

И.В. Анциферова

I.V. Anciferova

Пермский национальный исследовательский политехнический
Perm National Research Polytechnic University

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

SOURCES OF NANOPARTICLES INFLOW TO THE ENVIRONMENT

Возможность проникновения наночастиц в окружающую среду напрямую зависит от размера частиц и химической природы вещества. Названы естественные источники поступления наночастиц и множество источников ненамеренного антропогенного загрязнения. Несвоевременная оценка значимости и опасности нанотехнологий может снизить положительный эффект от их внедрения.

Ключевые слова: нанотехнология, наноматериалы, наночастицы, потенциальная опасность, токсичность, экологический аспект, оценка риска, управление рисками, окружающая среда.

This article discusses nanoparticles and nanomaterials environmental impact. The possibility of such penetration depends on the particle size and chemical nature of substance. At present, there are natural sources of nanoparticles inflow and a lot of accidental anthropogenic sources of environmental pollution. Late evaluation of the significance and dangers of nanotechnology can reduce the positive effect of their adoption.

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, nanoparticles, potential risk, toxicity, environmental (ecological) aspect, risk assessment, risk management, environment.

Мы живем в период бурного развития нанотехнологий, которые призваны стать основным прорывом в области высоких технологий. Нанотехнология может преобразовать не только производство, но и человеческую жизнь. В то же время необходимо понять, что наноструктурные материалы могут вызывать загрязнение окружающей среды.

Основой нанопроизводства является атом. Полученные нанотехнологичные продукты обладают фантастическими свойствами. Они сверхпрочны, сверхактивны и сверхмалы. Опасность наноматериалов в первую очередь заключается в их микроскопических размерах.

Существуют как естественные источники поступления наночастиц, так и множество источников намеренного и ненамеренного антропогенного за-

грязнения окружающей среды. Схема миграции наночастиц в окружающей среде представлена на рис. 1 [1].



Рис. 1. Пути миграции наночастиц

Рассмотрим природные и антропогенные источники поступления наночастиц в окружающую среду (табл. 1).

Таблица 1

Источники поступления наночастиц в окружающую среду

Природные	Антропогенные	
	ненамеренные	намеренные
Кластеризация в газах и образование аэрозолей	Сжигание топлива в двигателях, на энергостанциях и т.д.	Сконструированные нанообъекты
Лесные пожары	Сжигание мусора	Фуллерены
Вулканические выбросы	Сварка, пайка	Нанотрубки
Пыль, поднятая с поверхности, взмучивание вод	Добыча полезных ископаемых (карьеры, шахты)	Неорганические нанокристаллы, квантовые точки
Вирусы	Бытовые отходы	Лекарства «точного» действия
Продукты жизнедеятельности (пленки, коллоиды и т.д.)	Промышленное производство, строительство	Нанопленки, мицеллы, коллоиды
Биообъекты (пыльца растений, споры, бактерии и т.д.)	Приготовление пищи и другие бытовые нужды	Применение наноматериалов в быту

Случайно полученные наночастицы – это нефилтрованные выхлопные газы, которые содержат потенциально большое количество вредных веществ, полученных в результате неполного сгорания горючего. При сгорании дров в домашнем камине образуются фуллерены или нанотрубки. Достаточно одного лесного пожара, чтобы образовалось огромное количество фуллеренов, нанотрубок, графенов [2]. Еще один источник образования наночастиц – пылевые бури Сахары, которые разносят столько песка над океаном, что он виден из космоса. Пыль Сахары состоит из наномасштабных смешанных оксидов кремния, алюминия, титана, железа, калия и кальция, а также железистые соединения, которые удобряют морские регионы, в которых она оседает. В результате этого быстро растущие водоросли производят диметилсульфид, молекулы которого образуют в воздухе мелкие кристаллы.

Самыми крупными поставщиками наночастиц на большие высоты в атмосфере служат вулканы (вулканическая пыль).

