

15-Дәріс

Нанодисперсті күйдегі заттардың уыттылығы. Экологиялық аспектілері.

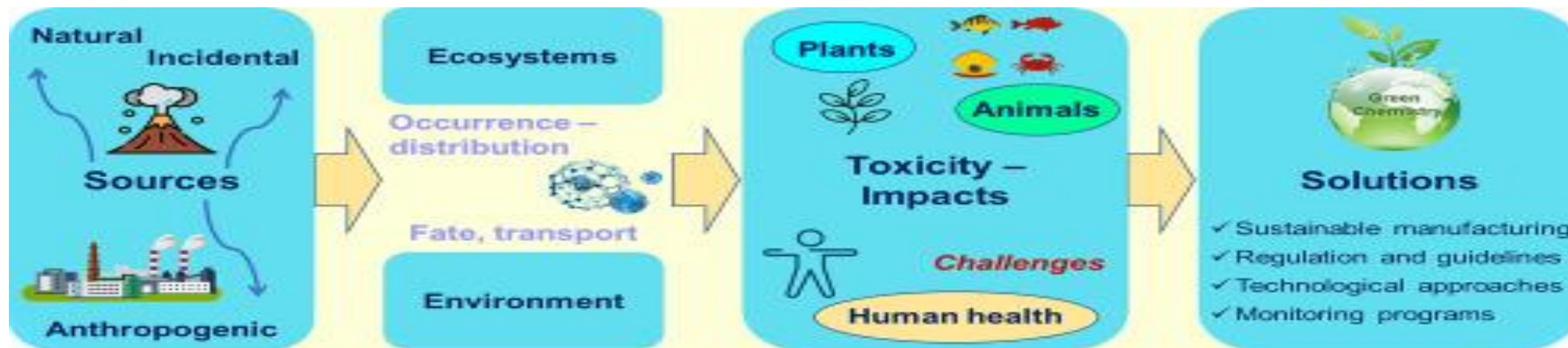
НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

7M07103 - МАТЕРИАЛТАНУ ЖӘНЕ ЖАҢА МАТЕРИАЛДАР ТЕХНОЛОГИЯСЫ

5 (2/0/1/2) КРЕДИТ

СЕМЕСТР: 1, КҮЗ, 2025- 2026 ОҚУ ЖЫЛЫ

ДӘРІСКЕР – КЕРИМКУЛОВА АЛМАГУЛЬ РЫСКУЛОВНА



15-Дәріс

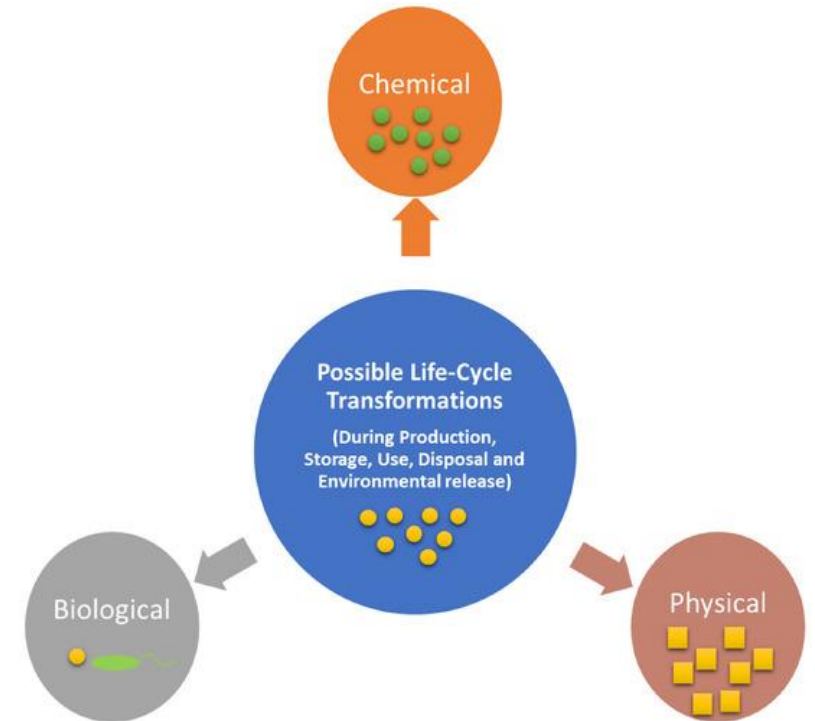
Нанодисперсті күйдегі заттардың уыттылығы. Экологиялық аспектілері.

