



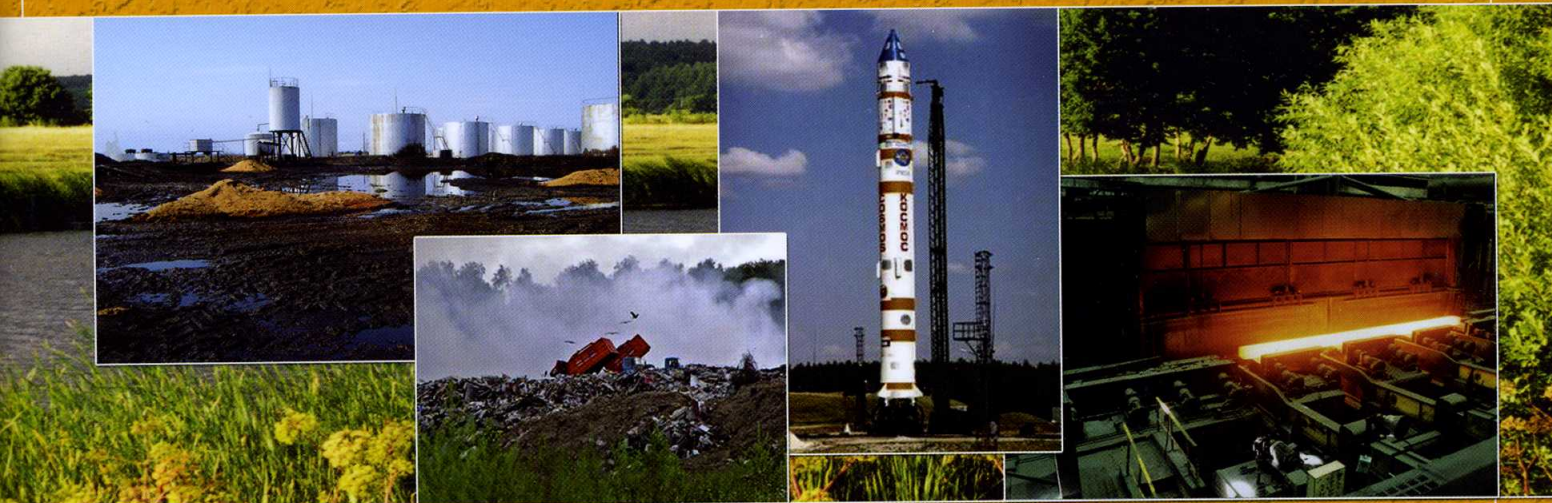
ЭКОЛОГИЯ И ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ

ISSN 1816-0395

Очистка газовых выбросов от CO_2

Плазменная переработка
твердых отходов

Композиции
для отмыва нефтешламов



сентябрь
2011

15 лет с Вами

НАНОКОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ СРЕД И ЕГО ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

**А.А. Юрищева, К.А. Кыдралиева, М.А. Пукальчик,
М.А. Тимофеев, А.А. Рахлеева, Д.Н. Маторин,
В.А. Терехова**

**Международный биотехнологический центр МГУ им. М.В. Ломоносова,
Институт проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова РАН**

Поиск и создание новых высокоэффективных детоксицирующих агентов представляет одну из ключевых задач при проведении работ по ремедиации нарушенных территорий. Широко известно применение природных сорбентов токсических веществ, основанных на так называемых продуктах "зеленой химии". Гуминовые вещества, представляющие собой сложные полимерные комплексы, эффективно связывают поллютанты органической и неорганической природы и, выводя их из биологического круговорота, предотвращают деградацию природных биоценозов. Современные технологии, в первую очередь нанотехнологии, позволяют существенно повысить эффективность связывания токсикантов [1]. Это достигается, в частности, путем включения в детоксицирующие комплексы наночастиц металлов с высокой поверхностной активностью и хорошими магнитоактивными свойствами. Такие наноструктурные композиты считаются перспективными ремедиационными препаратами, что обусловлено не только эффективностью связывания токсикантов химической и радиохимической природы, но и возможностью фракционирования и магнитной

сепарации токсических веществ и высвобождения сорбентов для повторного применения [2]. Однако применение новых сорбирующих материалов, расчет эффективных норм воздействия на природные комплексы должно основываться на оценке биобезопасности самих сорбентов и их составляющих.