Концентрация наночастиц в атмосфере различна, и даже в одном конкретном месте она сильно изменяется во времени. Формирование наночастиц совпадает с высокой солнечной активностью. Наночастицы сульфидных минералов – элементарной серы, барита, ангидрита – переносятся на огромные расстояния, не растворяясь в морской воде. Поражает сохранность металлов (алюминия, хрома, цинка, титана и др.) в самородном виде в морской воде.

Частицы железа, находящиеся в морской воде, также собираются в наночастицы в виде магнитотактических бактерий. Они образуют цепи из наномасштабных кристаллов магнетита. Магнитные цепи действуют как компасные стрелки, направляющие бактерии по наклонному геомагнитному полю в различные слои воды. При попадании в эти слои бактерии сохраняют свои основные свойства. Бактерии опускаются на морское дно в таком количестве, что они могут считаться ответственными за формирование месторождений железной руды. Как только бактерии опускаются на дно, они располагаются параллельно к имеющемуся геомагнитному полю и тем самым навсегда фиксируют его направление. Так, наночастицы стали свидетелями так называемого спрединга морского дна (Seafloor spreading) – подвижки земной коры на дне океанов. Отметим, что при купании люди могут наглотаться их даже в пресной воде, так как магнитотактические бактерии имеются повсюду.

Кадмию, цинку и меди уделяется особое внимание при изучении проблемы загрязнений, так как они широко распространены в мире и обладают токсичными свойствами. Кадмий и цинк (так же как свинец и ртуть) обнаружены в основном в сульфидных осадках. В результате атмосферных процессов эти элементы легко попадают в океаны.

Воздействие промышленных наноматериалов на окружающую среду происходит в результате:

- выпуска сточных вод после обработки (косметика, производство материалов);
- использования наноматериалов при обработке сточных вод;
- оздоровления почв;
- сельского хозяйства;
- старения полимеров;
- эмиссии наночастиц в процессе производства.

Попадающие в окружающую среду искусственные материалы, не производимые самой природой, очень трудно биологически разлагаются или усваиваются. Наночастицы и наноматериалы представляют собой особый беспрецедентный класс промышленных загрязнений. Их вред может быть связан с необычными свойствами веществ, из которых их производят, включая их мобильность и устойчивость в почве, воде, воздухе, бионакопление, непредсказуемое взаимодействие с химическими и биологическими материалами.

Стандартные образцы наноматериалов классифицируются в соответствии с их химическим составом. За основу принята классификация, используемая в международном реестре наночастиц и наноматериалов:

- металлические наночастицы (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Ni, Cu и др.);
- наночастицы оксидов металлов и неметаллов (SiO, Al O, TiO, SnO, ZnO, MoO, VO, PbO, Fe O, NiO и др.);
- полупроводниковые наночастицы (CdS, CdSe, PbS, PbTe, GaN, GaAs, InN и др.);
- углеродные наночастицы (фуллерены C, углеродные нанотрубки и некоторые другие);
- наночастицы органически модифицированных слоистых силикатов и алюмосиликатов (наноглины различного состава);
- наночастицы из органических разветвленных полимеров (дендримеры различного состава);
- квантовые точки.

Одним из сильнейших по действию и наиболее распространенным химическим загрязнением является загрязнение тяжелыми металлами. К тяжелым металлам относятся более 40 химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева, масса атомов которых составляет свыше 50 атомных единиц. Эта группа элементов активно участвует в биологических процессах, входя в состав многих ферментов. Понятие «тяжелые металлы» во многом совпадает с понятием «микроэлементы», поэтому свинец, цинк, кадмий, ртуть, молибден, хром, марганец, никель, олово, кобальт, титан, медь, ванадий являются тяжелыми металлами.

Источники поступления тяжелых металлов делятся на природные (выветривание горных пород и минералов, эрозийные процессы, вулканическая деятельность) и техногенные (добыча и переработка полезных ископаемых, сжигание топлива, движение транспорта, деятельность сельского хозяйства).

