

С.В. Плегунова  
(СибГИУ, Новокузнецк, Россия)  
А.Ю. Годымчук  
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)  
А.В. Куровский  
(ТГУ, Томск, Россия)

## АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Наночастицы ZnO являются перспективным материалом для производства косметики, красок, газовых сенсоров, био-датчиков, оптических и электрических устройств, материалов для дисплеев, солнечных батарей, антибактериальных препаратов и доставки лекарственных препаратов [1,2]. В результате большой спрос на товары, содержащие наночастицы, привел к возможностям выделения наночастиц в окружающую среду, включая поверхностные воды [3] и, соответственно, к потенциальной угрозе для живых организмов.

Одним из ключевых параметров, определяющих токсичность, является степень агрегации наночастиц в водной системе [4], при этом данные о влиянии гуминовых кислот и другого органического вещества на свойства наночастиц позволяют прогнозировать токсичность загрязнителей [5]. Поэтому целью настоящей работы было получение первичных результатов по влиянию размера наночастиц на их агрегацию в растворе гуминовых кислот.

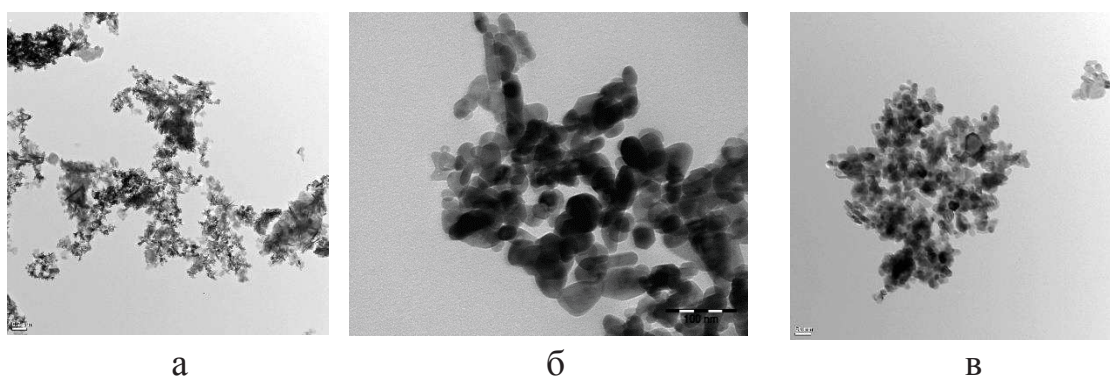


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц: а) ZnO-14 (метка 200 нм), б) ZnO-20 (метка 100 нм), в) ZnO-25 (метка 50 нм).

В работе исследовали наночастицы ZnO производства PlasmaChem, Германия (ZnO-14 и ZnO-25) и NanoAmor, США (ZnO-20). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ, JEM 2100F, Jeol, Япония) частицы ZnO-14, ZnO-20 и ZnO-25 имели средний размер агрегатов  $53 \pm 12$  нм (рис.1а)  $120 \pm 55$  нм (рис.1б) и  $93 \pm 25$  нм (рис.1в), соответственно.

В качестве источника гуминовых кислот использовали «Гумостим» – торфяной гуминовый препарат, полученный перекисно-аммиачным гидролизом низинного осокового торфа месторождения «Темное» Томской области в Сибирском НИИ сельского хозяйства и торфа (Патент РФ 2213452). Он характеризуется следующими показателями: pH – 6,3, содержание гуминовых кислот –  $40,8 \pm 4,1$  мг/л, фульвокислот –  $4,14 \pm 0,41$  мг/л, фенольных соединений – 0,09 мг/л.

В работе готовили 50 мл суспензии с концентрацией частиц 50 мг/л на основе 0,01 М водного буферного раствора HEPES с pH=7,4. И добавляли гумостим в концентрации 1 мг/л. Готовую суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 5 минут.

Для исследования свойств наночастиц использовали лазерный дифрактометр SALD 7001 (Shimadzu, Япония, лазер 375 нм). В эксперименте приготовленную суспензию наночастиц ZnO добавляли в пробоотборник прибора, заполненный 200 мл раствора HEPES с заданной концентрацией гумостима. Измерения проводили при ультразвуковом воздействии (40 Вт) и постоянном лопастном перемешивании в течение 30 мин. Результатом измерения являлось численное распределение частиц по размерам, из которого рассчитывали средний размер агрегатов.

