

УДК 550.42:612.014.464(-32.1)(1-21)

СИГНАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ АТМОСФЕРНЫХ ВЗВЕСЕЙ ГОРОДОВ. ЧАСТЬ II.
МИКРОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВК.С.Голохваст^{1,2}, И.Ю.Чекрызов³¹Дальневосточный федеральный университет Минобрнауки РФ,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8²Владивостокский филиал Дальневосточного научного центра физиологии и патологии дыхания Сибирского
отделения РАМН – НИИ медицинской климатологии и восстановительного лечения,
690105, г. Владивосток, ул. Русская, 73г³Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена металлическим микрочастицам как одним из основных загрязнителей воздуха современных городов. В работе демонстрируются микрочастицы металлов, обнаруженные в пробах свежевыпавшего снега и суховоздушных взвесей, собранных в различных районах городов Дальнего Востока России (Владивосток, Хабаровск, Благовещенск, Биробиджан, Уссурийск, Находка и Белогорск). В нативных образцах с помощью сканирующей электронной микроскопии в отраженных электронах обнаружены и определены нано- и микрочастицы Fe, Pb, Ba, Zn, Cr, Ti, Zr, Cu, Bi, W, Mn, Sr, Co, Ni, Mo, Ag, Au, Pd, Pt и других металлов. Показано, что для проб, собранных рядом с транспортными развязками, характерны частицы Fe, Pb и драгоценных металлов (Au, Pd, Pt), входящих в состав катализаторов. Наиболее распространенные частицы (Fe, Pb, Ba, Zn) составляют 70-80% от обнаруженных.

Ключевые слова: наночастицы, микрочастицы, металлы, атмосферные взвеси.

SUMMARY

SYGNAI COMPONENTS OF ATMOSPHERIC
SUSPENDED MATTERS. PART II.
MICROPARTICLES OF METALSK.S.Golokhvast^{1,2}, I.Yu.Chekryzhov³¹Far Eastern Federal University, 8 Sukhanova Str.,
Vladivostok, 690950, Russian Federation²Vladivostok Branch of Far Eastern Scientific Center of
Physiology and Pathology of Respiration of Siberian
Branch RAMS – Research Institute of Medical
Climatology and Rehabilitation Treatment, 73g Russkaya
Str., Vladivostok, 690105, Russian Federation³Far Eastern Geological Institute of Far Eastern Branch
RAS, 100-letiya Vladivostoka Ave., Vladivostok, 690022,
Russian Federation

The article is about the metallic microparticles being the main air pollutants of modern cities. The work demonstrates microparticles of the metals found in the samples taken from the fresh snow and dry-air suspended matters taken in different areas in the cities of the Far East of Russia (Vladivostok, Khabarovsk, Blagoveshchensk, Birobidzhan, Ussuriysk, Nakhodka

and Belogorsk). In native samples with the help of scanning electronic microscopy nano- and microparticles of Fe, Pb, Ba, Zn, Cr, Ti, Zr, Cu, Bi, W, Mn, Sr, Co, Ni, Mo, Ag, Au, Pd, Pt and other metals were found and identified in reflected electrons. It was found out that particles of Fe, Pb and of precious metals (Au, Pd, Pt) being the part of catalysts were typical for the samples taken near transportation junctions. The most widespread particles (Fe, Pb, Ba, Zn) make up 70-80% from the found ones.

Key words: nanoparticles, microparticles, metals, atmospheric suspended matters.

Металлы в виде солей, оксидов, формах постоянно присутствуют в атмосфере [5, 11]. Важность индикации частиц металлов в атмосферных взвесах, как показывают последние исследования в области нанотоксикологии, обусловлена тем, что именно нано- и микрочастицы металлов и их оксидов обладают наиболее ярко выраженной токсичностью [7, 8, 9, 12].

По мере развития технократической цивилизации появляются дополнительные источники частиц металлов. Их происхождение связано с выхлопами двигателей, промышленными дымами, всевозможными взрывными процессами [1, 5, 6, 11].

Стоит отметить небывалый рост аллергических и бронхолегочных заболеваний в городах, что не может не коррелировать с общим атмосферным загрязнением. Нано- и микрочастицы давно относятся исследователями к числу наиболее токсичных элементов [2], существует даже понятие – металлоаллергены [8, 9, 10, 12].

Данная работа не ставит задачи констатации очевидного факта – присутствия металлов в атмосфере городов [7]. Цель этой статьи – демонстрация результатов исследования по идентификации, визуализации и распределению по частоте встречаемости нано- и микрочастиц металлов в атмосферных взвесах в ряде городов Дальнего Востока России – Владивосток, Хабаровск, Благовещенск, Биробиджан, Уссурийск, Находка и Белогорск.

Материалы и методы исследования

Для изучения состава атмосферных взвесей мы использовали два типа проб и, соответственно, две технологии их отбора. Отбирали свежевыпавший снег с дальнейшим изучением аэрозольных частиц непосредственно в жидкости и после высушивания. Одновременно отбирали сухую взвесь с помощью

специального пробоотборника методом прокачки воздуха через мембранные фильтры с дальнейшим изучением сухой пыли на фильтрах.

