

СПЕЦИФИКА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССОВ В БАССЕЙНЕ ЛАДОЖСКОГО ОЗЕРА

Крюков Л.Н., Поздняков Ш.Р., Румянцев В.А.
Институт озероведения РАН, г. Санкт-Петербург
lake@limno.org.ru

Основы мониторинга поверхностных вод были заложены более полувека назад. За прошедшие полвека был достигнут определенный прогресс в понимании происходящих в пресноводных объектах природных процессов и в воздействии антропогенных факторов на качество воды и гидробиологические сообщества. Возникло стремление к учету максимального количества показателей, что вело к усложнению и увеличению объема выполняемых при мониторинге работ. Как итог, требования руководящих документов по осуществлению государственного мониторинга вошли в противоречие с реальными возможностями его проведения на конкретных водных объектах.

Тем временем золь-гель процессы, основанные на самоорганизации и самосборке веществ в коллоидных системах (размер частиц 1-1000 нм), нашли широкое применение при получении разнообразных наноматериалов, покрытий, пленок и новых лекарственных форм. Закономерно, что с течением лет концепция конвергенции неорганического, органического и биологического миров в области нанометрической шкалы получает всё новые подтверждения не только при развитии новых технологий, но и при изучении природных процессов. Одной из убедительных иллюстраций этого является простое сопоставление результатов атомно-силовой микроскопии взвесей донных отложений Ладожского озера [1] и поверхностей искусственных покрытий, как продуктов золь-гель синтеза в лабораторных условиях [2], рис. 1.

При этом общей чертой известных золь-гель процессов является гидролиз солей металлов или алкоксидов кремния, железа, алюминия, титана, олова, циркония и других металлов. В любом случае с течением времени начинается процесс перехода гомогенного раствора веществ в золь (размер наночастиц 1-100 нм) и агрегации содержащих металл частиц с образованием гелей. Скорость и результаты этих превращений зависят от водородного показателя, температуры, давления, концентраций неорганических и органических соединений в дисперсионной среде, для естественных водоемов –

наличия экзометаболитов гидробионтов, примесей стойких органических загрязнителей воды и особенно от содержания гумусовых веществ.

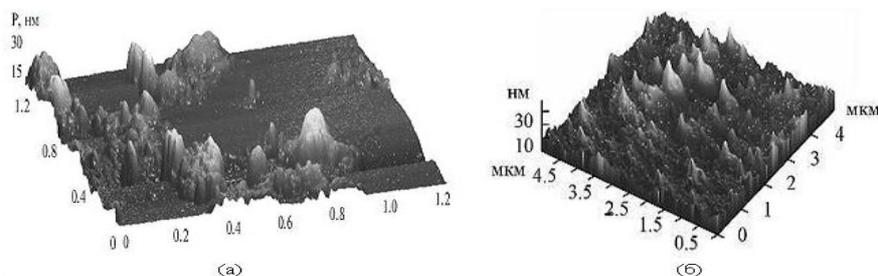


Рис. 1 – Изображения результатов атомно-силовой микроскопии одной из проб донных отложений Ладожского озера (а) и поверхности покрытия подложки на основе эпоксидно-силоксанового золя (б)

Недавно в результате экспериментальных исследований вод зоны северной тайги были установлены следующие закономерности сродства металлов к природным соединениям типа гумусовых веществ – $Fe > Cu > Pb > Al > Co > Ni > Cd > Zn > Cr > Mg > Sr > Ca > Mn$ [3]. Оказалось, что ионы железа и алюминия обладают более высокими условными константами устойчивости комплексов с гумусовыми веществами в отличие от ионов щелочноземельных металлов, свинца, меди и цинка. В этой связи при оценке качества воды Ладожского озера, как основного источника питьевого водоснабжения Санкт-Петербурга, было обращено пристальное внимание на динамику золь-гель процессов образования наноразмерных частиц соответствующих металлов.

