

2. Бойко В.И. и др. Физический расчет ядерного реактора на тепловых нейтронах – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.

Болатова Жанар (Казахстан),
Папина Юлия Владимировна* (Россия)

Томский политехнический университет г. Томск

*Центральный национальный университет (г. Таюань, Тайвань)

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,
к.т.н., доцент отделения материаловедения ИШНПТ НИ ТПУ;
ведущий эксперт кафедры функциональных наносистем
и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС»

КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ПРИ АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ

Введение

Увеличение ежегодных объемов производства наночастиц ZnO обусловлено широким применением в пластмассах, керамике, в смазочных материалах, красках, покрытиях, а также при изготовлении средств личной гигиены и косметики [1]. Исследования показывают, что в процессе производства товаров и их утилизации наночастицы в «свободном состоянии» могут попадать в окружающую среду и потенциально накапливаться в пищевой цепи [2] и, в конечном итоге, в организмах более высокого уровня [3].

При попадании в окружающую среду наночастицы вступают во взаимодействие со своим окружением, что влияет на химию поверхности, заряд частиц и приводит к агломерации [4, 5], это сильно влияет на их токсичность [6, 7]. Поэтому важно понимать экологическую судьбу наночастиц и их потенциальное влияние на экосистему.

Аминокислоты являются неотъемлемыми составляющими белков, являются компонентами биологических жидкостей, лекарственных и косметических средств, а также в свободном виде могут присутствовать в почве [8, 9]. В литературе показано, что адсорбция аминокислот на поверхности наночастиц может существенно менять поведение частиц, усиливая или ослабевая агломерацию в водных средах [10]. Поэтому изучение их влияния на физико–химические свойства наночастиц является важной задачей понимания особенностей взаимодействия наночастиц с биоокружением, что позволяет прогнозировать токсичность

наноматериалов для дальнейшего применения. Таким образом целью работы являлось показать влияние природы аминокислоты на агрегацию наночастиц в водной среде.

Экспериментальная часть

В работе исследовали плазмохимический нанопорошок ZnO производства Plasmotherm (Россия). Средний размер частиц и агрегатов определяли с помощью обработки изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH (СЭМ, Tescan, Чехия).

Суспензии наночастиц ZnO готовили на основе дистиллированной воды (дистиллятор $\text{pH} = 6,11 \pm 0,2$, проводимость $0,2 \text{ мкС}$, дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik GmbH) с добавлением четырех аминокислот: глутаминовая кислота (Glu, $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$, кислая полярная аминокислота), цистеин (Cys, $\text{HOOC--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{--SH}$, нейтральная, полярная аминокислота), глицин (Gly, $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$, нейтральная неполярная аминокислота) и лизин (Lys, $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, основная полярная аминокислота). Растворы аминокислот для дальнейшего применения доводили $\text{pH} = 6,5$ «pH-150МИ» (pH-метр ООО «Измерительная техника», Россия). К навеске наночастиц (весы AGN200, Польша, $\pm 0,0001 \text{ г}$) добавляли $0,5 \text{ М}$ водный раствор аминокислоты. Концентрация наночастиц составила 1000 мг/л . pH суспензий повторно доводили до $6,5$ после чего обрабатывали в ультразвуковой ванне (Super RK 106, Sonorex, Германия, 480 Вт) в течении 1 часа . Затем отбирали аликвоту (15 мл) суспензии и исследовали двумя способами.

Часть аликвоты после двукратного разбавления исследовали методом динамического рассеяния света (Zetasizer Nano, Malvern, США, He-Ne лазер, 4 мВт , 633 нм , U-образная капиллярная кювета) для определения количественного распределения частиц по размерам, из которого рассчитывали средний размер частиц/агрегатов ($d_{\text{ср}}$, нм), и заряда частиц (ζ -потенциал, мВ).

Вторую часть аликвоты центрифугировали в течение 60 минут при скорости 6000 об/мин (HETTICH EBA 20, Германия). Для отделенного от твердой фазы супернатанта снимали ИК-спектр с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 380 при длине волны $4000\text{...}400 \text{ см}^{-1}$. Для определения эффективности адсорбции (Ads, %) сравнивали интенсивность пика колебаний $(\omega(\text{CH}_2)/\delta(\text{CH}))$ группы с интенсивностью этого же пика в $0,5 \text{ М}$ растворе аминокислоты: для глутаминовой кислоты и лизина – $1349,99 \text{ см}^{-1}$, для цистеина и глицина – $1332,64 \text{ см}^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), исследуемый порошок представляет собой совокупность преимущественно призматических частиц вытянутой формы (рис. 1, а) со средним размером $150 \pm 46,83$ нм и средним размером агрегатов 686 ± 26 (рис. 1, б).