Нанобөлшектерді коммерциялық және өнеркәсіптік секторларда қолданудың кеңеюі олардың айқын артықшылықтары қолданумен байланысты шығындардан, қоршаған ортаға әсерінен және ықтимал белгісіз қауіптерден басым түсе ме деген күрделі алаңдаушылық туғызады. Бұл нанобөлшектер құбыр, өзекше, сым немесе сфера тәрізді әртүрлі құрылымға ие болуы мүмкін. Сондықтан, нанобөлшектердің әртүрлі биотикалық жүйелерге, соның ішінде адам денсаулығына, өсімдіктерге, жануарларға және микроорганизмдерге токсикалық әсері маңызды зерттеу саласына айналды.

Химиялық, физикалық және биологиялық өзгерістер

Трансформацияға шолу

Қоршаған ортаға шығарылғаннан кейін, ENM олардың химиялық, физикалық және биологиялық қасиеттеріне әсер ететін әртүрлі өзгерістерге ұшырауы мүмкін (1-сурет). 1-кесте түрлендірудің нәтижесін анықтайтын факторларды және түрлендіруді ең көп басқаратын сипатты немесе айнымалыны бөліп көрсетеді. Сонымен қатар, 2-кестеде су орталарында жиі қолданылатын ENM, атап айтқанда TiO_2 , CuO , CeO_2 , Ag , ZnO және графен үшін белгіленген түрлендірулердің мысалдары келтірілген. 3-кестеде зерттелген нақты мысалдардың бақылаулары келтірілген. ENM өткізетін барлық түрлендірулер олардың қатты күйдегі қасиеттерін өзгерту мүмкіндігіне ие. Бұл, өз кезегінде, қоршаған орта мен токсикологиялық мінез-құлыққа айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Олардың әлеуетті түрлендіру жолдары мен өзгерістерін толық түсіну арқылы ғана біз осы ENM әсерінің көлемін болжай аламыз.



Кесте 1. Түрлендіру нәтижесін анықтайтын факторлар және түрлендіруді қозғаушы нақты қасиет.

Трансформациялардың нәтижесін анықтайтын факторлар	Қасиеттерге немесе айнымалыларға әсер ету
ENM морфологиясы	Өлшемі, пішіні, қол жетімді бетінің ауданы
ENM химиясы	Реактивтілік потенциалы, мүмкін болатын реакциялар (мысалы, тотығу), беттік заряд, агрегаттық күй
Қоршаған орта	pH, температура, органикалық материал

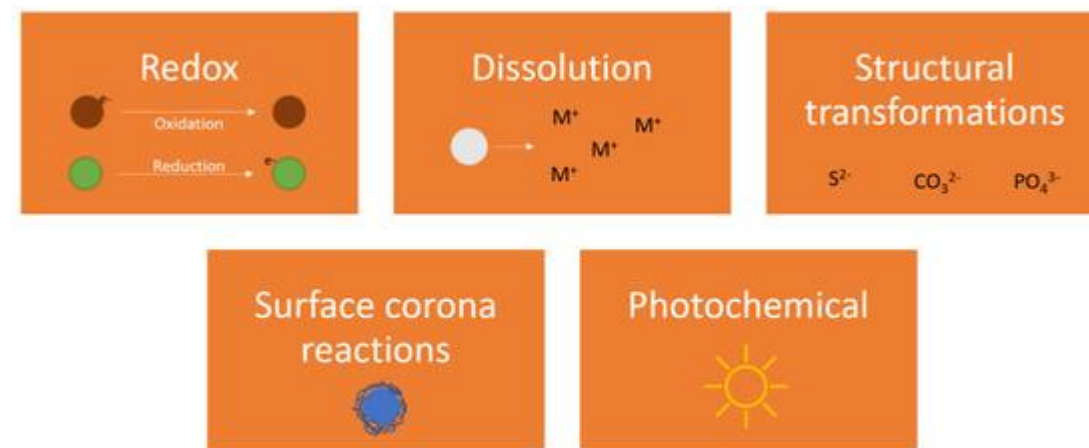
Жарияланған трансформациялық зерттеулердің нақты мысалдары.