Часть техногенных выбросов, поступающих в природную среду в виде тонких аэрозолей, переносится на значительные расстояния и вызывает глобальное загрязнение. Другая часть поступает в бессточные водоемы, где тяжелые металлы накапливаются и становятся источником вторичного загрязнения, т.е. образования опасных загрязнений в ходе физико-химических процессов, идущих непосредственно в среде (например, образование из нетоксичных веществ ядовитого газа фосгена).

Тяжелые металлы накапливаются в почве, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции – выдувании почв. Период полужизни или удаления половины от начальной концентрации составляет продолжительное время: для цинка – от 70 до 510 лет, для кадмия – от 13 до 110 лет, для меди – от 310 до 1500 лет и для свинца – от 740 до 5900 лет.

В гумусовой части почвы происходит первичная трансформация попавших в нее соединений. Тяжелые металлы обладают высокой способностью к многообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Многие из них имеют переменную валентность и участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Тяжелые металлы и их соединения, как и другие химические соединения, способны перемещаться и перераспределяться в различных средах.

Миграция соединений тяжелых металлов происходит в значительной степени в виде органоминеральной составляющей. Часть органических соединений, с которыми связываются металлы, представлена продуктами микробиологической деятельности. Ртуть характеризуется способностью аккумулироваться в звеньях пищевой цепи. Микроорганизмы почвы могут давать устойчивые к ртути популяции, которые превращают металлическую ртуть в токсические для высших организмов вещества. Некоторые водоросли, грибы и бактерии способны аккумулировать ртуть в клетках.

Вследствие глобального загрязнения окружающей среды свинцом он стал вездесущим компонентом любой пищи и кормов. Растительные продукты в целом содержат больше свинца, чем животные.

Около 1 млн кг кадмия попадает в атмосферу ежегодно в результате деятельности заводов по его выплавке, что составляет около 45 % общего загрязнения этим элементом; 52 % загрязнений образуются в результате сжигания или переработки изделий, содержащих кадмий. Кадмий обладает относительно высокой летучестью, поэтому он легко проникает в атмосферу. Источники загрязнения атмосферы цинком те же, что и кадмием. Попадание кадмия в природные воды происходит в результате применения его в гальванических процессах. Наиболее серьезные источники загрязнения воды цинком – заводы по выплавке цинка и гальванические производства.

Потенциальным источником загрязнения кадмием являются удобрения. При этом кадмий внедряется в растения, употребляемые человеком в пищу, и в конце цепочки переходит в организм человека. Кадмий и цинк легко проникают в морскую воду и океан через сеть поверхностных и грунтовых вод. Кадмий и цинк накапливаются в определенных органах животных (особенно в печени и почках).

Мышьяк в природе присутствует в виде сульфатов. Его содержание в свинцово-цинковых концентратах около 1 %. Вследствие летучести он легко попадает в атмосферу. Самыми сильными источниками загрязнения этим металлом являются гербициды, фунгициды и инсектициды.

Группой западных ученых было проведено исследование риска для окружающей среды пяти основных типов наноматериалов, включая нанотрубки, квантовые точки для разных технологических операций, производства лекарств, очистки нефти. На основании полученных данных ученые сделали вывод, что создание наноматериалов представляет меньший риск, чем текущие индустриальные процессы.

Ученые также предполагают, что наночастицы, попадающие в почву, не причинят экосистеме никакого заметного вреда. Был проведен ряд опытов, в которых фуллерены помещали в различные виды почв и затем исследовали их поведение и влияние на микроорганизмы и минеральные вещества. Результаты наблюдений показали, что баланс веществ не был затронут.

Другой проблемой является исследование поведения наночастиц в воде. Необходимы комплексные исследования по поводу способности каждого из видов грунтов или искусственных фильтров задерживать те или иные наночастицы. Данным вопросом занимаются в настоящее время ученые из Технологического института Джорджии (Georgia Institute of Technology). Ими проводилась серия опытов, в ходе которых через колбы, заполненные песком, грунтом, микрогранулами стекла и иными материалами пропускалась вода, содержащая фуллерены. Выяснилось, что песок задерживает до 80 % наночастиц, однако ученые пришли к выводу, что на фильтрацию влияет состав воды. Наличие в воде гуминовой кислоты или поверхностно-активных веществ позволяет наночастицам свободно проходить через песок. Также исследования показали, что немодифицированный фуллерен, попадая в водные системы, может накапливаться в нервных тканях рыб и вызывать у них окислительные повреждения [2].