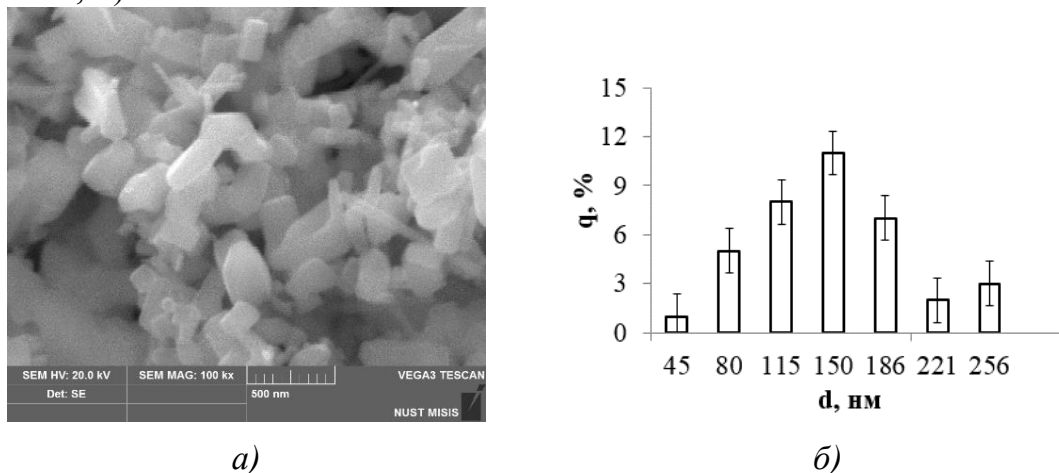


Рис. 1. СЭМ изображение и распределение частиц по размерам для наночастиц ZnO

Согласно полученным данным, средний размер агрегатов наночастиц ZnO в воде составляет 496 ± 201 нм (рис 2, а), а их заряд не превышает 6 мВ (рис. 2, б). При добавлении аминокислот размер уменьшается на 30-70 %. На примере глицина, глутаминовой кислоты и лизина показано, что агрегативная устойчивость наночастиц ZnO увеличивается в ряду следующих аминокислот «основная...нейтральная...кислая». Так, средний размер агрегатов в ряду аминокислот Glu...Gly...Lys составляет 139...144...253 нм. Однако, в растворе цистеина, нейтральной кислоты с отрицательно-заряженной боковой цепью, размер составляет 343 нм (рис. 2, а).

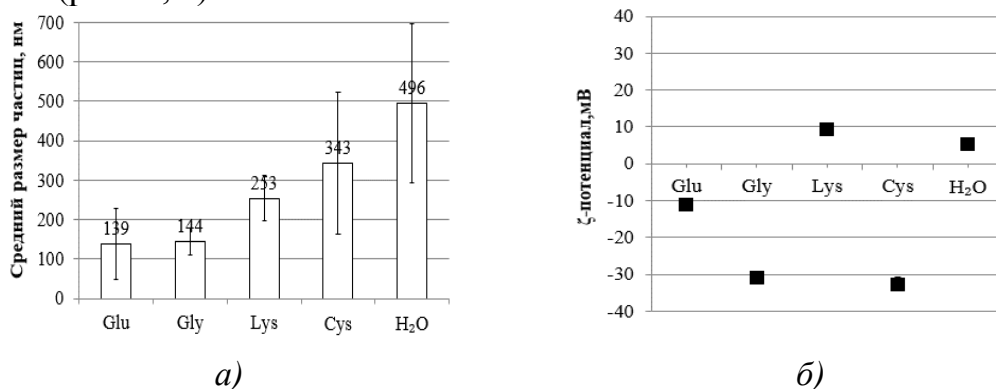


Рис. 2. Средний размер частиц (а) и ξ-потенциал (б) частиц ZnO в водных растворах аминокислот

В то же время с добавлением нейтральных аминокислот (Gly, Cys) образуются суспензии электрокинетически устойчивы (заряд -31 и -32 мВ), напротив, суспензии на основе кислотных (Glu) и основных (Lys) аминокислот электрокинетически нестабильны (заряд -11 и +9 мВ) (рис. 2, б).