Кесте 3. Осы шолуда талқыланған жарияланған трансформациялық зерттеулердің нақты мысалдары.

Тотығу-тотықсыздану		
Нanomатериал	Бақылаулар	Анықтамалар
Церий диоксиді	Валенттік күй жоғары температура әсерінен өзгереді	[2]
	Тотығу-тотықсыздану өзгерістері әсер ету ортасына байланысты	[87 , 88]
Элементтік күміс (Ag ⁰)	Уытты Ag ⁺ иондарының бөлінуін жеңілдететін ерітуден өтеді. pH төмендеген сайын айтарлықтай күшейеді	[10]
	Хлорид және сульфид сияқты жүйелік айнымалылар концентрациясының жоғарылауы трансформация жылдамдығына пропорционалды әсер етеді	[60]
	Органикалық лигандар, соның ішінде NOM тотығу-тотықсыздану процестерін баяулатуы мүмкін.	
Цинк оксиді	Тотығу-тотықсыздану өзгерістері әсер ету ортасына байланысты	[87 , 88]
Кадмий сульфиді	Табиғи органикалық заттардан макромолекулалар мен органикалық лигандтардың болуы әсер ететін тотығу-тотықсыздану өзгерістері	[87 , 89]
Еріту		
Нanomатериал	Бақылаулар	Анықтамалар
Цитратпен тұрақтандырылған күміс	Еріту уыттылыққа әсер етті	[90]
Күміс	Еріту жылдамдығы жоғары иондық күшті және төмен pH кезінде жоғарылады	[44]
Мыс оксиді	Ерітуге су сипаттамалары әсер етеді - табиғи тоған суына қарағанда деионизацияланғанда жақсы ериді; дегенмен, тоған суында еріту жылдамдығы ионсыздандырылған сумен салыстырғанда жылдамырақ болды	[43]
Цинк оксиді	Оксиялық жағдайда ZnO NP бірнеше сағат ішінде ереді. Керісінше, аноксиктік жағдайда ZnO NP еріту әлдеқайда баяу болды.	[29]
Сульфидтану		
Нanomатериал	Бақылаулар	Анықтамалар
	Жартылай сульфидтелген Ag ENMs 48 және 120 сағат аралығында тез Ag ENM-ға қарағанда аз уақыт Ag ⁺ иондарын бөледі	[71]

Химиялық түрлендірулер

Химиялық түрлендіру – бұл қосылыстың құрылымы, валенттілігі немесе құрамы басқа біреуге айналуы. Әртүрлі ішкі және сыртқы факторлардың әсерінен болуы мүмкін көптеген химиялық өзгерістер бар. Бұл бүкіл ENM өзгертуді қамтуы мүмкін; егер бар болса, беттік функцияландырудың өзгеруі; немесе ENM өзегінің жоғарғы қабаты ғана модификацияланған кезде беттік реакциялар арқылы өзек-қабық материалының түзілуі. Химиялық өзгерістер бөлшектердің әрекетіне әсер етеді. Су ортасындағы басым химиялық реакциялар тотығу-тотықсыздану (тотықсыздану/тотығу) реакцияларымен, ерітумен, тұндырумен және комплекстенумен басқарылады, не ENM бөліктерін/бүтін ауыстыруы ретінде немесе оның бетінде, соңғысы қоршаған орта органикалық тәжін құрайды (2-сурет).