Исследователи из Великобритании Э. Вайлд и К. Джонс с помощью метода трехмерной автофлуоресцентной микроскопии (ТРЕМ-AF) смогли увидеть, как живые растущие корни взаимодействуют с углеродными нанотрубками. Ученые заглянули в глубину корня на 350 мкм, что составляет 3–5 слоев клеток. Оказалось, что нанотрубки буквально «прокалывают» клетки кор-

ня, что облегчает проникновение в них фенантрена, типичного атмосферного загрязняющего агента, продукта сгорания топлива. Эта работа стала весомым доказательством необходимости дальнейшего изучения поведения наноматериалов в окружающей среде.

Кадмиево-селеновые квантовые точки разлагаются в земле, высвобождая ионы токсичных компонентов в окружающую среду. В эксперименте [3] химики изучали биоаккумуляцию, биodeградацию и миграцию квантовых точек, «родителями» которых были кадмий и селен. Одни квантовые точки имели защитное покрытие из сульфида цинка, другие оставались «голыми». Оказалось, что через 15 дней пребывания в почве и защищенные и «голые» квантовые точки начинают «протекать» – высвобождать ионы кадмия и селена.

В эксперименте, имитирующем присутствие квантовых точек на поверхности земли, химики «пролили дождь» – оросили почвенный столб хлоридом кальция. Оказалось, что около 90 % «голых» и 70 % покрытых цинковой оболочкой квантовых точек остались в толще почвы.

Однако перемещение веществ зависит от состава почвы. Поэтому в следующем эксперименте химики добавили в почву хелатирующий агент – химическое соединение, которое образует комплексы с ионами металлов. EDTA, используемый в эксперименте в качестве такого агента, входит в состав мыла и моющих средств. «В нормальных условиях квантовые точки остаются в верхнем слое почвы и не проникают в грунтовые воды. Но если в почве присутствуют хелатирующие агенты, к которым относятся и EDTA, и органические кислоты растительного происхождения, то квантовые точки начинают быстро мигрировать, достигая больших глубин» [3].

В табл. 2 представлены возможные среды накопления разных типов наночастиц.

Таблица 2

Воздействие наночастиц на окружающую среду

Область применения	Тип наноматериала	Возможные пути воздействия					
		Воздух	Поверхностные воды	Грунтовые воды	Сточные воды	Почва	Отходы
Продукты косметики, средства личной гигиены	TiO ₂ , ZnO, фуллерен (C ₆₀), Fe ₂ O ₃ , Ag	–	+	–	+	–	–
Катализаторы, смазки и присадки к топливу	CeO ₂ , Pt, MoS ₃	+	+	–	+	–	–

Область применения	Тип наноматериала	Возможные пути воздействия					
		Воздух	Поверхностные воды	Грунтовые воды	Сточные воды	Почва	Отходы
Краски и покрытия	TiO ₂ , SiO ₂ , Ag, квантовые точки	+	+	–	+	–	–
Обработка воды и восстановление окружающей среды	Fe, Fe-Pd, полиуретан	–	+	+	+	+	–
Агрохимические препараты	SiO ₂ (пористый) в качестве носителя	+	+	–	–	+	–
Пищевая упаковка	Ag, наноглина, TiO ₂	–	–	–	–	+	+
Фармацевтические препараты	Нанопрепараты и наполнители	–	–	+	+	+	–

Рассмотрим результаты компьютерного моделирования транспорта трех наиболее распространенных видов наночастиц (Ag, TiO₂ и углеродные нанотрубки – УНТ), представленные в докладе швейцарских ученых Б. Новак и Н. Мюллер [1]. Наночастицы Ag и TiO₂ наиболее широко представлены в потребительских товарах: серебро обладает противомикробными, противогрибковыми и другими полезными свойствами, а оксид титана производится в больших количествах для использования в самоочищающихся, необрастающих, противомикробных покрытиях и красках, а также в косметических средствах как поглотитель УФ. В качестве третьего изучаемого материала были выбраны нанотрубки.