Для выполнения экспериментальной части работы привлечен широкий спектр физических, химических и биологических методов исследования. Наноразмерные частицы композита на основе магнетита и гуминовых кислот получены методами твердофазного синтеза в планетарной мельнице. Для характеристики физико-химических свойств нанокompозита и прекурсоров использованы данные ИК-, УФ- и мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа, а также электронной микроскопии.

Экотоксикологическая оценка проводилась стандартными методами, рекомендованными для целей государственного экологического контроля — ФР.1.39.2006.02506; ФР.1.39.2007.03223; ФР.1.31.2009.06301. В ходе исследований использованы стандартизованные тест-культуры живых организмов разной таксономи-

ческой принадлежности, представляющие основные трофические уровни экосистем — продуценты (водоросли) и консументы (простейшие и млекопитающие).

Процесс получения магнитоактивного наногибридного композита механохимическим синтезом заключается в деструкции компонентов смеси в поле механических сил, что сопровождается возникновением свободных радикалов, способных активизировать и инициировать в определенных условиях химические процессы. При механическом размоле в планетарных мельницах происходит не только измельчение и пластическая деформация веществ, но и их перемешивание на атомном уровне, когда активируется химическое взаимодействие и массоперенос твердых реагентов. В результате механического истирания и механического сплавления достигается высокая растворимость в твердом состоянии даже таких элементов, которые не имеют взаимной растворимости в равновесных условиях. Активация компонентов в мельницах с целью получения максимальной поверхности полимеров при минимальной затрате энергии — наиболее распространенный метод в механохимии, что обусловлено относительной простотой проведения экспериментов и доступностью мельниц для осуществления механического воз-

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Минобрнауки РФ №№ 02.740.11.0693 и 14.740.11.0796.

действия на вещество. К ряду преимуществ метода можно отнести и возможность масштабирования процесса.

В данной работе для синтеза нанокompозита осуществляли механохимическое диспергирование исходных компонентов — гумата калия или гуминовых кислот (ГК) и магнетита в виде порошкообразной смеси при соотношении 90:10 (% по массе) в планетарной мельнице типа Fritsch Pulverisette (объем $4 \cdot 10^{-4}$ м³) при 1200 мин⁻¹ в течение 30 мин. Вся процедура была проведена в инертной среде в агатовом стакане с использованием агатовых шаров для импульсного воздействия на порошок. В результате механического воздействия на смесь, состоящую из органического и неорганического прекурсоров — высокомолекулярного природного полимера — гуминовых кислот и магнетита, увеличивается число контактов между реагентами и площадь поверхности. Удельная площадь поверхности для ГК, Fe₃O₄ и Fe₃O₄/ГК составляет 42,5 (по CO₂ при 0 °C), 64 и 62 м²/г соответственно [3]. Схема процесса получения нанокompозиционного материала представлена на рис. 1.

Продуктом процесса механохимического диспергирования является композиционный порошок, состоящий из однород-

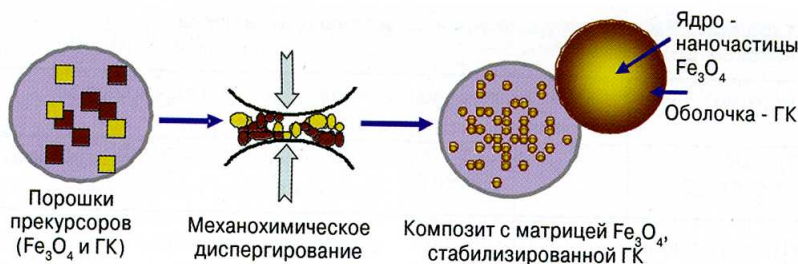
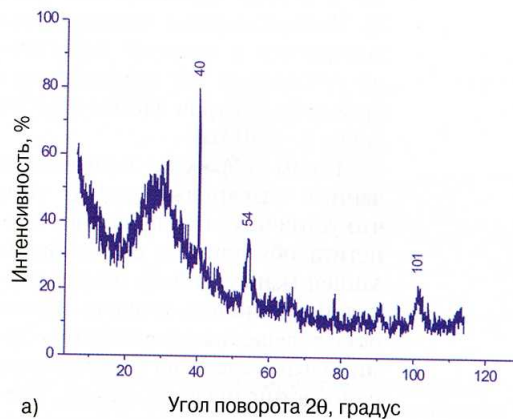