Все пробы собраны зимой 2011-2012 гг. непосредственно во время снегопадов в разных районах городов – Владивосток, Хабаровск, Благовещенск, Биробиджан, Уссурийск, Находка, Белогорск. Пробы снега собирали в трехлитровые, отмытые дистиллированной водой контейнеры, из верхнего слоя только что выпавшего снега. После того, как снег в контейнерах растаивал, жидкость выпаривали, напыляли платиной и сухой остаток изучали под сканирующем электронным микроскопом Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой Thermo Scientific.

Для получения сухих проб непосредственно из воздуха применялись пробоотборник LSV 3.1 (Derenda, Германия) с фильтром MGG (micro-glass fibre paper) диаметром 47 мм (Munktell, Германия) с использованием оголовника PM10.

Результаты исследования

Нас интересовали именно нано- и микрочастицы

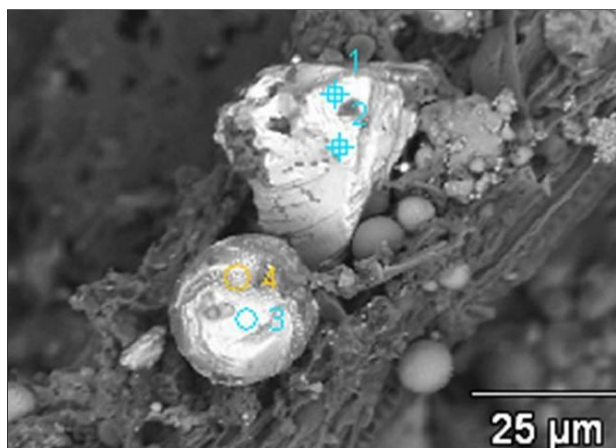


Рис. 1. Обзорный снимок двух микрочастиц Fe из пробы снега, собранного 23.11.2011 г. в районе железнодорожного вокзала г. Хабаровска, выполненный во вторичных отраженных электронах.

Примечание: здесь и далее данные энергодисперсионного анализа приведены в таблицах.

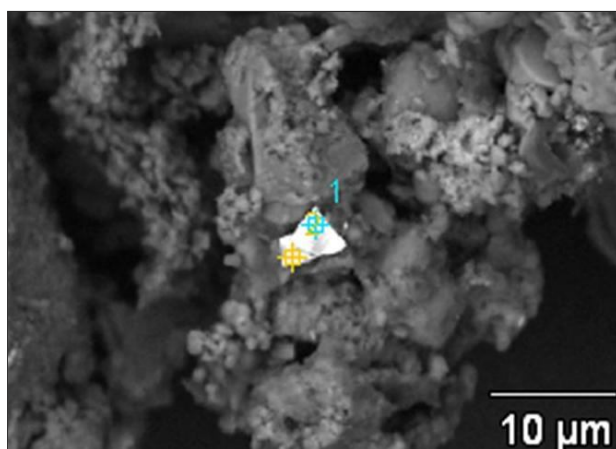


Рис. 2. Обзорный микроснимок частицы Ba из пробы снега, собранного 23.11.2011 г. в районе Хабаровского нефтеперерабатывающего завода, выполненный во вторичных отраженных электронах.

металлов в относительно чистом (чаще в оксидном состоянии), что визуально отражается при сканирующей электронной микроскопии во вторичных электронах.

Как показал анализ и подсчет, наиболее массово представленные во взвесах частицы металлов по убыванию – Fe, Ba, Pb, Zn. Эти металлы составляют 90% от общего числа обнаруженных микрочастиц.

Частицы железа (Fe), являющиеся наиболее часто встречающимися металлами, были найдены в пробах снега во всех исследованных в данной работе городах. Обнаруженные размерные формы разнятся от единиц микрон до 1-2 мм. Чаще других встречаются формы сфероидальные, кубические и агрегаты из более мелких частиц (рис. 1).

Как свидетельствуют результаты энергодисперсионного анализа, микрочастицы, приведенные на рис. 1 представляют собой оксиды Fe.

Частицы бария (Ba), вторые по распространенности, чаще всего представлены частицами барита $BaSO_4$, но встречаются и окисленные формы – BaO (рис. 2).

Состав двух микрочастиц Fe

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
	Масс. %	Масс. %	Масс. %	Масс. %
C	6,46±0,12	10,89±0,15	7,31±0,13	9,32±0,17
O	24,28±0,35	29,04±0,41	26,61±0,37	30,68±0,42
Al			1,16±0,16	1,23±0,16
Si			1,65±0,16	8,86±0,21
Mg			1,55±0,16	1,03±0,14
Fe	69,26±1,42	60,07±1,50	61,71±1,45	48,88±1,49
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Примечание: количественные расчеты в этой и последующих таблицах нормализованы (суммы приведены к 100%).