В модели использовались следующие исходные данные:

- оценка объемов мирового производства;
- концентрации наночастиц в различных продуктах;
- выход наночастиц из продуктов и параметры потоков в окружающую среду (от установок для сжигания отходов, мусорных свалок, и/или установок для очистки сточных вод) и между ее областями (воздух, почва, вода).

Рассмотрен весь цикл использования продуктов, содержащих наночастицы, – от производства до утилизации. Модель такого типа обычно применяется в определении воздействия химических продуктов.

Авторы сделали оценку риска для трех областей окружающей среды – воды (реки и озера), воздуха, почвы Швейцарии. Было рассмотрено два сценария – реалистичный, основанный на имеющейся информации, и предполагаемый,

основанный на оценках, предполагающих наличие более высоких концентраций. Результаты сравнивались с величинами, которые, по данным токсикологических исследований, не вызывают негативных эффектов (PNEC – predicted no-effect concentration). Риск выражался как отношение прогнозируемой концентрации в окружающей среде PEC (PEC – predicted environmental concentrations) к PNEC. Материалы, для которых это отношение меньше единицы, считаются безопасными. Для анализа использовались параметры, представленные в табл. 3.

Таблица 3

Моделирование транспорта наночастиц (НЧ)

Нано-частицы	Категория продукции	Содержание НЧ, %	Способ выделения	Выделение НЧ, %	Область выделения
Ag	Текстиль	10	Истирание при использовании	5	Воздух
			Истирание при стирке	5	Очистка сточных вод
			Утилизация	0,5	Сжигание мусора
			Переработка	2	
			Экспорт	85	Живая система
	Косметика	25	Разложение	95	Живая система
	Аэрозоли, чистящие средства	15	Утилизация	95	Живая система – очистка сточных вод
	Металлическая продукция	5	Использование	5	Сжигание мусора
			Утилизация	5	
			Истирание	47,5	Воздух, стоки
			Переработка	2,5	
	Пластмассы	10	Утилизация	45	Почва, сжигание мусора
			Разложение	5	
			Истирание	50	
	Краски	35	Утилизация	45	Очистка сточных вод, живая система, сжигание мусора, почва, сточные воды
			Разложение	5	
			Утечка	45	
TiO ₂	Пластмассы	2	Истирание	5	Воздух, сточные воды
			Утилизация	95	
	Косметика	60	Использование	95	Сжигание мусора
			Утилизация	5	
	Покрытия	2	Использование	95	Сточные воды, сжигание мусора
			Утилизация	5	
	Металлы	1	Истирание	5	Сточные воды, воздух
			Переработка	90	
			Утилизация	5	

Окончание табл. 3

Наночастицы	Категория продукции	Содержание НЧ, %	Способ выделения	Выделение НЧ, %	Область выделения
TiO ₂	Хранение / производство энергии	10/ 25	Утилизация	25	Сжигание мусора, сточные воды
			Переработка	75	
	Краски	25	Утечка	50	Сточные воды, сжигание мусора
			Утилизация	50	
УНТ	Пластмассы, Спортивное оборудование	50	Истирание	5	Воздух, сжигание мусора
			Утилизация	95	
	Электроника, батареи	50	Переработка	40	Живая система, сжигание мусора
			Утилизация	10	
			Экспорт	50	

Показано, что величины PEC для УНТ являются самыми низкими (хотя при модернизации производства ситуация может измениться). Содержание в воздухе всех трех типов наночастиц мало. Наночастицы серебра и оксида титана в основном находятся в воде и почве, при этом содержание наночастиц Ag в 20–200 раз ниже, чем TiO₂. УНТ в воду практически не попадают.

