

**В.В. Гончарук, В.Б. Лапшин, О.В. Карпов, Е.В. Лесников,
Д.М. Балаханов, Д.А. Данькин, А.В. Сыроешкин**

НАНОЧАСТИЦЫ В АРТЕЗИАНСКИХ ВОДАХ

Предложена классификация наночастиц в природных водах по механизму образования и химическому составу. Получены данные по размерному спектру и содержанию микроэлементов алюмосиликатных частиц артезианских вод.

Ключевые слова: артезианские воды, микроэлементы, наночастицы,

Введение. Наночастицы, содержащиеся в природных водах и приземном (приводном) слое атмосферы, генерируются по следующим основным механизмам:

1. Процессы диспергирования минералов (выветривания) при взаимодействии с атмосферой и водой [1].

2. Генерации аэрозолей водной поверхностью при ветроволновом взаимодействии, а также иных видах механохимического возмущения поверхностного микрослоя (разрушение пузырьков, насыщение поверхностного микрослоя взвешенными частицами, явление электротермодиффузии при колмогоровской диссипации кинетической энергии) [2, 3].

3. Биогенные процессы [4], связанные с выделением живыми организмами продуктов метаболизма, субклеточных структур, специальных секреторных выделений. Значительная часть биогенных наночастиц представляет собой субклеточные структуры, полученные при гибели одноклеточных организмов (бактерии, микроводоросли, простейшие) и отмирании тканей многоклеточных организмов: от белков и липопротеидных комплексов до обломков полимеров клеточных стенок. Отдельной фракцией наночастиц являются нуклеопротеидные комплексы – в основном непатогенные для человека и животных вирусы, являющиеся наименее изученным объектом в природных водах [5, 6].

4. Химические процессы формирования наночастиц, связанные с хорошо известными механизмами образования коллоидных систем, которые в природных средах часто сопряжены с окислительными процессами и требуют ядер конденсации, затравок при полимеризации или иных неоднородностей в условно гомогенном элементе объема среды. Водные наноаэрозоли зарождаются при ионизации молекул газовой составляющей атмосферы [7, 8]. Формирование коллоидных частиц в водных ра-

створах наиболее часто сопряжено с уже имеющимися наноструктурами, сформированными по механизмам 1 – 3.

5. Генерация наночастиц вследствие нанотехнологической революции на рубеже нашего века и поступление уже техногенных наночастиц в водную среду и атмосферу. Так, загрязнение водной среды и воздуха углеродными наночастицами является одним из новых вызовов экологической безопасности [9 – 15].

В технологических средах (дистиллированная вода, лекарственные вещества в простейшей лекарственной форме (водные растворы)) наночастицы появляются либо при процессах "выветривания" стенок приборов и тары, либо при неполной очистке природных вод. Современными методами очистки воздуха наночастицы размерами < 200 нм практически не удаляются [8, 16]. Внутриконтный аэрозоль при пассивной вытяжной вентиляции в значительной мере сформирован за счет биогенных аэрозолей человека, выделяемых при дыхании, слущивании кожи и других физиологических проявлениях [17].

Кинетика рассеяния наночастиц в водной среде и атмосфере отличается от обычных (надмикронных) дисперсных систем пренебрежимо малой скоростью седиментации и наличием химических и физических процессов старения наночастиц, связанных с их укрупнением и коагуляцией. Так, в частности, большинство наночастиц, полученных при выветривании алюмосиликатов, отличаются повышенной реакционной способностью, приводящей к активной сорбции органических (гуминовые кислоты, протеогликаны и др.) и неорганических веществ и нанокатализу многих оксидоредуктазных процессов. Наиболее мощными источниками наночастиц являются водная поверхность морей и водоемов суши (путь переноса наночастиц вода – воздух), а также минералы при их "вымывании" подземными и поверхностными водами [1, 18]. Следующий по мощности источник – аридные зоны.

