

УДК 615.9

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОРАЖЕНИЯХ ВЫСОКОТОКСИЧНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.В. Земляной¹, С.Б. Оникиенко²,
А.С. Радилон¹, Г.А. Баранов³, В.В. Хухарев³,
С.А. Дулов¹, М.Б. Варлашова¹, Н.В. Ерунова¹

¹ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Российская Федерация;

²ФГБВОУВПО «Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова» Минобороны РФ, 194044, г. Санкт-Петербург Российская Федерация;

³АО «НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова», 196641, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Использование каталитических свойств реактивных углеродсодержащих наноматериалов, их композитных соединений с кварцем, оксидами металлов и кремния для нейтрализации и деструктивной сорбции высокотоксичных химических соединений может быть положено в основу создания новых средств защиты от поражений высокотоксичными химическими соединениями. Первые работы по исследованию влияния излучения мощного CO₂-лазера ($\lambda=10 \mu$) на строение и свойства шунгита проводились в АО «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова». Поверхность обработанного лазерным излучением шунгита почти в 2 раза превышает поверхность природного шунгита, увеличивает его каталитическую активность. Элементный состав шунгитового материала не претерпевает значительных изменений после проведения лазерной обработки. Лазерная обработка шунгита повышает его способность очищать загрязненную воду от радикальных и ион-радикальных частиц, нейтрализуют токсические вещества в воде и воздухе. Активированные наночастицы шунгитового углерода обладают биоцидным действием, снижают гибель животных, увеличивают продолжительность жизни животных при накожной аппликации иприта.

Ключевые слова: лазер, шунгит, иприт.

Введение. Использование наноматериалов в фармакологии и токсикологии может существенно повысить целевой эффект лекарственных средств (ЛС) или токсических соединений, а также вызвать парадоксальные эффекты, которые могут кардинально изменить клиническую картину, течение и исход заболеваний и интоксикаций. Каталитические свойства реактивных углеродсодержащих наноматериалов, их композитных соединений с кварцем, оксидами ме-

таллов и кремния для нейтрализации и деструктивной сорбции высокотоксичных химических соединений могут быть использованы для создания новых средств защиты от поражений высокотоксичными химическими соединениями.

С этих позиций представляет интерес использование шунгита – природного углеродсодержащего минерала, в котором содержится до 20 % альфа-кварца, а также оксиды металлов, которые являются компонентами композитных реак-

Земляной Александр Васильевич (Zemlyanov Alexander Vasilevich), кандидат медицинских наук, зав. лабораторией № 61 ФГУП «НИИ ГПЭЧ» ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Российская Федерация, al-zem@yandex.ru;

Оникиенко Сергей Борисович (Onikienko Sergey Borisovich), кандидат медицинских наук, профессор кафедры военно-полевой терапии ФГБВОУ ВПО «ВМА им. С.М. Кирова» Минобороны РФ, 194044, Санкт-Петербург, Российская Федерация, onikisb@yandex.ru;

Радилон Андрей Станиславович (Radilov Andrei Stanislavovich), доктор медицинских наук, профессор, зам. директора по науке ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» (НИИ ГПЭЧ) ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Российская Федерация, grech@fmba@mail.ru;

Баранов Геннадий Алексеевич (Baranov Gennadiy Alexeyevich), доктор физико-математических наук, начальник центра АО «НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова» Минобороны РФ, 194044, Санкт-Петербург, Российская Федерация, gabaranov@gmail.ru;

Хухарев Владимир Валентинович (Khukharev Vladimir Valentinovich), кандидат физико-математических наук, ст. научный сотрудник АО «НИИ электрофизической аппаратуры им. Д.В. Ефремова» Минобороны РФ, 194044, Санкт-Петербург, Российская Федерация, vkhukharev@gmail.ru;

Дулов Сергей Анатольевич (Dulov Sergey Anatolyevich), заместитель зав. отделом токсикологии и гигиенического нормирования ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» (НИИ ГПЭЧ) ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Российская Федерация, sergey_dulov@mail.ru;

