме, возможно, металлических микрометеоритов), в таком состоянии в снеге находиться не могут [7, 8].

Отсюда следует, что наиболее вероятный источник этих наночастиц метал-



Рис. 2. Нано- и микрочастицы, состоящие из Fe и Cr из типового образца снега, собранного 24.01.2012 г. из района судоремонтного завода (г. Благовещенск). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Увеличение x5000.

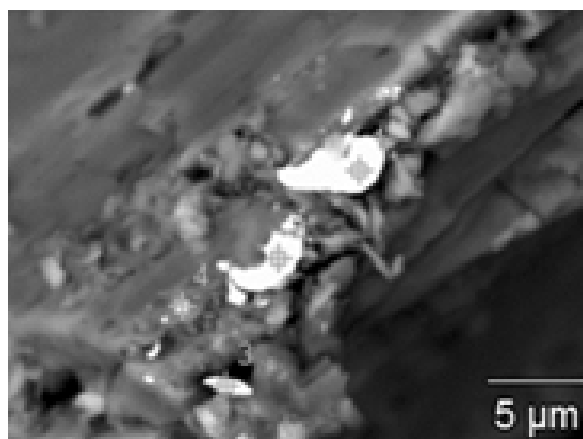


Рис. 3. Обзорный микроснимок частиц сплава Fe и Cr из типового образца снега, собранного 24.01.2012 г. из района судоремонтного завода (г. Благовещенск), выполненный в отраженных электронах. Данные энергодисперсионного анализа приведены в *табл. 2*.

лов — продукты «пыления» гальванического цеха. Источником наночастиц может быть ОАО «Судостроительный завод им. Октябрьской революции». В пользу такой гипотезы указывал тот факт, что на официальном сайте завода приводятся такие услуги, как: «...Производство горячей оцинковки выполняет работы по подготовке стальных поверхностей под нанесение и нанесение цинкового покрытия...» (<http://www.nelma.amur.ru>).

Для визуализации и подтверждения рабочей гипотезы о том, что данные частицы являются наночастицами металлов, нами

было проведено изучение сухой взвеси из собранного снега под электронным микроскопом. На *рис. 2* и *3* приведены наиболее характерные снимки, в *табл. 2* — результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального (ЭДР) анализа частиц из числа наиболее тяжелых (на рисунках они белые).

В некоторых образцах также встречаются и микрочастицы металлов (*рис. 3*).

Наночастицы металлов также были обнаружены в пробе снега из западной, промышленной, части г. Уссурийска, где расположены Уссурийский локомотивно-