Согласно перечисленным механизмам генерации наночастиц в природных и технологических средах их основные фракции по доминирующему химическому составу следующие:

– *первая группа*. Алюмосиликатные и силикатные наночастицы. Алюмосиликатные наночастицы включают *d*-элементы в соотношениях, отражающих их кварки в минерале. Тяжелые металлы, аналитически обнаруживаемые при кислотной пробоподготовке природных вод, очищенных от взвесей и суспензий, являются количественными индикаторами присутствия алюмосиликатных наночастиц [1, 19 – 21];

– *вторая группа*. Биогенные наночастицы. Химически крайне разнообразны, что отражает разнообразие биополимеров. Необходимо отметить наночастицы, содержащие полипептиды и нуклеопротеидные частицы [5, 6, 22, 23], постоянно генерируемые в местах активной биогеохимической

кой деятельности живого вещества (лесные биоценозы, планктонные и бентосные сообщества, скопления птиц и млекопитающих, а также городские урбоэкосистемы). Значительно распространены лигнинсодержащие и гуминовые наночастицы [24, 25]. В прибрежных зонах распространены наночастицы из неполностью окислившихся углеводов позднейших стадий эволюции разливов и сбросов нефтепродуктов;

– *третья группа*. Неорганические наночастицы, включающие в основном оксиды железа и других металлов [25];

– *четвертая группа*. Углеродные наночастицы естественного (в том числе и биогенного) и техногенного происхождения.

Необходимо подчеркнуть, что возможны сложные комбинации между перечисленными группами наночастиц. Часто адсорбированные соединения или окклюзия примесей при укрупнении наночастиц могут изменить доминирующий компонент в их химической композиции. В районах сброса сточных вод коммунального хозяйства, промышленных предприятий, горных выработок возможно формирование групп наночастиц, не относящихся к указанным группам.

Размеры природных наночастиц:

– *первая группа* – полидисперсна в интервале от 10 до 200 нм [26];

– *вторая группа* – может иметь несколько популяций с одномодальным распределением [19];

– *третья группа* (так же, как и первая) – полидисперсна в интервале от 10 до 200 нм [26, 27];

– *четвертая группа* (так же, как первая и третья) – полидисперсна в интервале от 10 до 200 нм, но при наличии значимой техногенной составляющей может иметь несколько популяций с одномодальным распределением [28].

Согласно перечисленным данным о химическом составе и размерах природных наночастиц нами предложена номенклатура ГСО и МИ (государственные стандартные образцы и методические инструкции), которые позволят учесть размеры природных наночастиц, доминирующие компоненты в химическом составе и безграничные возможности их рекомбинации в гидросфере и атмосфере, включая урбоэкосистемы. Перечень ГСО и МИ составлен также с учетом проблем определения полидисперсной смеси наночастиц. Он включает несколько популяций разнородного химического состава, имеющих совершенно различные оптические свойства.

Методика эксперимента. Были исследованы три вида минеральной питьевой воды: Новотерская целебная (гидрокарбонатно-сульфатная кальциево-натриевая, производитель ЗАО "Кавминводы", общая минерализация – 4 г/дм³), Нарзан (сульфатно-гидрокарбонатная магниевое-кальциевая, производитель ОАО "Вимм-Билль-Данн Продукты питания",

общая минерализация – 12 г/дм³), Эссенуки №17 (хлоридно-гидрокарбонатная натриевая, производитель ОАО "Нарзан", общая минерализация – 2 г/дм³). Образцы указанных минеральных вод приобретали в аптеках и магазинах торговой сети.

Перед анализом минеральные воды были предварительно дегазированы и отфильтрованы. Дисперсный анализ проводили в одноразовых пластиковых кюветах на анализаторе Malvern типа ZetaSizer Nano ZS. Показания прибора снимали по три раза. Температура воды при измерении – 25°C, угол рассеяния излучения – 173°.