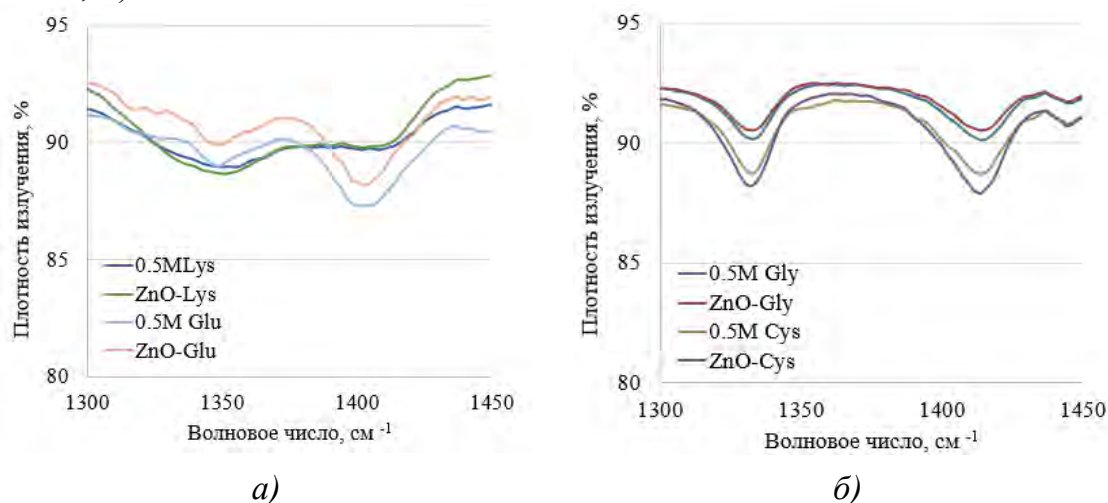


Рис. 3. ИК-спектры для а) глутаминовой кислоты и лизина и б) глицина и цистеина

Анализ данных ИК-спектроскопии показал, что при выбранных условиях пик, характеризующий концентрацию аминокислоты, уменьшался только в растворах глутаминовой кислоты (рис. 3, а) и глицина (рис. 3, б). Так, адсорбция в Gly и Glu составила, соответственно, 33 и 22 %. В растворах цистеина и лизина интенсивность пика не изменялась. Поэтому можно предположить, что адсорбция не протекала. Но эксперимент требует повторения при других условиях.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что в воде с физиологичным рН наночастицы ZnO со средним размером частиц 150 ± 76 нм образуют суспензии с размером агрегатов 469 нм и низкой электрокинетической устойчивостью (+6 мВ). Добавление низкомолекулярных алифатических аминокислот снижает агломерацию частиц по сравнению с водой на 31...72 %. При этом в растворах глутаминовой кислоты и глицина агрегационная устойчивость наночастиц протекает адсорбция и размер агрегатов снижается на 72 % по сравнению с водой, в то время как в растворах лизина и цистеина, не адсорбированных на поверхности частиц при заданных условиях, размер уменьшается на 49...31 %. Показано, что максимальная коллоидная устойчивость достигается в растворах

нейтральных кислот (до -32 мВ) по сравнению с кислыми и основными (+9 и -11 мВ).

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moezzi A., McDonagh A.M., Cortie M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications // *Chemical Engineering Journal*. –2012. – V.185–186 – P.1–22.
2. Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N.B, Filser J., Miao A.J., Quigg A., Santschi P.H., Sigg L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi // *Ecotoxicology*. – 2008. –V.17. – P. 372–386.
3. Teng C., Jia J., Wang Z., Sharma V.K., Yan B. Size-dependent maternal–fetal transfer and fetal developmental toxicity of ZnO nanoparticles after oral exposures in pregnant mice // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2019. – V.182. – P.1–9.
4. Molina R., Al Salama Y., Jurkschat K., Dobson P.J., Thompson I.P. Potential environmental influence of amino acids on the behavior of ZnO nanoparticles // *Chemosphere*. –2011. – V.83. – P.545–551
5. Costa D., Savio L., and Pradier C–M. Adsorption of amino acids and peptides on metal and oxide surfaces in water environment: a synthetic and prospective review// *Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V.120. – P.7039–7052
6. Liu H., Wang X., Wu Y., Hou J., Zhang S., Zhou N., Wang X. Toxicity responses of different organs of zebrafish (*Danio rerio*) to silver nanoparticles with different particle sizes and surface coatings // *Environmental Pollution*. – 2019. – P.414–422.
7. Handy R.D., Owen R., Valsami-Jones E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs // *Ecotoxicology*. – 2008. – V.17. – P.315–325.
8. Vranova V., Rejsek K., Skene K.R., Formanek P. Non–protein amino acids: plant, soil and ecosystem interactions // *Plant and Soil*. – 2011. – V.342. – P.31–48.
9. Bremner J.M. Amino acids in soil // *Nature*. – 1950. – V.165. – P.367.
10. Ustunol I.B., Gonzalez–Pech N. I., Grassian V.H. pH–dependent adsorption of α –amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO₂ nanoparticle surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – V.554. – P.362–375.