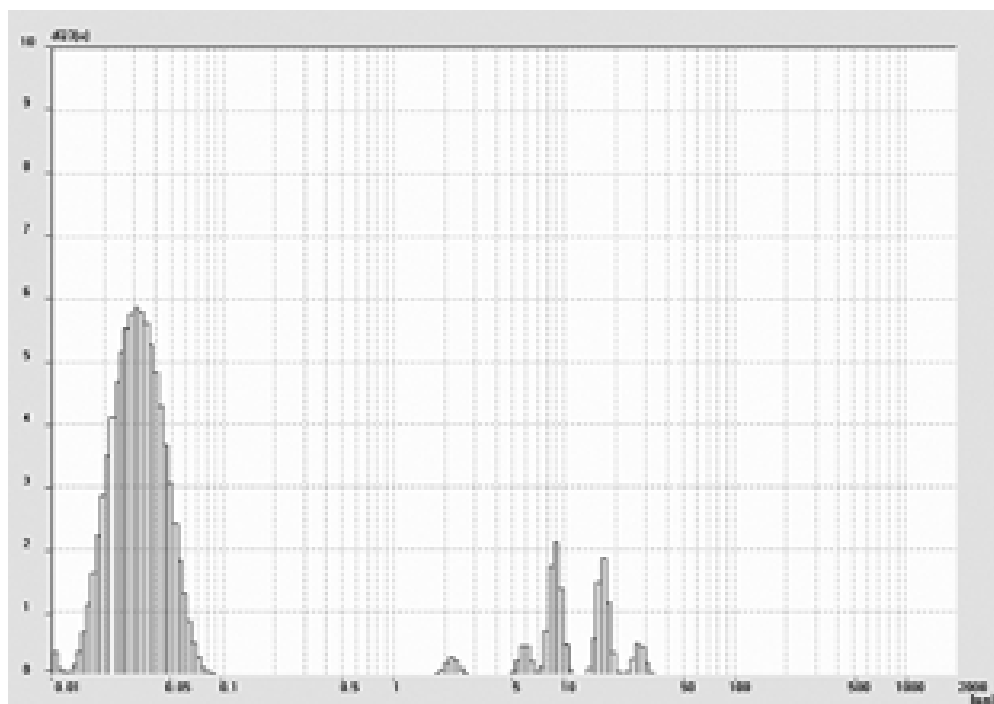
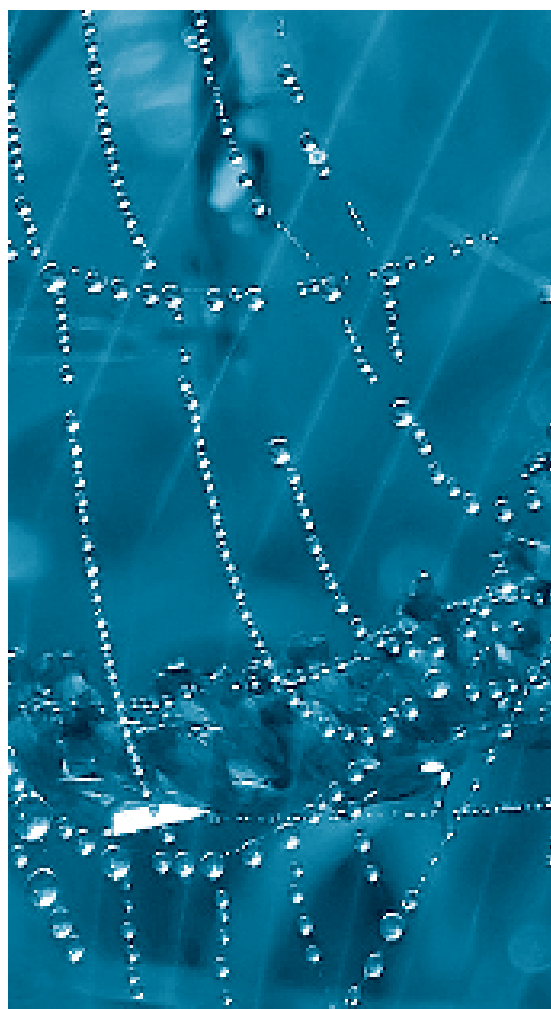


Рис. 4. Распределение частиц по размеру и их доля (%) в типовой взвеси (проба снега из западной части г. Уссурийска)



федеральный университет
И.Э. Памирский, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения Российской академии наук
А.Н. Гульков, доктор технических наук, профессор, заслуженный работник Высшей школы РФ, заведующий кафедрой нефтегазового дела и нефтехимии, Инженерная школа, ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет

ремонтный завод (**УЛРЗ**), вагонно-рефрижераторное депо, железнодорожная станция «Уссурийск» и федеральная автомобильная трасса. Пробы снега отбирались напротив жилого дома по адресу: проспект Блюхера, 38, на расстоянии 5 м от дороги. Отбор снега проводился в безветренную погоду. Характер распределения частиц взвесей (в жидкой пробе) представлен на *рис. 3*, их параметры даны в *табл. 2*.