Состав микрочастицы Ba

Элемент	Спектр 1	Спектр 2
	Масс. %	Масс. %
C	6,01±0,11	12,64±0,16
O	23,95±0,31	27,45±0,34
Al		0,67±0,13
Si	0,90±0,12	1,29±0,15
S	12,64±0,16	11,43±0,16
Ca	1,28±0,13	1,48±0,15
Co	4,17±0,42	
Zn	2,81±0,31	1,67±0,28
Ba	48,24±1,75	43,36±1,82

Свинец (Pb) преимущественно представлен в виде микрочастиц оксидов (PbO). Размер наиболее часто

встречающихся частиц Pb от 1 до 20 мкм (рис. 3).

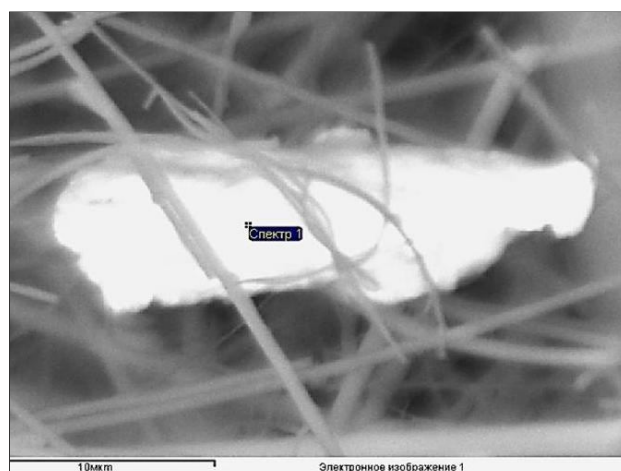


Рис. 3. Обзорный микроснимок частицы Pb (спектр 1) на фильтре пробоотборника (дата отбора 28.11.2010 г.) из района «Заря» (г. Владивосток), выполненный в отраженных электронах. Нити серого цвета – волокна фильтра. Масштабная линейка – 10 мкм.

Частицы цинка (Zn) обычно встречались в виде полиметаллических частиц и достаточно редко (до

10% случаев) обнаруживались в виде отдельных моночастиц размером от 10 до 150 мкм (рис. 4).

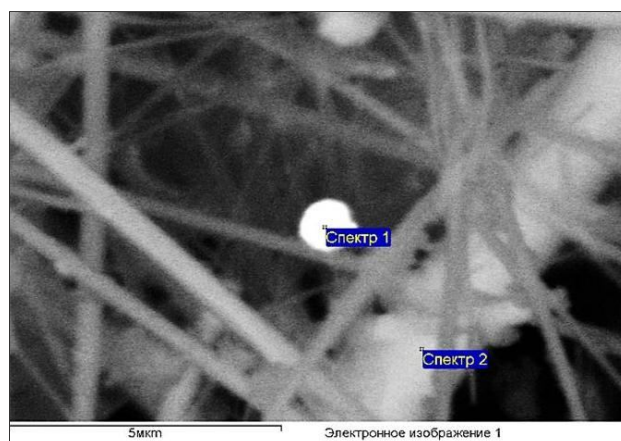


Рис. 4. Микроснимок частицы Zn на фильтре пробоотборника (дата отбора 28.11.2010 г.) из района ул. Пушкинской г. Владивостока, выполненный в отраженных электронах. Нити серого цвета – волокна фильтра. Масштабная линейка – 5 мкм.

К числу экзотических металлов, встречаемых во взвесах в виде микрочастиц можно отнести Bi, W, V, Zr, Sr, Ag, Au, Pd, Pt. Эти металлосодержащие частицы

обнаруживались в малом числе случаях.

Частицы висмута (Bi) обнаружили в нескольких районах г. Благовещенска (рис. 5).

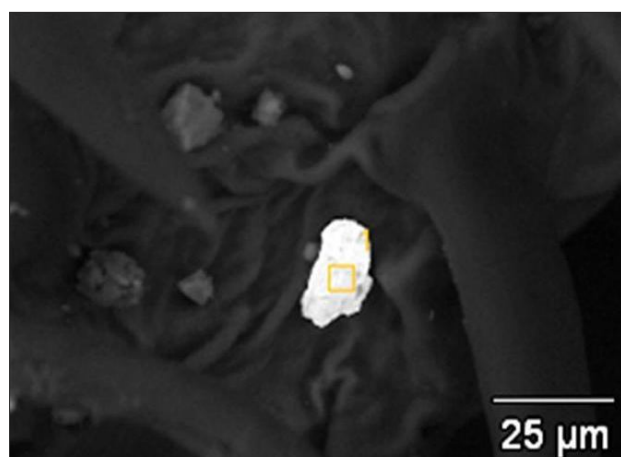


Рис. 5. Частица Bi из образца снега, собранного 24.01.2012 г. в районе перекрестка улиц Партизанская-Ленина (г. Благовещенск), снимок выполнен в отраженных электронах.