Согласно полученным экспериментальным данным, в среде HEPES наночастицы ZnO-14, ZnO-20 и ZnO-25 образуют агрегаты с распределением 132...1562 (рис.2а), 162...1732 (рис.3а) и 199...1920 нм (рис. 4а), соответственно. Средний размер частиц ZnO-14...ZnO-20...ZnO-25 в HEPES составляет  $244 \pm 10$ ...  $271 \pm 10$ ...  $333 \pm 10$  нм.

Гумостим в суспензии не влияет на интервал распределения частиц ZnO, но его добавление влияет на форму распределения. Для наночастиц ZnO-14 распределение становится мономодальным (рис.2б), а для остальных – показано увеличение моды не менее, чем на 6%. При этом показано, что в присутствии гумостима пик распределения смещается вправо: например, модальный размер для ZnO-20 увеличивается от 271 до 369 нм при добавлении гумостима (рис. 3б).

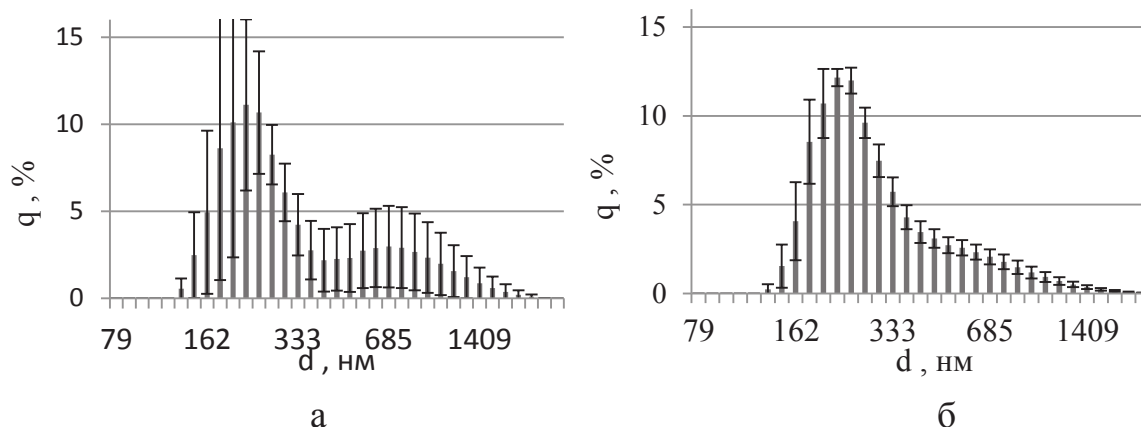


Рис. 2. Распределение частиц по размерам ZnO-14 в растворе NEPES без (а) и с добавлением гумостима (б).

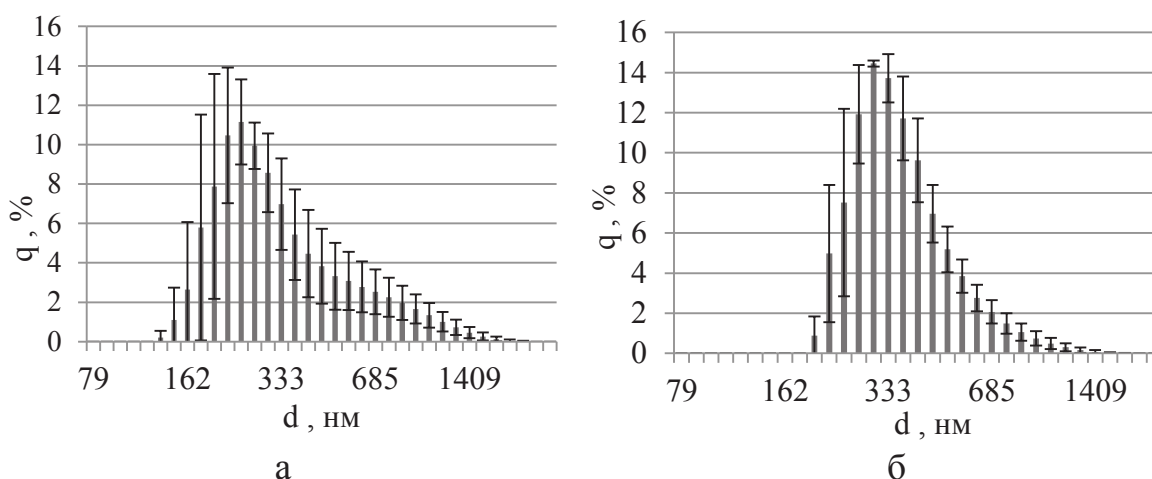


Рис. 3. Распределение частиц по размерам ZnO-20 в растворе NEPES без (а) и с добавлением гумостима (б).