Содержание микроэлементов в образцах минеральных вод определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра SpectrAA-800 с электротермической атомизацией и эффектом Зеемана по протоколу фирмы "Varian" [29]. Расширенная неопределенность измерений при $k = 2$ ($P = 95\%$) не превышала 20%. При анализе содержания микроэлементов применяли внешний лабораторный контроль качества (QA/QC control) при помощи референс-образцов МАГАТЭ (№ IEAE-405). Использовали два вида пробоподготовки: 1 – подкисление "царской водкой" непосредственно перед измерением без СВЧ-минерализации; 2 – СВЧ-минерализация в "царской водке" и плавиковой кислоте. Результаты измерений содержания микроэлементов (Ni, Mn, Cr) в минеральных водах при различных процедурах пробоподготовки приведены в таблице.

Зависимость результатов измерения концентрации микроэлементов в образцах минеральных вод от процедуры пробоподготовки

Вода	Концентрация, мг/дм ³					
	Ni		Mn		Cr	
	Вид пробоподготовки					
	1	2	1	2	1	2
Новотерская (n=5)	5,1	6,4	21,4	94,4	<0,05	3,5
Нарзан (n=5)	3,9	8,2	51,1	51,9	<0,05	4,7
Эссенуки №17 (n=5)	5,5	10,8	7,2	20,5	0,1	15,9

Результаты и их обсуждение. Важную роль в формировании химического состава подземных вод играют разнообразные свойства и процессы природной геологической среды, в которой оказывается вода. Боль-

шая часть микроэлементов в природных водах находится в составе частиц дисперсной фазы (в том числе в алюмосиликатных наночастицах) в адсорбированном или окклюдированном виде. Поэтому контроль дисперсной фазы является очень важным в анализе минеральных вод и позволяет делать выводы о происхождении воды и её свойствах. Результаты анализа данных динамического светорассеяния (рисунок) подтверждают наличие наночастиц в природных минеральных водах. Причём для вод разной географической локализации наблюдаются расхождения в размерах частиц. Так, по численному и объёмному распределению в образцах вод Эссенуки №17 обнаруживаются частицы размерами 0,6; 6; и 250 нм в диаметре, Нарзан – 1,5 и 4 и Новотерская целебная – 1,2 нм.

Увеличение "открываемости" микроэлементов при СВЧ-минерализации в сильных кислотах и введении плавиковой кислоты прямо указывает на включение микроэлементов природных подземных водах в состав алюмосиликатных частиц. Учитывая тот факт, что воды были профильтрованы через наночастицы, размеры этих микроэлементов должны лежать в нанодиапазоне. Химическое выявление алюмосиликатных наночастиц (по микроэлементным маркерам) является независимым тестом, дополняющим метод анализа наночастиц в подземных водах по динамическому рассеянию света.

Выводы. Как свидетельствуют полученные данные, каждый тип минеральной воды имеет свой характерный спектр дисперсного распределения взвешенных наночастиц, что может служить идентификационным признаком при сертификации минеральных вод, а материалы нашей работы – хорошей основой для разработки и создания методики идентификации и сертификации природных минеральных вод.