Начиная с 1982 г., в Институте озероведения РАН (ИНОЗ РАН) проводятся систематические наблюдения за содержанием и распределением различных форм существования железа, алюминия, марганца, меди, цинка, свинца, кобальта, кадмия и ртути, наличия гумусовых веществ, экзометаболитов гидробионтов и стойких органических загрязнителей в воде бассейна Ладожского озера [4]. Содержание металлов определялось в нефiltroванных пробах воды методом атомной абсорбции. Было установлено, что повышенными концентрациями железа, алюминия и марганца характеризуются воды прибрежной зоны, находящейся под прямым влиянием вод притоков Ладоги. Особенно обогащены этими металлами воды рек Волхов, Олонка, Тулокса, Сясь, Паша и Оять, табл. 1.

Таблица 1 – Пределы концентраций металлов (мкг/л) в воде притоков Ладожского озера

Реки	Fe	Al	Mn
Волхов	360-1900	56-905	78-400
Свирь	170-960	52-272	22-87
Бурная	101-378	64-237	9-63
Тулокса	1280-1756	36-344	65-187
Олонка	753-2209	46-397	64-210
Оять	502-2186	18-423	60-295
Паша	447-1530	31-410	53-118
Сясь	526-1754	43-392	50-167

В тридцатилетнем ряду наблюдений наибольшая межгодовая изменчивость содержания в воде свойственна алюминию (до 9 раз), наименьшая – железу (до 2 раз). В р. Нева происходит концентрирование примесей воды Ладоги и по мере продвижения к побережью Финского залива концентрации металлов возрастают и, к примеру, модуль выноса железа достигает $800 \text{ кг Fe км}^{-2}\text{год}^{-1}$.

Известно, что избыток железа способствует онкологическим заболеваниям (ферроптоз), вызывает болезни крови, печени, кожи и подкожной клетчатки у человека [5]. Сильными токсическими свойствами обладают наночастицы алюминия размером 30-103 нм, которые способны подавлять синтез м-РНК, вызывать пролиферацию клеток, индуцировать проатерогенное воспаление и нарушение функций митохондрий [6]. Заметим, что результаты зарубежных изысканий достоверно подтверждают значение наночастиц металлов в этиологии онкологических заболеваний человека [7].

К настоящему моменту накоплен значительный экспериментальный материал по токсикологической характеристике многих видов наночастиц и методам их тестирования [8]. Зафиксированы основные пути поступления, распределения и выведения наночастиц из живых организмов. Стало очевидным, что опасность наночастиц зависит от их количества и площади поверхности, а не от их суммарной массы или объёма. В отличие от ионных форм металлов с высокой острой токсичностью наночастицы металлов, как правило, обладают хронической активностью. Они способны проникать в межклеточные структуры и в сами клетки за счет золь-гель превращений, диффузии через мембраны, фагоцитоз и последующих эндоцитоз.

Закономерно, что в настоящее время индикатором медико-экологической безопасности территорий является уровень онкологических заболеваний [8]. В этой связи представляется целесообразным далее рассмотреть материалы медицинской статистики онкологической и общей заболеваемости населения на различных территориях бассейна Ладожского озера, табл. 2 [9].

Таблица 2 – Заболеваемость взрослых жителей и детей (до 14 лет) Санкт-Петербурга, Ленинградской области, республ. Карелия и Новгородской области в сравнении с заболеваниями населения РФ (на 1000 чел.)