Состав микрочастиц Pb

Элемент	Спектр 1	Спектр 2
	Масс. %	Масс. %
O	38,37±1,22	42,87±1,66
Na	7,55±0,74	11,45±0,76
Mg		1,63±0,12
Al	2,61±0,22	2,89±0,21
Si	17,17±1,34	34,59±2,12
K		2,13±0,17
Ca		4,44±0,32
Pb	34,29±1,56	

Состав микрочастицы Zn

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
C	23,22±1,12
O	8,21±0,54
Al	3,04±0,13
Si	3,38±0,77
Cu	0,90±0,02
Zn	61,24±2,48

Состав микрочастицы Bi

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
O	31,78±0,36
Ca	1,53±0,07
Si	4,62±0,06
C	39,68±0,21
Mg	0,64±0,03
Bi	20,07±0,27
Fe	1,67±0,11

Частицы вольфрама (W) обнаружены в нескольких районах г. Благовещенска и Уссурийска (рис. 6).

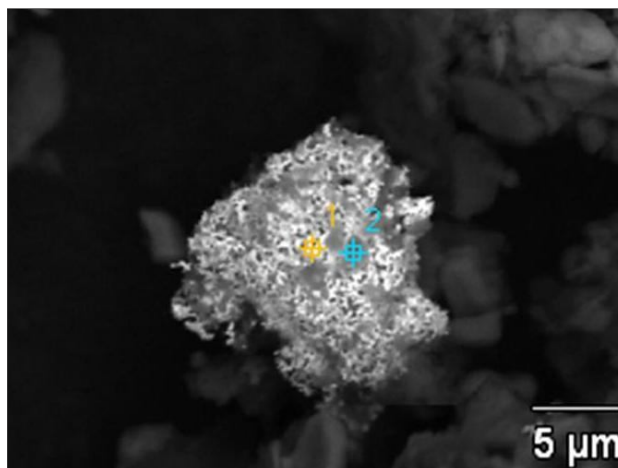


Рис. 6. Микрочастица W, содержащаяся в образце снега, собранного 24.01.2012 г. в районе ТЭЦ (г. Благовещенск), снимок выполнен в отраженных электронах.

Частицы циркония (Zr) были обнаружены нами всего два раза – в пробах, выполненных в г. Хабаровске и районе п. Чигири г. Благовещенска (рис. 7).

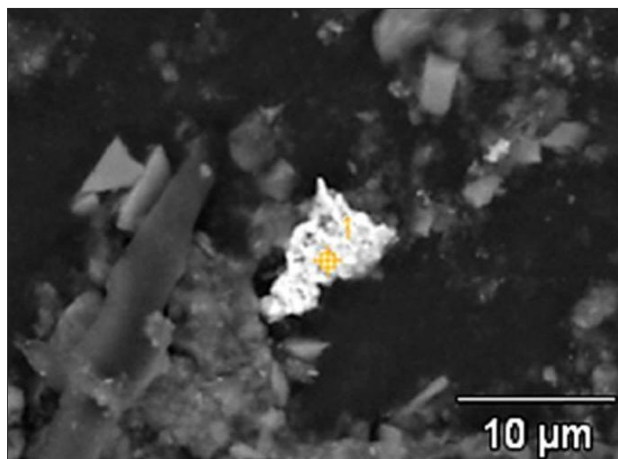


Рис. 7. Обзорный микроснимок частиц Zr из пробы снега, собранного 24.01.2012 г. из района п. Чигири г. Благовещенска, выполненный в отраженных электронах.

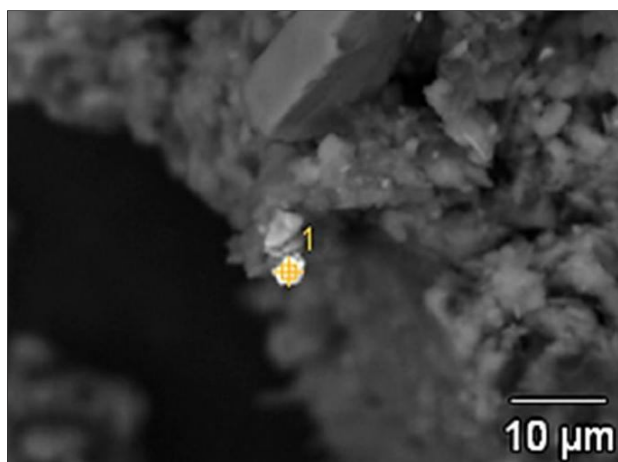


Рис. 8. Обзорный микроснимок частиц Ag из пробы снега, собранного в феврале 2012 г. в одном из районов г. Находка, выполненный в отраженных электронах.

Состав микрочастицы Вi

Элемент	Спектр 1	Спектр 2
	Масс. %	Масс. %
C	8,82±0,13	16,61±0,14
O	7,30±0,24	22,01±0,22
Mg		12,39±0,09
Al	1,70±0,10	2,00±0,08
W	82,19±0,56	46,99±0,34

Частицы серебра (Ag) были обнаружены нами в нескольких районах г. Находка (рис. 8).