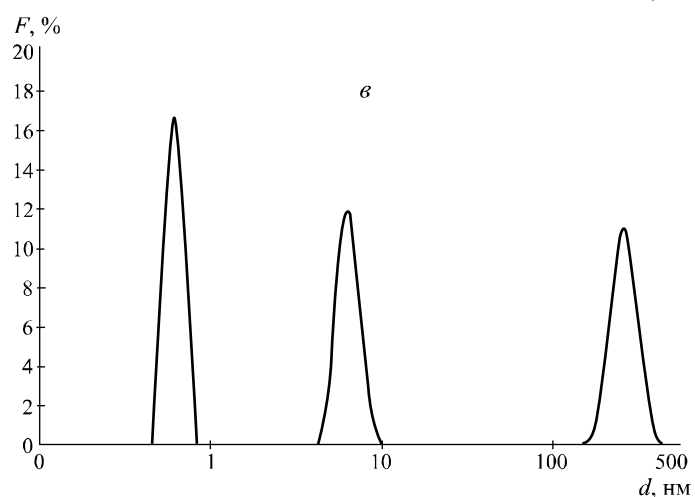
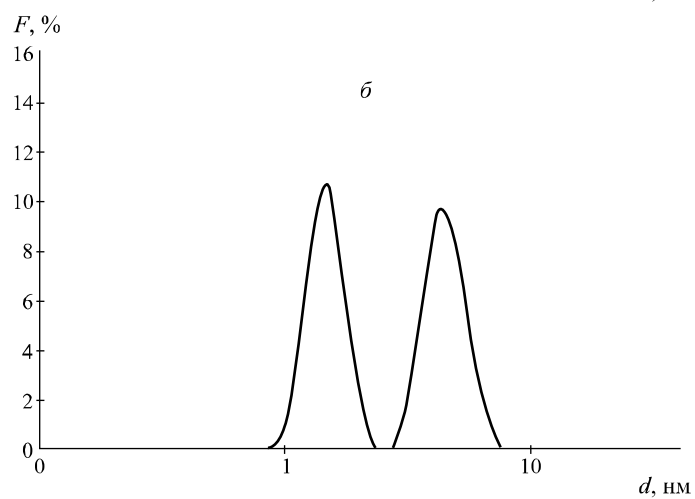
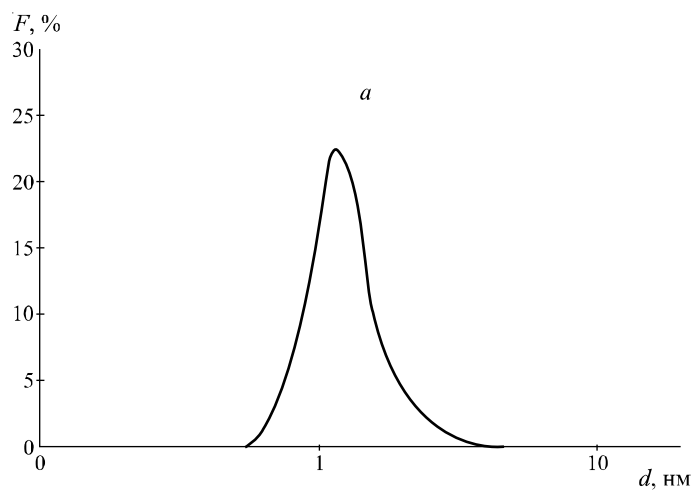
Резюме. Запропоновано класифікацію наночастинок у природних водах за механізмом утворення та хімічним складом. Отримані дані по розмірному спектру і змісту мікроелементів алюмосилікатних частинок артезіанських вод.

*V.V. Goncharuk, V.B. Lapshin, O.V. Karpov, E.V. Lesnikov,
D.M. Balakhanov, D.A. Dankin, A.V. Syroeshkin*

NANOPARTICLES IN ARTESIAN WATERS

Summary

The paper proposed a classification of nanoparticles in natural waters by the mechanism of formation and chemical composition. The data on size spectra and trace element content of aluminosilicate particles artesian water.



Размерные спектры численного распределения частиц образцов минеральных вод: а – Новотерская целебная, б – Нарзан, в – Ессентуки № 17. Показаны огибающие к усреднённым гистограммам распределения по размерам ($n = 29$)