Результаты моделирования показывают, что в настоящее время УНТ не представляют риска для окружающей среды. Основная часть продуктов, содержащих нанотрубки, или идет в повторный цикл, или попадает в установки для сжигания мусора, где УНТ в присутствии кислорода сгорают практически полностью (при температуре примерно 850 °C). А вот отношение PEC/PNEC для наночастиц TiO₂ в воде приближается к единице или даже больше нее, что указывает на наличие значимого риска.

В 2008 г. были представлены результаты исследований, проведенных учеными Швейцарского государственного института технологии города Цюриха. В связи с увеличением использования наночастиц серебра в товарах ежедневного применения, особенно в пластике и текстильной продукции, оценивалось попадание и распределение их в окружающей среде. На рис. 2 показано попадание рассматриваемого вещества в окружающую среду на различных этапах его использования.

В данных исследованиях акцент был сделан на воздействие на водную систему, так как большая часть наночастиц серебра попадает именно в воду. Поскольку 11 % от общего количества частиц попадает в р. Рейн, то в исследованиях также осуществлялось моделирование процессов распределения рассматриваемого вещества в водной системе р. Рейн, которая является ис-

точником воды более чем для 45 европейских городов с населением более 10 000 человек. Концентрация наночастиц серебра в воде, поступающей на очистные сооружения, составляет 9 мкг/л, с учетом того, что:

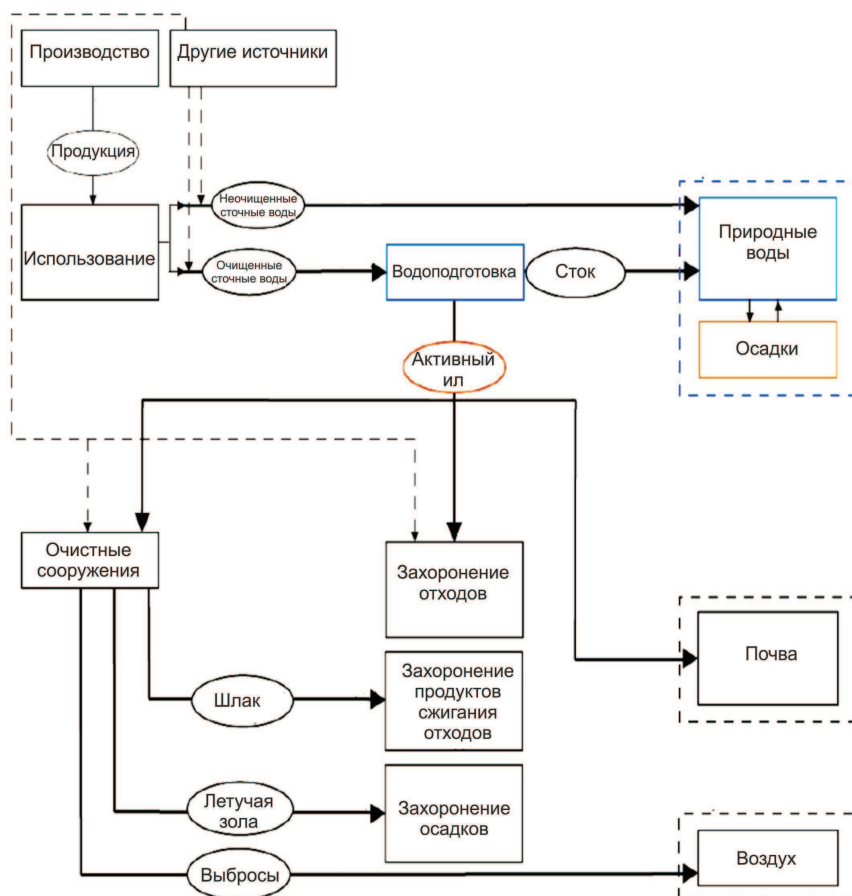


Рис. 2. Попадание наносеребра в окружающую среду

- в систему водоподготовки ежегодно поступает 270 т серебра;
- 70 м³ сточных вод с одного человека накапливается за год;
- 85 % населения Европы служат источником поступления сточных вод на очистные сооружения;
- активный ил содержит 24 мг серебра на 1 кг массы;
- эффективность удаления серебра составляет 94 %;
- концентрация соответствует 255 т серебра в год;
- 145 т серебра в год попадает в почву.