После обнаружения высокой концентрации наночастиц во взвеси (на *рис. 4* это преобладающий пик в 84 %) мы предположили, что они также пред-

ставлены металлами или их оксидами — продуктами «пыления» гальванического цеха. В пользу такой гипотезы указывал тот факт, что на официальном сайте УЛРЗ рекламируются услуги «восстановления деталей методом хромирования, осталивания, лужения, цинкования, никелирования...» (<http://www.ulrz.ru>). Для «подтверждения» такого предположения часть пробы снега была переведена в кислый раствор и исследована методом атомно-абсорбционной спектроскопии, а также методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой. И первый, и второй анализы показали присутствие в пробе хрома, причем первый показал элемент в количестве 0,001 мкг/мл, второй — на уровне 0,3 мкг/мл. Помимо хрома второй анализ выявил также наличие Fe в концентрации 10-12 мкг/л.

Для визуализации и подтверждения рабочей гипотезы о том, что данные частицы являются наночастицами металлов, нами было проведено изучение сухой взвеси из собранного снега под электронным микроскопом. На *рис. 5* показан наиболее характерный снимок, а в *табл. 2* приведены результаты ЭДР анализа двух частиц из числа наиболее тяжелых (на *рис. 2* они белые). Все изученные частицы имели размеры, меньшие или сопоставимые с диаметром электронного пучка микросонда, поэтому при проведении ЭДР-анализа в регистрируемый от частицы сигнал вносится вклад от находящихся рядом частиц алюмосилика-

Таблица 1

Морфометрические параметры частиц во взвеси пробы снега (г. Благовещенск)

| 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 | | | |

Таблица 2

Состав микрочастиц сплава Fe и Cr

| Элемент | Спектр 1 | Спектр 2 | Спектр 3 | Спектр 4 |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | Масс. % | Масс. % | Масс. % | Масс. % |
| O | 4,74±0,40 | 5,79±0,43 | 13,64±0,34 | 36,71±2,02 |
| C | 8,33±0,16 | 11,58±0,18 | 10,68±0,22 | 15,26±0,35 |
| Na | | 0,84±0,12 | 1,04±0,15 | 6,92±0,17 |
| Al | 0,66±0,12 | 1,13±0,08 | 3,02±0,12 | 8,13±0,19 |
| Si | 1,51±0,08 | 2,24±0,08 | 6,07±0,14 | 23,46±0,27 |
| K | | 0,35±0,07 | | |
| Cr | 9,71±0,38 | 8,57±0,23 | | 1,39±0,16 |
| Fe | 75,05±1,16 | 69,50±1,09 | 65,04±0,92 | 8,13±0,65 |
| Cl | | | 0,51±0,10 | |
| Сумма | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Примечание: Примечание. количественные расчеты нормализованы (суммы приведены к 100 %), пустые графы означают отсутствие элементов, жирным шрифтом выделены металлы гальванического производства)

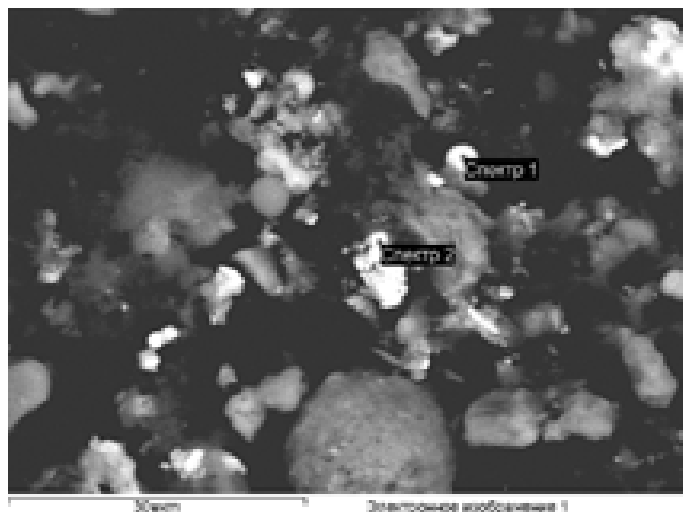


Рис. 5. Обзорный микроснимок частиц из типовой пробы снега в западной части г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах. Белые выделения — металлические частицы.