1. Суздалева О.С., Плетенева Т.В., Сыроешкин А.В. // Вест. ОГУ (Приложение "Биоэлементология"). – 2004. – **29**, №4. – С. 82 – 83.
2. Гончарук В.В., Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Балышев А.В. и др. // Химия и технология воды. – 2005. – **27**, №2. – С. 11 – 37.
3. Успенская Е.В., Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. // Фармация. – 2007. – № 5. – С.21 – 23.
4. Wigginton N.S., Haus K.L., Hochella M.F. // J. Environ. Monit. – 2007. – **9**, N12. – P. 1306 – 1316.
5. Гребенникова Т.В., Матвеева И.С., Мусиенко М.И., Забережный А.Д., Сыроешкин А.В. // Молекул. генетика, микробиология и вирусология. – 2006. – №1. – С. 20 – 23.
6. <http://www.uea.ac.uk/env/solas/ss04/science>
7. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/027.pdf>
8. Пат. 2175880 Россия, МПК 7 B01D5/00 / В.Б. Лапшин, А.А. Палей, И.С. Попова, А.А. Огарков. – Опубл. 20.11.2001.
9. Fujitani Y., Hirano S. // Nippon Eiseigaku Zasshi. – 2008. – **63**, N3. – P. 663 – 669.
10. Hasselov M., Readman J.W., Ranville J.F., Tiede K. // Ecotoxicology. – 2008. – **17**, N5. – P. 344 – 361.
11. Mueller N.C., Nowack B. // Environ. Sci. and Technol. – 2008. – **42**, N12. – P. 4447 – 4453.
12. Navarro E., Baun A., Behra R. et al. // Ecotoxicology. – 2008. – **17**, N5. – P. 372 – 386.
13. Rogers E.J., Bello D., Hsieh S. // Inhal. Toxicol. – 2008. – **20**, N9. – P. 895.
14. Tiede K., Boxall A.B., Tear S.P. et al. // Food Addit. Contam. Pt.A. Chem. Anal. Control Expo. Risk. Assess. – 2008. – **25**, N7. – P. 795 – 821.
15. Zhang W., Qiao X., Chen J., Wang H. // J. Colloid. Interface Sci. – 2006. – **302**, N1. – P. 370 – 373.
16. Pui D.Y., Qi C., Stanley N., Oberdurst G., Maynard A. // Environ. Health Perspect. – 2008. – **116**, N7. – P. 863 – 866.
17. Srikanth P., Sudharsanam S., Steinberg R. // Ind. J. Med. Microbiol. – 2008. – **26**, N4. – P. 302 – 312.
18. Лапшин В.Б., Сыроешкин А.В., Орадовский С.Г., Яблоков М.Ю. и др. // Тр. Гос. океанограф. ин-та. – М., 2007. – Вып. 210. – С. 126 – 137.
19. Holm J., Roberts J.T. // Langmuir. – 2007. – **23**, N22. – P. 11217 – 11224.
20. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Khlebtsov N.G. // Ibid. – 2008. – **24**, N16. – P. 8964 – 8970.
21. Ostraat M.L., Swain K.A., Krajewski J.J. // J. Occup. Environ. Hyg. – 2008. – **5**, N6. – P. 390 – 398.
22. Carazzone C., Raml R., Pergantis S.A. // Anal. Chem. – 2008. – **80**, N15. – P. 5812 – 5818.
23. Dufresne A. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2006. – **6**, N2. – P. 322 – 330.
24. De Momi A., Lead J.R. // Sci. Total Environ. – 2008. – **405**, N1/3. – P. 317 – 323.
25. Wiesner M.R., Hotze E.M., Brant J.A., Espinasse B. // Water Sci. and Technol. – 2008. – **57**, N3. – P. 305 – 310.

26. *Glignorovski S., Van Elteren J.T., Grgic I.* // *Sci. Total Environ.* – 2008. – **407**, N1. – P. 594 – 602.
27. *Kaegi R., Wagner T., Hetzer B., Sinnet B., Tzvetkov G., Boller M.* // *Water Res.* – 2008. – **42**, N10/11. – P. 2778 – 2786.
28. *Duncan L.K., Jinschek J.R., Vikesland P.J.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 2008. – **42**, N1. – P. 173 – 188.
29. *Coquery M., Villeneuve J.P.* EU Project Number ENVRUS9602. – Amsterdam: ICWS, 2001. – 51с.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев, Украина;
Гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, г. Москва;
ФГУП "Всерос. научно-исслед. ин-т
физико-техн. и радиотехн. измерений",
пос. Менделеево, Москов. обл.;
Ун-т дружбы народов, г. Москва,
Россия

Поступила 28.01.2011