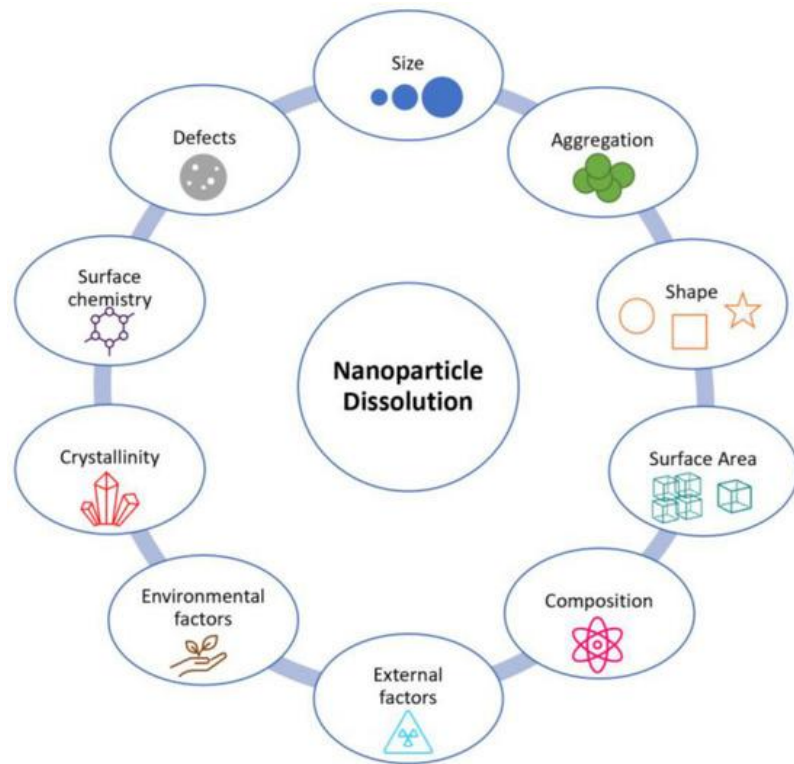
Сурет 2. Су орталарындағы ENM-дің басым химиялық өзгерістері.

Тотығу-тотықсыздану

Тотықсыздану-тотықсыздану (тотықсыздану) реакциялары ENM химиялық трансформациялары үшін өте маңызды. Бұл реакциялар (1)–(3) теңдеулерде көрсетілгендей екі түрлі химиялық бөліктер арасындағы электронның тасымалдануының нәтижесінде пайда болады, нәтижесінде сол нақты ортада бұрынғы аналогтарына қарағанда көбірек немесе азырақ реактивті болуы мүмкін жаңа бөліктер пайда болады. ENM-мен тотығу-тотықсыздану реакциялары еріген оттегінің (O_2) немесе тотықсыздандырғыштардың (мысалы, органикалық заттардың) болуымен реттеледі, бірақ сонымен бірге өлшем, беттік заряд, құрам және реактивтілік сияқты ENM-дің жеке физикалық-химиялық қасиеттеріне тәуелді (3-сурет).



Сурет 3. ENM тотығу-тотықсыздануына әсер ету мүмкіндігі бар қасиеттер ерітуді жеңілдетеді.



Ерітілген түрлер сияқты тотығу-тотықсыздану реакциясы өнімдерінің ыдырауы мен шығарылуын түсіну негізгі материалдың қатты күйдегі түрленуін түсіндіруге көмектеседі, сондай-ақ уыттылық туралы құнды деректер береді. Мысалы, тотықтырғыш су орталарында күмістің (Ag^0) ENM улы Ag^+ иондарының бөлінуін жеңілдететін еруден өтуі ықтимал. Мұндай реакциялар биоцидтік қасиеттері үшін тоқыма өнеркәсібінде қолданылады. Элементтік күмістің еруі электронның шығарылуымен бірге жүреді, ол зақымдайтын реактивті оттегі түрлерін (ROS) өндіруді жеңілдетеді. Бұл тазартқыштар мен жуғыш заттар сияқты коммерциялық өнімдерде немесе бактерияға қарсы шұлықтар сияқты биотекстильдерде пайдалы болуы мүмкін