Рис. 1. Процесс механохимического синтеза нанокompозиционного материала

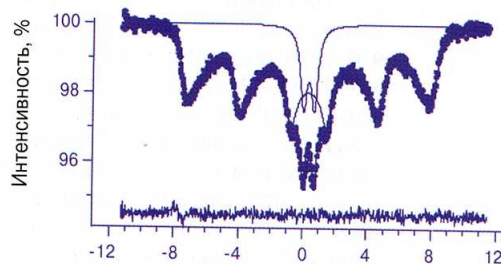
вана с применением рентгенофазового анализа на Philips X-perf, Cu-K α и методом мессбауэровской спектроскопии, проведенной на спектрометре МС1101Э с использованием источника ⁵⁷Со в матрице Rh [4]. Данные рентгенофазового анализа, мессбауэровской и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2 и 3) указывают на формирование нанокластеров оксидов железа и магнитное упорядочение спиновых моментов. Средний размер частиц, рассчитанный по уравнению Шеррера, и согласно электронно-микроскопическим данным составляет 7 — 16 нм.

Магнитные характеристики гибридных нанокompозитов представлены в табл. 1.

Электронно-микроскопические исследования конечных продуктов синтеза с использованием сканирующего микроскопа



а) Угол поворота 2θ, градус



б) Скорость излучения, мм/с

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы (а) и мессбауэровские спектры (б) нанокompозита Fe₃O₄/ГК

Таблица 1. Магнитные свойства исходного нанодисперсного магнетита и его нанокompозитов с гуминовыми веществами

Образец	Намагниченность, Ам ² /кг		Коэрцитивная сила, А/м
	насыщения	остаточная	
Fe ₃ O ₄	33,6	4,14	86,0
Fe ₃ O ₄ /гумат калия	4,99	0,80	91,5
Fe ₃ O ₄ /ГК	3,00	0,39	90,0

ной гомогенной смеси компонентов — наночастиц магнетита, стабилизированных полимерной гуминовой оболочкой. При указанном процессе механодеструкции значительно изменяется весь комплекс физико-химических свойств компонентов, в случае полимера эти изменения сопровождаются уменьшением молекулярной массы, появлением новых функциональных групп, изменением растворимости, возникновением системы пространственных связей и т.д.

Структура синтезированных материалов ранее была исследо-

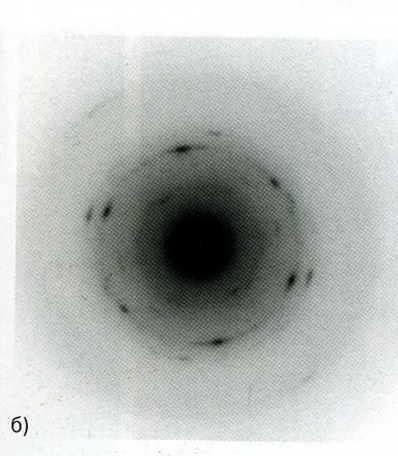
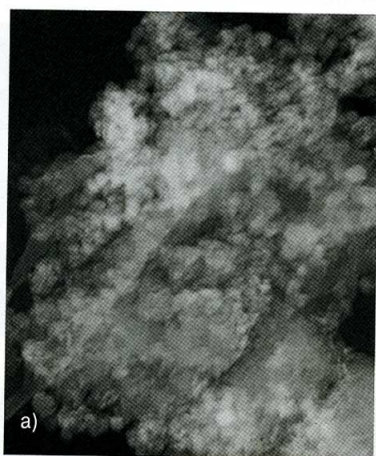