Состав микрочастицы Zr

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
C	21,91±0,17
O	29,86±0,29
Na	0,36±0,05
Si	11,31±0,10
Ca	0,60±0,08
Zr	35,95±0,31

Состав микрочастицы Ag

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
C	7,50±0,07
O	46,92±0,28
Al	2,16±0,03
Ti	0,23±0,04
S	0,51±0,03
Si	4,20±0,04
Ca	2,26±0,04
P	3,67±0,04
Fe	3,40±0,10
V	0,42±0,03
Ag	28,74±0,18

Чаще всего металлы встречались во взвешях в виде полиметаллических частиц, включающих от 3 до 8 разных металлов на одну микрочастицу.

Частицы хрома (Cr) чаще встречались в сочетании с Fe у предприятий с действующим гальваническим

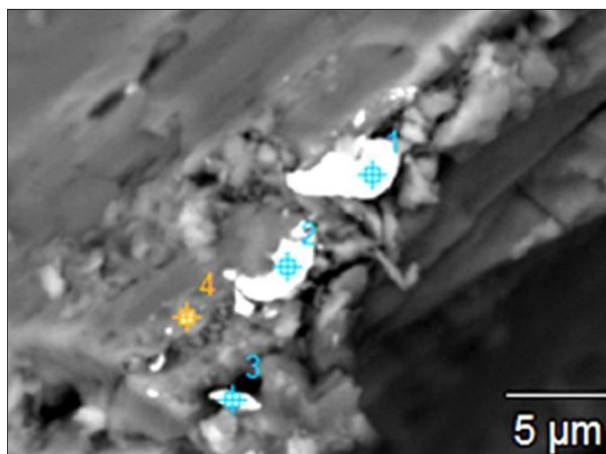


Рис. 9. Обзорный микроснимок частиц Cr и Fe из пробы снега, собранного 24.01.2012 г. из района судоремонтного завода (г. Благовещенск), выполненный в отраженных электронах. Масштабная линейка – 5 мкм.

Частицы стронция (Sr). Частицы Sr-содержащего минерала (целестина) были обнаружены в большом количестве в районе парка «Динамо» г. Хабаровска

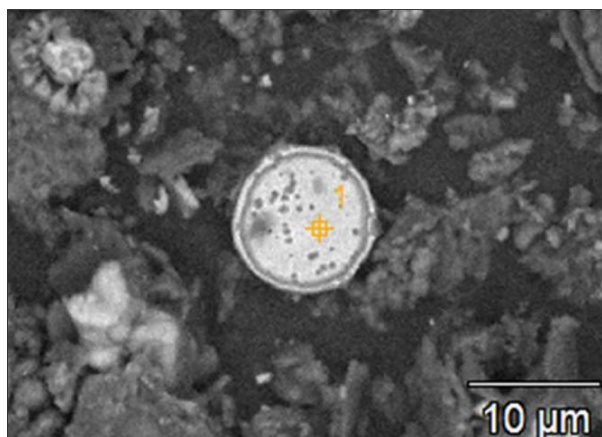


Рис. 10. Обзорный снимок микрочастицы Sr-содержащего минерала из пробы снега, собранного 25.12.2011 г. в районе парка «Динамо», выполненный во вторичных отраженных электронах.

Частицы никеля (Ni), кобальта (Co), меди (Cu), Fe. Достаточно часто встречаются полиметаллические частицы, состоящих из большого количества разных металлов, скорее всего техногенного происхождения (рис. 11).

Частицы мышьяка (As) и сурьмы (Sb). Некоторые микрочастицы содержат металлы с ярко выраженными токсичными свойствами, такие как Sb и As (рис. 12).

Частицы золота (Au), палладия (Pd) и платины (Pt). Выхлопы автомобилей в городе являются источником самых экзотических компонентов атмосферных взвесей – полиметаллических частиц, содержащих драгоценные металлы – Au, Pt, Pd (рис. 13 и 14), которые входят в состав автомобильных катализаторов [9].

производством – в г. Уссурийске (локомотивно-ремонтный завод) и г. Благовещенске (судоремонтный завод). В обоих случаях размер частиц, по результатам лазерной гранулометрии, варьировал от 10 до 120 нм (рис. 9) [3].

Состав микрочастиц Cr и Fe

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	

(рис. 10). Более подробно данная находка освещена ранее [4].