Болезни взрослых/детей	Россия	Санкт-Петербург	Ленинградская обл.	Республика Карелия	Новгородская обл.
Новообразования	11 / 5	16 / 9	10 / 2	14 / 8	14 / 5
Хромосомные нарушения	2 / 12	2 / 16	1 / 5	4 / 20	3 / 19
Болезни мочеполовой системы	49 / 32	51 / 39	33 / 16	75 / 42	34 / 22
Болезни кожи	48 / 89	57 / 136	34 / 61	67 / 123	58 / 125
Болезни органов пищеварения	33 / 82	23 / 89	22 / 48	46 / 103	53 / 107
Инфекционные и паразитарные болезни	32 / 81	42 / 131	23 / 64	47 / 120	34 / 98

Из анализа данных табл. 2 отчетливо видно, что общая заболеваемость, включая новообразования и хромосомные нарушения, населения Санкт-Петербурга, республики Карелия и Новгородской области по ряду показателей значительно превышает соответствующий уровень по России в целом. Территория этих регионов совпадает с водосборами указанных выше рек Нева (Санкт-Петербург), Волхов (Новгородская область), Олонка и Тулокса (республика Карелия), где были зафиксированы повышенные концентрации железа, алюминия и марганца. Естественно, что в воде перечисленных рек содержатся в переменных концентрациях и неорганические соединения, и гумусовые вещества, и экзометаболиты гидробионтов, и стойкие органические загрязнители воды. То есть, необходимые компоненты золь-гель процессов образования потенциально опасных наночастиц и наноассоциатов металлов.

Естественно, что в ИНОЗ РАН была проведена большая работа по реализации методических указаний и рекомендаций, разработанных

ных в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры nanoиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы» для оценки опасности нанообъектов в природных водах [10]. Оказалось, что выполнение стандартных операционных процедур по отбору, стабилизации и хранению проб, физико-химическому инструментальному анализу, токсиколого-гигиенической оценке проб из водных объектов, к примеру, на культурах водорослей (*Chlorella vulgaris*), рачков (*Daphnia magna*), рыб (*Danio rerio*) и лабораторных крысах (Wistar) даже в сокращенном варианте требует значительных финансовых затрат и времени.

В ИНОЗ РАН было показано, что наиболее приемлемым для реализации анализа гидрозолей или частиц наномасштабного диапазона в природных водах и обработки больших массивов данных является комплект оборудования, состоящий из прибора qNano (IZON Science) и сканирующего анализатора подвижности частиц SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer™ SPectroMeter Model 3936). Интересно отметить, что идентичный инструментальный комплекс был использован для характеристики аэрозолей [11]. Применение перечисленных приборов позволяет определять в полидисперсных системах размеры, форму, дзета-потенциал и количество не только наночастиц и наноассоциатов металлов, органических и неорганических веществ, но и фиксировать вирусы (15-150 нм) и бактерии минимального размера (~200 нм).

Возможность соблюдения постоянства регламента анализа частиц (размерами от 2 нм до 300 нм) позволил в первом приближении провести математико-статистическую обработку полученных данных и сделать важные выводы. При переходе от одного водного объекта к другому имеют место весьма значительные колебания количества наноразмерных частиц (от 1000/см³ до 3700/см³). В этом плане максимальные значения зафиксированы на всем протяжении р. Волхов и на притоках озера Ильмень. Поступление наноразмерных частиц в исток р. Нева с Онежско-Свирского вторичного водосбора в большинстве случаев маловероятно. Значительные сезонные и гидродинамические изменения в количестве наночастиц свойственны водным средам истока р. Нева, откуда ниже по течению вода попадает на водозабор Санкт-Петербурга. Дифференциальное распределение по крупности наноразмерных частиц в воде разных притоков Ладоги, к примеру, с низкой (р. Свирь) и высокой

(р. Волхов) концентрацией металлов существенно отличается, рис. 2 (табл. 1).