Рис. 3. Электронная микрофотография (а) и электронная дифракция (б) нанокompозита Fe₃O₄/ГК

Таблица 2. Адсорбция уранил-ионов гуминовыми кислотами и нанокомпозитом

Образец	Максимальная сорбционная емкость ($Q_{\text{макс}}$), ммоль/г	Константа сорбции $K_{\text{сорб}} \cdot 10^{-4}$, л/моль
ГК/ UO_2^{2+}	$0,41 \pm 0,05$	$5,9 \pm 1,6$
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}/\text{UO}_2^{2+}$	$0,68 \pm 0,02$	$7,5 \pm 1,4$

Hitachi 3500 показали, что частицы имеют форму близкую к сферической, обладают узким распределением по размерам и присутствуют как индивидуально, так и в виде агрегатов (см. рис. 3). Наноразмерные частицы располагаются в матрице достаточно однородно со средним расстоянием центров частиц друг от друга 8 — 10 нм.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что устойчивость наночастиц магнетита обусловлена его стабилизацией (капсуляцией) макромолекулой гуминовых веществ. Гуминовые вещества формируют "гуминовый" слой на поверхности наночастиц оксидов железа, предотвращая тем самым агрегацию последних на стадии роста наноразмерного ядра. Показано, что сформированный нанокомпозит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ имеет низкую намагниченность насыщения 3 — 4 Ам²/кг по сравнению с нестабилизированным магнетитом 33,6 Ам²/кг, что связано с пятикратным избытком полимера, приводящим к снижению магнитных свойств композита. Исследуемый нанокомпозит обнаруживает ферромагнитное поведение при комнатной температуре.

В условиях лабораторного эксперимента получены данные, свидетельствующие о высокой сорбционной емкости созданного композита (табл. 2). Изучение

процессов сорбции UO_2^{2+} -ионов в присутствии ГК или нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ показало высокую сорбционную емкость по отношению к уранил-иону. Это связано с образованием достаточно устойчивых актинидных комплексов с ГК в слабокислых или нейтральных средах, о чем свидетельствуют высокие значения их констант устойчивости — $\log \beta$ варьирует от 5,85 до 11 для комплексов $\text{ГК}/\text{UO}_2^{2+}$.

Максимальная сорбция UO_2^{2+} -ионов магнитоактивным нанокомпозитом увеличивается по сравнению с исходными ГК. Полученные данные свидетельствуют об определенном увеличении сорбции UO_2^{2+} -ионов магнитоактивным нанокомпозитом по сравнению с исходными ГК.

Таким образом, синтезированный нанокомпозит проявляет свойства как высокоэффективных сорбентов, так и специфические свойства магнитных материалов.

Важным этапом разработки современных технологий ремедиации природных сред с помощью нанокомпозитных сорбентов является оценка безопасности самих применяемых препаратов. Способы создания и использования наноматериалов и нанопроductии без нанесения ущерба окружающей среде и здоровью человека уже получили название "зеленые нанотехнологии". Сюда относится,

с одной стороны, производство наноматериалов и продуктов с использованием принципов зеленой химии и зеленых технологий (что улучшает окружающую среду косвенным образом), а с другой — создание нанопроductов, которые непосредственно "участвуют в решении прошлых, настоящих и будущих проблем, связанных с защитой природы и здоровьем людей, например сорбенты для очистки природных сред" [5].

В настоящее время отсутствуют стандартизованные индикаторы токсичности наноматериалов, которые учитывали бы вклад таких характеристик, как поверхностные характеристики, размер, форма, состав, химическая реактивность составляющих их частиц. Отсутствуют данные об органах-мишенях действия конкретных наноматериалов, а применяемые разными исследователями методы оценки экотоксичности наноматериалов не отличаются большой специфичностью. Подходы к оценке биобезопасности нанопроductов и отходов нанотехнологий только разрабатываются.