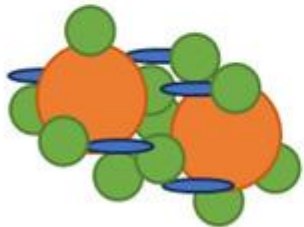
Физикалық түрлендірулер



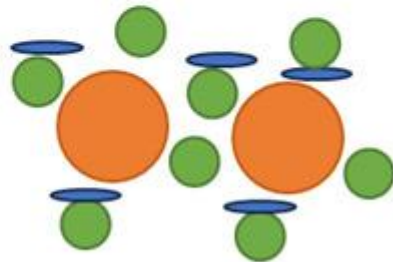
Homoaggregation



Homoagglomeration



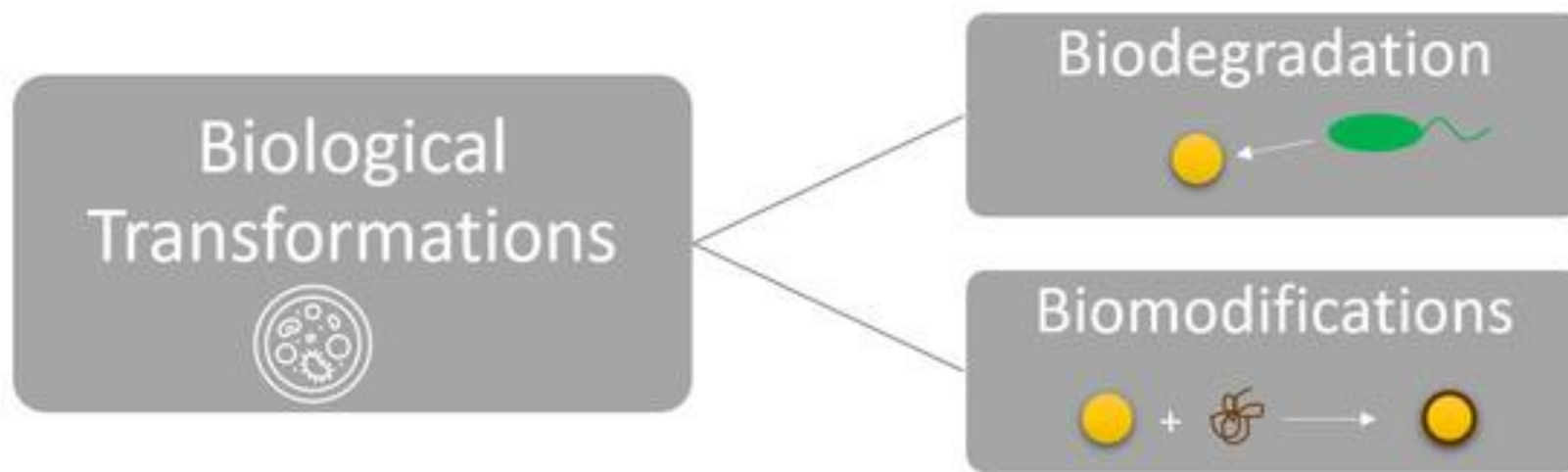
Heteroaggregation



Heteroagglomeration

Бір типті наноматериал (гомо-) және әртүрлі наноматериалдар (гетеро-) арасындағы агломераттарға қарағанда тығыз байланысқан бөлшектерден тұратын агрегаттарды көрсететін агрегатталған және агломерацияланған бөлшектер арасындағы салыстыру.

Биологиялық трансформациялар



Биологиялық трансформациялар екі кең категорияға бөлінеді: биodeградация және биомодификация (6-сурет). Биodeградация микроорганизмдер графен оксиді сияқты материалдардың ыдырауын немесе ыдырауын тудырған кезде орын алады. Керісінше, биомодификациялар организмдердің сіңіруімен немесе тірі затпен өзара әрекеттесуінің жанама салдары ретінде жеңілдетілген биологиялық делдалдық процестер.