Состав микрочастиц Cr и Fe

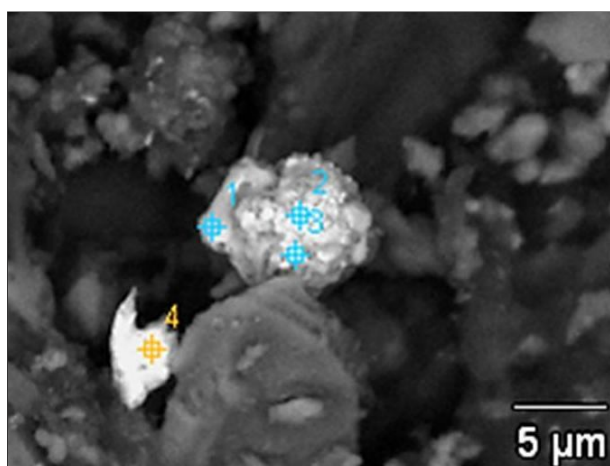
Элемент	Спектр 1
	Масс. %
O	26,09±0,16
Ca	2,97±0,06
Na	0,14±0,02
K	0,87±0,04
C	10,49±0,07
S	14,82±0,08
Mg	2,51±0,04
Cl	1,08±0,07
Ba	2,03±0,38
Sr	39,01±0,22

Как видно на рис. 13 и 14, драгоценные металлы предположительно сорбируются на органический детрит.

Обсуждение результатов исследования

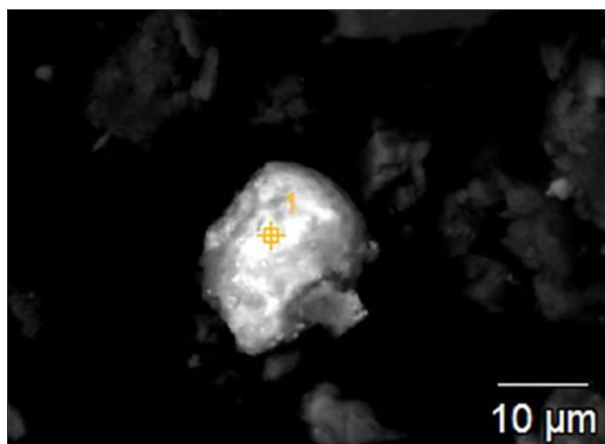
В качестве предварительных выводов можно отметить следующее. Известно, что металлы в земной коре по убыванию выстраиваются в следующий ряд: Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, Mn, Ba и другие. Обнаруженные нами нано- и микрочастицы металлов во взвешях также можно выстроить в ряд по убыванию: Fe, Pb, Ba, Zn, Cr, Ti, Zr, Cu, Bi, W, Mn, Sr, Ag, Co, Ni, Mo. Эти отличия в первую очередь связаны с тем, что отбор снега проводился в городской атмосфере, и поэтому в этом ряду на первое место вышли техногенные металлы.

Состав микрочастиц Ni, Co, Cu, Fe и Ba



Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
	Масс. %	Масс. %	Масс. %	Масс. %
O	32,01±0,27	25,38±0,18	13,81±0,20	32,30±0,26
Ca				
Al	2,73±0,07	2,97±0,05	4,12±0,09	4,03±0,07
Si	1,74±0,04	1,46±0,03	4,13±0,08	6,60±0,09
C	11,28±0,11	10,63±0,08	15,49±0,15	17,25±0,14
S				8,62±0,06
Na			1,18±0,10	1,34±0,04
K				0,62±0,07
Mg			0,46±0,04	
Ni	3,36±0,24	25,23±0,45	23,63±0,79	
Ba				25,60±0,42
Fe	41,55±0,52	15,73±0,25	9,28±0,39	1,15±0,23
Co	5,75±0,49	18,61±0,36	27,90±0,69	
Cu	1,57±0,27			

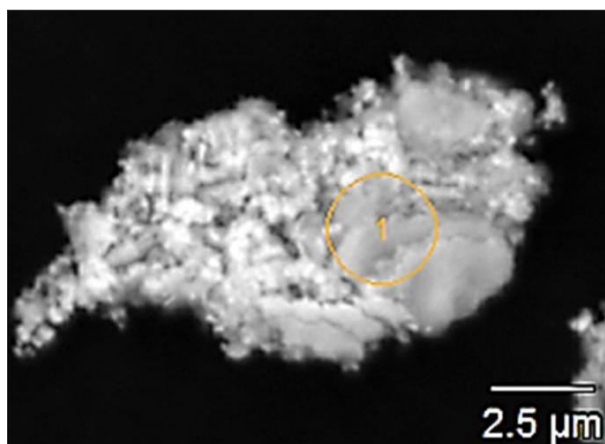
Рис. 11. Полиметаллическая частица, содержащая Ni, Co, Cu, Fe и частица Ba из образца снега, собранного 24.01.2012 г. в районе перекрестка улиц Горького-Партизанская г. Благовещенска. Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.



Состав микрочастицы Sb, As, Pb

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
C	7,13±0,06
O	5,95±0,13
Al	0,90±0,04
Si	1,36±0,05
Fe	1,06±0,14
As	8,32±0,82
Sb	12,89±0,26
Pb	62,39±1,98

Рис. 12. Полиметаллическая частица, содержащая Sb, As, Pb из образца снега, собранного зимой 2012 г. в одном из районов г. Уссурийска. Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах.



Состав микрочастицы Au и Pd

Элемент	Спектр 1
	Масс. %
C	18,62±0,27
O	11,02±0,56
Al	1,35±0,06
Si	1,69±0,10
N	6,76±0,80
Ca	0,49±0,07
Pd	12,42±0,47
Au	47,65±2,83

Рис. 13. Обзорный микроснимок полиметаллической частицы, содержащей Au и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах.