Для экотоксикологической оценки синтезированного в ходе исследований авторов препарата представлялось целесообразным использование стандартизованных тест-организмов разных трофических уровней, рекомендованных для экологического контроля. Как минимум биотестирование следует проводить на двух видах тест-организмов (по аналогии с действующими критериями отнесения отходов к определенному классу опасности). В работе исследовали биоактивность серии разведений гибридного нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ в

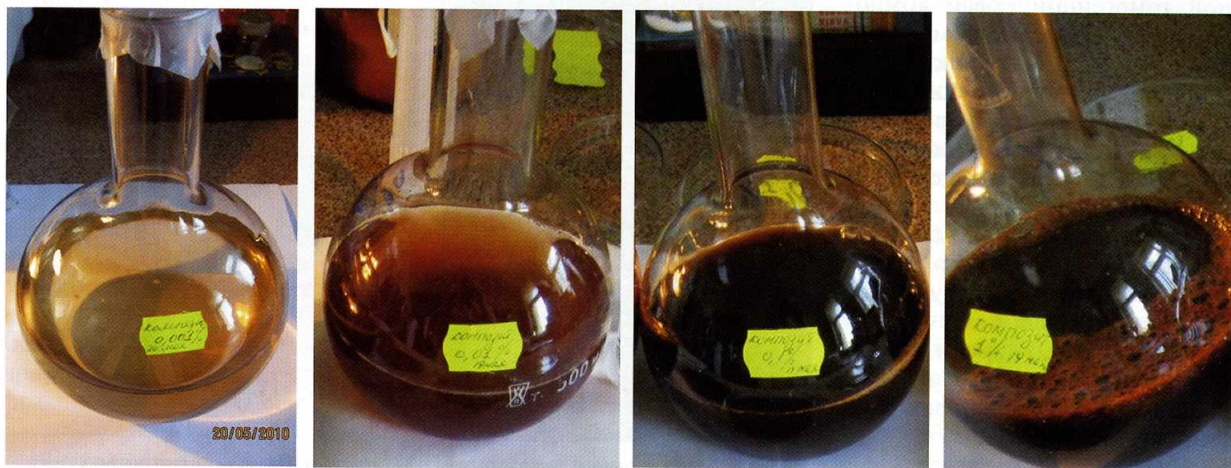


Рис. 4. Водная суспензия магнитоактивного нанокомпозита (слева направо — 0,001; 0,01; 0,1; 1,0 %)

диапазоне 0,001 — 1,0 % по токсикометрическим параметрам (наименьшей действующей концентрации — NOEL₂₀₍₁₀₎ и полуэффективной ЕС₅₀), установленным методиками ФР.1.39.2006.02506 и ФР.1.39.2007.03223. Наряду с этим определяли индекс токсичности *I*_{тп}, который согласно методике ФР.1.31.2009.06301 представляет собой отношение средневзвешенного времени подвижности сперматозоидов в испытуемой и контрольной пробах; проба считается нетоксичной при 80 ≤ *I*_{тп} ≤ 120 %.

Первоначально проведена оценка биологической активности Fe₃O₄/ГК по широко распространенному стандартному биотесту — по выживаемости инфузорий *Paramecium caudatum*. Результаты испытаний показали низкую разрешающую способность данного метода применительно к исследуемому препарату, поскольку визуализация и учет выживших инфузорий при концентрациях более 0,01% оказались затруднительными из-за темной окраски испытуемых растворов (рис. 4). Биотестирование на инфузориях показало, что концентрации нанокompозита 0,001 и 0,01% не оказывают токсического действия (NOEL₁₀ > 0,01 %). Минимальной действующей концентрацией считали концентрацию, при которой наблюдалось снижение выживаемости на 10 % относительно контроля за установленный методикой период (24 ч).

Исследование биоактивности (токсичности) препарата в другой тест-системе по изменению подвижности половых клеток быка *in vitro* показало, что реакция культуры клеток млекопитающих на действие всех концентраций Fe₃O₄/ГК, кроме 1,0%, не существенно отличается от контроля (табл. 3)

Как следует из таблицы, концентрация Fe₃O₄/ГК 1,0 % является токсичной (*I*_{тп} = 61,1 %), в то время как пробы 0,001, 0,010 и 0,100 % не влияют на подвижность сперматозоидов и не вызывают острой токсичности. Другими словами, магнитоактивный наногибридный композит является безвредным для клеток млекопитающих в интервале 0,001 — 0,100 %, NOEL₂₀ — 0,10 — 1,0 %, а ЕС₅₀ > 1,0 %.