тов, что отражено регистрацией примесей Si и Al (табл. 2).

Как свидетельствуют результаты табл. 2, микрочастицы железа окислены. При этом бесформенные (ксеноморфные) частицы окислены значительно сильнее (спектр 2), чем сфероидальные (спектр 1).

Наряду с существующими нормативами ПДК для металлов в атмосферном воздухе, необходимо ввести параметр — дисперсный состав, не ограничиваясь определением только частиц с размером менее 10 мкм (PM₁₀).

Несмотря на то, что в других пробах снега, отобранных в Благовещенске и Уссурийске [6], подобные наночастицы обнаружены не были, и процесс, скорее всего, носит локальный характер, не следует забывать, что именно наночастицы металлов и их оксидов, в соответствии с представлениями в области классической токсикологии и нанотоксикологии [5], проявляют наиболее выраженные токсичные свойства среди прочих размерных групп (микро, мезо, макро).

Также стоит отметить, что анализ снежного покрова может являться одним из чувствительных методов, с помощью которого можно обнаружить наночастицы, недоступные другим типам анализа. При этом с особым вниманием следует относиться к местам размещения технологически устаревших химико-гальванических производств, которые выбрасывают в атмосферу городов частицы с диаметром от 10 до 70 нм и площадью поверхности до 1 711 471,75 см²/см³.

Работа выполнена при финансовой поддержке Научного фонда ДВФУ, Гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук (МК-1547.2013.5), Министерства образования и науки Российской Федерации, по постановлению П 218, договор №02. G25.31.0035-225 от 12 февраля 2013 г. между Открытым акционерным обществом «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Глобус, 2002. 352 с.

Таблица 4

Состав двух микрочастиц железа различной морфологии по данным ЭДР-анализа

| 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 | 100,00 | 100,00 |

Примечание. количественные расчеты нормализованы (суммы приведены к 100 %), пустые графы означают отсутствие элементов, жирным шрифтом выделены металлы гальванического производства)

Таблица 3

Морфометрические параметры частиц во взвеси пробы снега (г. Уссурийск)

| 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 | | | | | |

- Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
- Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина, А.М. Тимонов М.: Студент, 2013. 494 с.
- Рябухин А.Г. Безотходная технология очистки промывных и сточных вод гальваники и травления металлов / А.Г. Рябухин, И.В. Кошелев // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2002. №4. С. 111-120.
- Дурнев А.Д. Токсикология наночастиц // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2008. Т. 145. №1. С. 78 – 80.
- Голохваст К.С. Гранулометрический анализ нано- и микрочастиц в снеге Уссурийска / К.С. Голохваст, Е.В. Соболева, П.А. Никифоров, А.Н. Гульков, Н.К. Христофорова // Вода: химия и экология, 2012. №11. С. 108-112.
- Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестник РАН, 2003. Т. 73, №5. С. 426-428.
- Мохов А.В. Луна под микроскопом: Новые данные по минералогии Луны: Атлас. / А.В. Мохов, П.М. Карташов, О.А. Богатиков. М.: Наука, 2007. 128 с.

K.S. Golokhvast, E.V. Soboleva, I.E. Pamirskii, A.N. Gulkov

IN SNOW INDICATION OF NANOPARTICLES OF METALS PRODUCING BY ELECTROPLATING INDUSTRY

The article demonstrates results of observation of Fe and Cr nanoparticles in atmospheric suspensions in the Blagoveshchensk (10-120 nm) and the Ussuriisk (10-70 nm) towns. A role of electroplating industry as a source of extremely dangerous suspensions in a town is discussed.

Key words: nanoparticles, Fe, Cr, electroplating industry, atmospheric suspensions