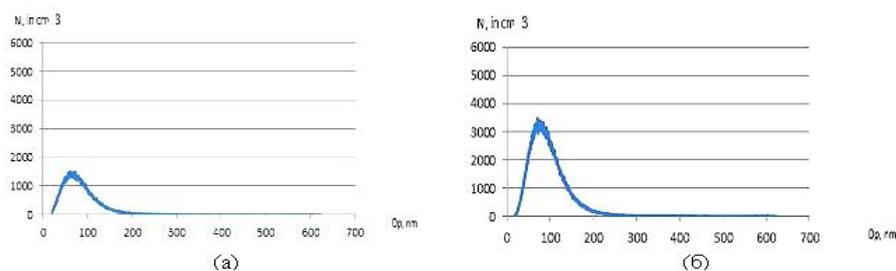


Рис. 2 – Кривые дифференциального распределения наноразмерных частиц по крупности в воде рек Свирь (а) и Волхов (б)

Исследуемые пробы водных сред диализовали (пленка MWCO 12000-14000), лиофилизировали и определяли химический состав остатка. Полученные результаты анализа достоверно подтверждают, что после удаления из проб ионов неорганических и низкомолекулярных органических соединений путем диализа в бидистиллированную и деионизированную воду остается железо- и алюминий содержащая гель. Иными словами, в водных средах бассейна Ладоги содержатся наночастицы и наноассоциаты металлов, о вреде которых говорилось выше.

Таким образом, впервые с учетом антропогенного влияния, геохимических особенностей территорий водосбора, гидродинамических и сезонных изменений был получен набор профилей распределения потенциально опасных нанообъектов металлов в водных средах бассейна Ладоги. При этом напомним, что в диапазоне от 1 нм до 100 нм нанометрической шкалы формируются не только наночастицы металлов, но и жизненно важные белки, ДНК, РНК, антитела и вирусы. Изложенные выше материалы могут стать одним из элементов новой методологии мониторинга пресноводных объектов.

Литература

1. Румянцев В.А., Крюков Л.Н., Поздняков Ш.Р., Рыбакин В.Н. Наномасштабные элементы лимнологии // Вестник Российской академии наук. 2011. Т. 81. № 9. С. 819-824.
2. Хамова Т.В., Шилова О.А., Ладиллина Е.Ю., Любова Т.С., Есипова Н.Е., Пугачев К.Э., Антипов В.Н., Кручинина И.Ю. Золь-

гель синтез и исследование поверхности эпоксидно-силоксановых и эпоксидно-титановых покрытий // Физика и химия стекла. 2013. Т.39. № 5. С. 764-773.

3. *Дину М.И.* Взаимодействие ионов металлов в водах с гумусовыми веществами глееподзолистых почв // Геохимия. 2015. № 3. С. 276-288.

4. Ладога / Ред. В.А.Румянцев, С.А.Кондратьев. – СПб.: Нестор-История, 2013. – 468 с.

5. *Иванов С.Д.* Железо и рак: роль ионов железа в процессе канцерогенеза и при лучевой терапии опухоленосителей // Успехи современной биологии. 2013. № 5. С. 481-494.

6. *Song H.M.* Elastomeric nanoparticle composites covalently bound to Al₂O₃/GaAs surfaces/ H.M. Song, P.D., Ye, A.Ivanisevic // Langmin. 2007. № 23. P. 9472-9480.

7. *Gatti A.M.* Risk assessment of micro and nanoparticles and the human health // Chapter of Handbook of Nanostructured biomaterials and their applications ed American Scientific Publisher USA. 2005. № 12. P. 347-369.

8. *Проданчук Н.Г., Балак Г.М.* Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований // Современные проблемы токсикологии. 2009. № 3-4. С. 4-20.

9. *Архипова О.Е., Черногубова Е.А., Тарасов В.А., Лихтанская Н.В., Кит О.И., Еремеева А.А., Матишов Д.Г.* Уровень онкологических заболеваний как индикатор медико-экологической безопасности территорий (на примере Ростовской области) // Вестник Южного научного центра. 2013. Т. 9. № 3. С. 7-14.

10. Федеральная служба государственной статистики (Росстат). Здравоохранение в России – 2013. Москва. 2013. Табл. 2.22-2.25, 2.66.

11. *Михайлов Е.Ф., Меркулов В.В., Власенко С.С., Рышкевич Т.И., Пушель У.И.* Дифференциальный анализатор гигроскопических свойств аэрозольных частиц, осажденных на фильтр // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 6. С. 809-822.