Самой чувствительной из применённых стандартных культур тест-организмов оказались микроводоросли *Scenedesmus quadricauda*, представляющие трофический уровень продуцентов. Стандартная методика алготестирования предполагает фиксировать воздействие по изменению флуоресцентных параметров или по изменению прироста численности клеток популяции водорослей в опыте относительно контроля.

Тестирование токсичности Fe₃O₄/ГК по флуоресцентным параметрам микроводорослей выявило существенное подавление фотосинтетической активности культуры при концентрации водного раствора композита 0,1 % в первые двое суток. Проведенный анализ показал снижение под влиянием нанокompозита квантового выхода фотохимического превращения световой энергии в фотосинтезе и относительной скорости нециклического электронного транспорта, рассчитанного по параметрам флуоресценции у водорослей. Установлено, что токсический эффект Fe₃O₄/ГК на флуоресценцию клеток *Scenedesmus* фиксируется уже при концентрации 0,01 %. Еще большую чувствительность показали параметры интенсивности размножения водорослей. Судя по изменению прироста численности популяций клеток водоросли, NOEL₂₀ — наименьшая токсичная концентрация Fe₃O₄/ГК, которая находится в интервале 0,001 — 0,005 %; полуэффективная концентрация ЕС₅₀ равна 0,005 % (рис. 5).

Обобщая результаты анализа биоактивности Fe₃O₄/ГК, можно сказать, что организмы разных трофических уровней и сложности организации характеризуются разной чувствительностью по отношению к анализируемому образцу нанокompозитного детокси-

Таблица 3. Индекс токсичности *I*_{тп} и статистическая обработка результатов анализа биоактивности при разной концентрации Fe₃O₄/ГК

Концентрация, %	<i>I</i> _{тп} , %	Отклонения, %	Доверительный интервал, %	
			-95	+95
0,001	89,1	4,1	82,6	95,5
0,010	95,4	2,0	92,1	98,6
0,100	100,7	7,0	89,6	111,9
1,000	61,1	2,0	57,9	64,3

Примечание. Число повторностей — 4.



Рис. 5. Подавление прироста численности популяции клеток водорослей *Scenedesmus quadricauda* под влиянием разных концентраций нанокompозита Fe₃O₄/ГК

канта. Абсолютно безопасным для всех тест-организмов является диапазон концентраций до 0,001 %, более высокие концентрации являются токсичными для водорослей, которые оказались самыми чувствительными к водной суспензии исследуемого препарата. Этот факт следует учитывать при принятии практических решений. Там, где необходимо сохранить нормальное функционирование основных компонентов биоценозов, доза агента ремедиации не должна превышать 0,001%.

Авторы признательны А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиевой, С.И. Помогайло, О.В. Лисовицкой, А.А. Каратеевой за консультации и помощь при проведении исследований.

Литература

1. Savage N., Diallo M.S. Nanomaterials and water purification: Opportunities and challenges. J. Nanopart. Res. 2005. 7.
2. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals / С.Т. Yavuz, J.T. Mayo, W.W. Yu, A. Prakash, Falkner J.C., Yean S., Cong L., Shipley H.J., Kan A., Tomson M., Natelson D., Colvin V.L. // Science 2006. 314.
3. Alvarez-Puebla R.A., Goulet P.J.G., Garrido J.J. Characterization of porous structure of different humic fractions. Colloids Surf. A 2005. 256.
4. Design of magnet-active nano-hybrid sorbents on the basis of humic substances / A. Zaripova, K. Kydralievа, S.P. Li, E. Khudaibergenova, V.S. Muratov, G. Dzhardimalieva, S. Pomogailo, N. Golubeva, A.S. Rozenberg, A. Pomogailo, Sh. Jorobekova // Journal of Biological Physics and Chemistry. 2008. 8.
5. Karn B. NanoECO Book of Abstracts 2-7 March, 2008. ■