Қорытындылар

- ENM өндірісі/пайдаланудың өсуі су мен жер үсті экожүйелерінің ластану қаупін арттырады.
- Қоршаған ортаға түскен соң ENM биотикалық-абиотикалық әсерлерден **түрленеді**: құрамы, пішіні, жабындысы, агрегациясы өзгереді → бұл олардың **тағдырына, таралуына, уыттылығына** тікелей ықпал етеді.
- Зерттеулер көбіне табиғи ортаға қарағанда жоғары концентрацияларда жүргізілгенімен, олар ENM-нің реттеу мен басқаруда маңызды **потенциалды тәуекелін** көрсетеді.
- **Жасыл айналым экономикасы** бағыттары ENM деңгейін азайтуға көмектеседі; сондықтан ENM-ді **қалпына келтіру және қайта пайдалану** технологияларын дамыту өзекті.
- Қарастырылған түрленулер: химиялық (тотығу-тотықсыздану, ерігіштік, фотохимия), физикалық (агрегация), биологиялық (биодеградация, биомодификация; әсіресе көміртекті НӨ мен SeO_2 үшін).
- ENM-ді анықтау/сандықтау әдістерінің **шектеулері** бар (анықтау шектері, реттеуші жіктеуге әсері).
- Басты қажеттілік: ENM-нің **өмірлік циклі бойындағы** трансформацияларды терең түсіну → ғана мінез-құлқын/уыттылығын дұрыс модельдеп, **болжай** аламыз және **қауіпсіз жобалау (Safe-by-Design)** мен реттеуші шешімдерді негіздейміз.

Әдебиеттер

1. Вальсами-Джонс, Э.; Линч, I. Наноматериалдар қаншалықты қауіпсіз? Ғылым 2015 , 350 , 388–389. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
2. Бриффа, SM; Линч, И.; Trouillet, V.; Брунс, М.; Хапиук, Д.; Вальсами-Джонс, Е. Жасалған наноматериалдардың термиялық түрлендірулері қартаю үшін ұсынылған прокси ретінде. Қоршаған орта. Ғылым. Nano 2018 , 5 , 1618–1627. [Google Scholar] [CrossRef]
3. Сенгупта, А.; Саркар, СК Наноға кіріспе: наноғылым және нанотехнология негіздері ; Springer: Берлин/Гейдельберг, Германия, 2015. [Google Scholar]
4. Готшалк, Ф.; Сондерер, Т.; Scholz, RW; Nowack, В. Әртүрлі аймақтар үшін инженерлік наноматериалдардың (TiO₂ , ZnO, Ag, CNT, фуллерендер) қоршаған ортадағы концентрациясын модельдеді. Қоршаған орта. Ғылым. Техн. 2009 , 43 , 9216–9222. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
5. Лоури, GV; Григорий, КБ; Апте, SC; Қорғасын, JR Наноматериалдардың қоршаған ортадағы трансформациялары. Қоршаған орта. Ғылым. Техн. 2012 , 46 , 6893–6899. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
6. Митрано, ДМ; Мотелье, С.; Клавагуера, С.; Nowack, В. Наноматериалдың қартаюына және нано-жақсартылған өнімдердің өмірлік циклі арқылы трансформацияларға шолу. Қоршаған орта. Int. 2015 , 77 , 132–147. [Google Scholar] [CrossRef]
7. Мирницки, М.; Хофман, Т.; Эйзенбергер, И.; фон дер Каммер, Ф.; Praetorius, А. Нормативтік анықтамаларға сәйкес наноматериалдарды жіктеудегі құқықтық және практикалық қиындықтар. Нат. Нанотехнология. 2019 , 14 , 208–216. [Google Scholar] [CrossRef]
8. Келлер, А.А.; МакФерран, С.; Лазарева, А.; Suh, S. Инженерлік наноматериалдардың ғаламдық өмірлік циклінің шығарылымдары. J. Nanoparticle Res. 2013 , 15 , 1692. [Google Scholar] [CrossRef]
9. Мейнард, AD; Айткен, РДЖ; Буц, Т.; Колвин, В.; Дональдсон, К.; Обердорстер, Г.; Филберт, МА; Райан Дж.; Ситон, А.; Стоун, В.; т.б. Нанотехнологияларды қауіпсіз өңдеу. Табиғат 2006 , 444 , 267–269. [Google Scholar] [CrossRef]
10. Хартман, NIB; Скжолдинг, LM; Хансен, СФ; Баун, А.; Кжолхольт, Дж.; Gottschalk, F. Наноматериалдардың экологиялық тағдыры және мінез-құлқы: маңызды трансформация процестері туралы жаңа білім. 2014. Интернетте қол жетімді: <https://www.semanticscholar.org/paper/Environmental-fate-and-behaviour-of-nanomaterials%3A-Hartmann-Skjolding/e1b467500475ab1255f9ee821d372dba20235> (наурызда)