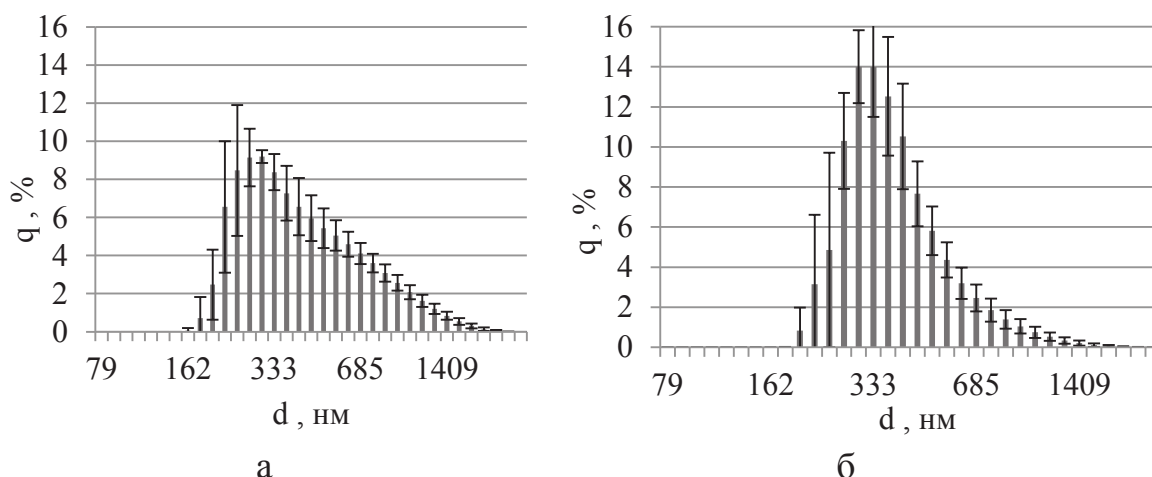


Рис. 4. Распределение частиц по размерам ZnO-25 в растворе NEPES без (а) и с добавлением гумостима (б).

Обнаружено, что при увеличении размера исследуемых частиц в суспензии с добавлением гумостима основной пик распределения сдвигается в сторону большего размера агрегатов, хотя высота пика принципиально не меняется (рис.2б, 3б и 4б). Так, основной пик на кривой распределения для ZnO-14...ZnO-20...ZnO-25 составляет 271 (12%) ... 369 (14%) ... 409 (14%) нм, соответственно. При этом увеличение размера от 14 до 25 нм приводит к увеличению среднего размера агрегатов, который составляет  $271\pm 10$  и  $409\pm 10$  нм, соответственно.

Таким образом, на примере промышленных наночастиц ZnO с размерами 14, 20 и 25 нм показано, что при попадании в водные среды с добавлением гумостима в концентрации 1 мг/л, для них характерно образование агрегатов, распределение которых носит мономодальный характер с модой  $\approx 349$  нм (14-16%). Установлено, что средний размер которых не зависят от размера частиц. Установлено, что в присутствии гуматов образуются суспензии с более выраженным мономодальным распределением частиц по размерам с модальным размером.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and application // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2004. – Vol.16. – P. 829-858.
- 2 Sabir S., Arshad M., Chaudhari S.K. Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications // *The Scientific World Journal*. – 2014. – Vol.2014. – ID 925494.
- 3 Turan N. B., Erkan H. S., Engin G. O., Bilgili M. S. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity – A review // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2019. – Vol.130. – P.238-249.
- 4 Römer I., White T. A., Baalousha M., Chipman K., Viant M.R., Leada J.R. Aggregation and dispersion of silver nanoparticles in exposure media for aquatic toxicity tests // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218. – P. 4226–4233.
- 5 Kansara K., Paruthi A., Misra S.K., Karakoti A.S., Kumar A. Montmorillonite clay and humic acid modulate the behavior of copper oxide nanoparticles in aqueous environment and induces developmental defects in zebrafish embryo // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 255. – P. 113-133