Для распределения концентраций наночастиц серебра в водной системе Рейна использовалась следующая модель, в которой выделены отдельно

движущиеся водные массы (B1), застойная вода (B2), осадок и постоянные отложения (рис. 3).

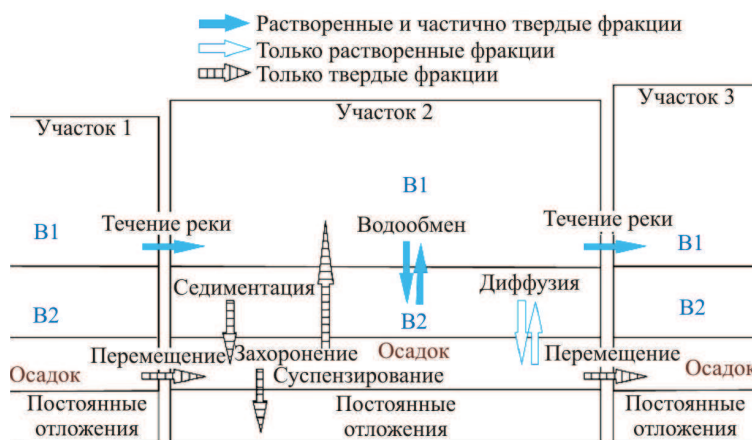


Рис. 3. Модель распределения концентраций наночастиц серебра в р. Рейн

При оценке изменения концентрации наночастиц серебра вдоль течения реки для трех возможных вариантов содержания вещества в одной среде (максимального, среднего и минимального) с учетом рассмотренной модели было выявлено ее увеличение, что представлено на рис. 4 [1].

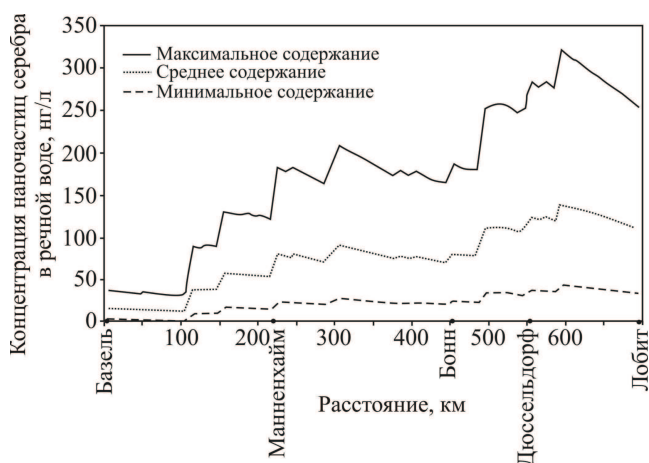


Рис. 4. Изменение концентрации наносеребра в речной воде по течению

В зависимости от исходного содержания наночастиц серебра в воде его концентрация от Базеля до Лобита, т.е. на расстоянии 700 км, увеличивается в 3–5 раз, что связано с процессами водообмена, суспензирования, диффузии

и перемещения осадка. Было определено пороговое значение содержания наночастиц серебра в воде на очистных сооружениях и в поверхностных водах: 185 мкг/л и 2 нг/л соответственно. Отношение концентрации наночастиц серебра к пороговому значению на очистных сооружениях составляет 9 мкг/л к 185 мкг/л, т.е. 0,05, что показывает отсутствие риска для микроорганизмов на данных сооружениях.

Исходя из описанных исследований можно сделать вывод, что необходима своевременная оценка значимости и опасности нанотехнологий, чтобы поддержать положительный эффект от их внедрения.

Список литературы

1. Воздействие наноматериалов на окружающую среду [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.nanonewsnet>.
2. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2008. – 387 с.
3. Квантовые точки отравляют цветочки и почки [Электронный ресурс]. – URL: http://www.infox.ru/science/lab/2011/07/19/Tochki_otravlyayut_c.phtml.

Получено 27.04.2012