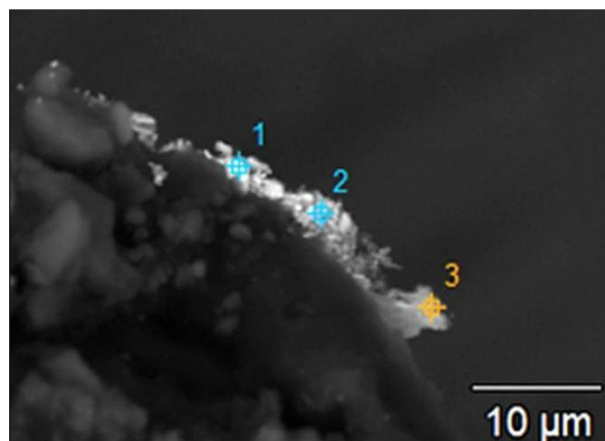


Рис. 14. Обзорный микроснимок полиметаллической частицы, содержащей Au, Pt и Pd из пробы снега, собранного зимой 2012 г. в центре г. Уссурийска, выполненный в отраженных электронах.

В качестве интересного наблюдения стоит отметить, что большинство нано- и микрочастиц металлов эффективней всего сорбируются на органический детрит. Также часто встречающимся сорбером металлов служат сажевые частицы, образующиеся при горении углей и углеводородов (ТЭЦ на угле и мазуте, котельные, тепловозы, автомобили). Практически не сорбируют нано- и микрочастицы металлов природные минералы. В подтверждение этому можно привести фотографию пробы из г. Благовещенска (район транспортного кольца улицы Театральной, недалеко от гальванического предприятия). С помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом нано- и микрочастицы Fe, Cr и Ca были визуализированы и идентифицированы. Как видно на рис. 15, они сорбированы на органическом детрите.

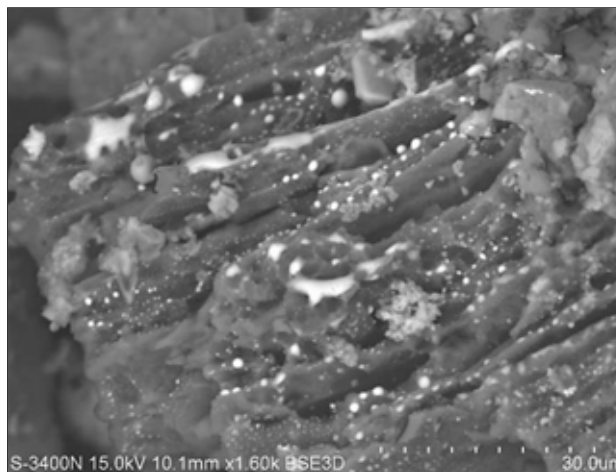


Рис. 15. Полиметаллические нано- и микрочастицы, состоящие из Fe, Cr и Ca, из образца снега, собранного 24.01.2012 г. в районе транспортного кольца по улице Театральной (Благовещенск). Сканирующая электронная микроскопия во вторичных электронах. Увеличение: 1600.

Факт сорбции как инертных, так и токсичных металлов на детрите, заставляет пересмотреть токсичность органического мусора в городской среде и его эколого-гигиеническую роль в аллергических состояниях.

Состав микрочастицы Au, Pt и Pd

Элемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3
	Масс. %	Масс. %	Масс. %
C	14,29±0,53	22,01±0,31	18,81±0,38
O	10,33±0,37	11,66±0,48	9,80±0,33
Al	12,91±0,10	12,87±0,11	28,32±0,18
N	3,69±0,52	5,39±0,76	
Mg	0,90±0,05	0,57±0,08	1,78±0,09
Pd	9,10±0,31	7,74±0,33	2,17±0,30
Pt			20,08±1,35
Au	48,78±1,65	39,75±1,89	19,04±1,37

В итоге стоит отметить, что факт обнаружения нано- и микрочастиц металлов в чистом виде уже в первом десятке проб атмосферного воздуха указывает на актуальность углубленного изучения этого эколого-гигиенического фактора. При этом с особым вниманием следует отнестись к местам размещения технологически устаревших химико-гальванических производств [3].

Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд» ДВФУ и Гранта Президента для молодых ученых МК-1547.2013.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатиков О.А. Неорганические наночастицы в природе // Вестн. РАН. 2003. Т.73, №5. С.426–428.
2. Наноматериалы и нанотехнологии: методы анализа и контроля / И.В.Гмошинский [и др.] // Успехи химии. 2013. Т.82, №1. С.48–76.
3. Гранулометрический анализ нано- и микрочастиц в снегу Уссурийска / К.С.Голохваст [и др.] // Вода: химия и экология. 2012. №11. С.108–112.
4. Голохваст К.С. Микрочастицы сульфата стронция в атмосферном воздухе Хабаровска // Горный информ.-аналит. бюл. 2013. №6. Отдельный выпуск: Проблемы освоения георесурсов Дальнего Востока, вып.3. С.18–27.
5. Голубева Я. И., Матишов Г. Г., Бурцева Л. В. Выпадения тяжелых металлов из атмосферы с осадками в регионе Баренцева моря // Докл. акад. наук. 2005. Т.401, №5. С.683–686.
6. Снежко С.И., Шевченко О.Г. Источники поступления тяжелых металлов в атмосферу // Ученые записки РГГМУ. 2011. №18. С.35–37.
7. Влияние антропогенных изменений окружающей среды на здоровье населения / О.П.Таиров [и др.]. М.: ВНИИТИ, 1986. 187 с.
8. Тихонов М.Н., Цыган В.Н. Ранняя иммунодиагностика металлоаллергозов у рабочих при утилизации атомных подводных // Соврем. мед. 2003. №4. С.29–52.
9. Тихонов М.Н., Цыган В.Н. Металлоаллергены: общая характеристика и оценка неблагоприятного воздействия на здоровье работающих // Соврем. мед. 2004. №2. С.23–76.

10. Metal allergen of the 21st century—a review on exposure, epidemiology and clinical manifestations of palladium allergy / A.Faurschou [et al.] // *Contact Dermatitis*. 2011. Vol.64, №4. P.185–195.

11. The role of nanominerals and mineral nanoparticles in the transport of toxic trace metals: Field-flow fractionation and analytical TEM analyses after nanoparticle isolation and density separation / K.L.Plathe [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol.102. P.213–225.

12. Yoshihisa Y., Shimizu T. Metal Allergy and Systemic Contact Dermatitis: An Overview // *Dermatology Research and Practice*. 2012. Vol. 2012. URL: <http://www.hindawi.com/journals/drpr/2012/749561/>.

REFERENCES

1. Bogatkov O.A. *Herald RAS* 2003; 73(5):426–428.
2. Gmshinski I.V., Khotimchenko S.A., Popov V.O., Dzantiev B.B., Zherdev A.V., Demin V.F., Buzulukov Yu.P. *Russ. Chem. Rev.* 2013; 82(1):48–76.

3. Golokhvast K.S., Soboleva E.V., Nikiforova P.A., Gulkov A.N., Khristoforova N.K. *Voda: khimiya i ekologiya – Water: Chemistry and Ecology* 2012; 11:108–112.

4. Golokhvast K.S. *Gornyy informatsionno-analiticheskii byulleten' – Mining Informational and Analytical Bulletin* 2013; 6 (Special Issue «Problem of development of georesources of the Far East, №3»):18–27.

5. Golubeva Ya.I., Matishov G.G., Burtseva L.V. *Dok-*

lady Akademii nauk 2005; 401(5): 683–686.

6. Snezhko S.I., Shevchenko O.G. *Uchenye zapiski Rossiyskogo gosudarstvennogo gidrometeorologicheskogo universiteta – Scientific Notes of Russian State Hydrometeorological University* 2011; 18:35–37.

7. Tairov O.P., Kozlova I.N., Litvinov N.N., Sidorenko G.I. *Vliyanie antropogennykh izmeneniy okruzhayushchey sredy na zdorov'e naseleniya* [The influence of anthropogenic changes of environment on the health of population]. Moscow: VINITI; 1986.

8. Tikhonov M.N., Tsygan V.N. *Sovremennaya meditsina* 2003; 24:29–52.

9. Tikhonov M.N., Tsygan V.N. *Sovremennaya meditsina* 2004; 2:23–76.

10. Faurschou A., Menné T., Johansen J.D., Thyssen J.P. Metal allergen of the 21st century—a review on exposure, epidemiology and clinical manifestations of palladium allergy. *Contact Dermatitis* 2011; 64(4):185–95.

11. Plathe K.L., von der Kammer F., Hassellöv M., Moore J.N., Murayama M., Hofmann T., Hochella M.F. The role of nanominerals and mineral nanoparticles in the transport of toxic trace metals: Field-flow fractionation and analytical TEM analyses after nanoparticle isolation and density separation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013; 102:213–225.

12. Yoshihisa Y., Shimizu T. Metal Allergy and Systemic Contact Dermatitis: An Overview. *Dermatology Research and Practice* 2012; Article ID 749561, 5 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/749561>

Поступила 07.11.2013

Контактная информация

Кирилл Сергеевич Голохваст,

кандидат биологических наук, доцент кафедры нефтегазового дела и нефтехимии,

Инженерная школа Дальневосточного федерального университета,

690950, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 37.

E-mail: droopy@mail.ru

Correspondence should be addressed to

Kirill S. Golokhvast,

PhD, Associate Professor of Department of Petroleum Engineering and Petrochemicals,

School of Engineering of Far Eastern Federal University,

37 Pushkinskaya Str., Vladivostok, 690950, Russian Federation.

E-mail: droopy@mail.ru