Варлашова Марина Борисовна (Varlashova Marina Borisovna), кандидат медицинских наук, вед. научный сотрудник, ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» (НИИ ГПЭЧ) ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Российская Федерация, marinavarlashova@mail.ru;

Ерунова Наталья Викторовна (Erunova Nataliya Viktorovna), кандидат медицинских наук, ст. научный сотрудник ФГУП «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» (НИИ ГПЭЧ) ФМБА России, 188663, Ленинградская область, Российская Федерация, naterunova@mail.ru

тивных углеродных наноматериалов с высокой каталитической активностью. В шунгитовом углероде фуллерены и нанотрубки находятся в форме прочных молекулярных комплексов и стабилизированы посредством донорно-акцепторных связей. Химическая активность шунгита снижается в результате агрегации наночастиц и повышается при их дезагрегации.

Материалы и методы исследования. Исследовали микроструктуру и элементный состав образцов методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа.

Для определения каталитических свойств шунгита измеряли изменение радикальных и ион-радикальных частиц в водопроводной воде с помощью люминолзависимой хемилюминесценции [2]. Моделировали загрязнение воды токсическими соединениями, добавляя в воду фенол и карбофос в концентрациях, превышающих ПДК в 100 раз: 0,1 мг/л и 5,0 мг/л, соответственно. Загрязнение воздуха моделировали путем пиролиза сигарет «Парламент». Производили сравнение изменения содержания радикальных и ион-радикальных веществ в водопроводной воде под влиянием активированного угля, неактивированного шунгита, водной суспензии шунгита, предварительного активированного в среде инертного газа и суспензии шунгита, активированного в водной среде. Контролем служила дистиллированная вода.

Содержание органических веществ в воде определяли по изменению перманганатной окисляемости по методу Кубеля [3]. Фенол и карбофос определяли с помощью газовой хроматографии, плазменно-ионизационный детектор [4, 5]. Анализ содержания электрофильных токсиантов в табачном дыме и на фильтрах сигарет, состоящих из последовательных слоев активированного угля и нейлона, осуществляли с помощью газовой хроматографии с использованием детектора электронного захвата [6]. В опытной серии сигарет активированный уголь в фильтре замещали на шунгитовый углерод, подвергнутый термохимической активации.

Исследовали активность шунгита в виде водной суспензии. В качестве тест-микроорганизма по определению биоцидных (дезинфицирующих) свойств химических веществ и физических факторов выбрана кишечная палочка *E. coli* (шт. 1257) со стандартной устойчивостью к фенолу, хлорамину и нагреванию на водяной бане, используемая в экспериментальных работах.

После экспозиции 0,5 мл жидкости из каждой пробирки, включая контрольные, переносили в чашку Петри со средой Эндо и равномерно рас-

пределяли по всей поверхности стерильным микробиологическим шпателем. Затем чашки помещали в термостат и экспонировали в течение 1 суток при температуре 37 °С. Проводили учет результатов методом сравнения количества колоний, выросших на каждой опытной чашке, с количеством колоний в чашках с посевами из контрольных пробирок.

Оценка защитной эффективности активированных наночастиц шунгитового углерода была проведена на модели тяжелого кожно-резорбтивного поражения ипритом у крыс (доза 30 мг/кг). На выстриженный участок кожи наносили капли иприта массой 0,5 мг на расстоянии 1,5 см друг от друга, чтобы не происходило слияния капель при растекании их по коже. Дегазацию иприта по защитному слою рецептуры «Ланглик» проводили через 15 минут после его аппликации тампоном, пропитанным рецептурой ИПП-11 (норма расхода – 4 г/дм²).

Критериями защитной эффективности рецептур в опытах на животных служили: выживаемость, средняя продолжительность жизни животных и сроки заживления ипритных поражений кожи.

Результаты и их обсуждение. Подготовленный шунгитовый порошок подавали в реакционную камеру с потоком гелия через целевое сопло. Для оптимального взаимодействия газопорошковой смеси с лазерным излучением щель сопла была ориентирована по оси луча лазера. Плотность мощности луча по диаметру была распределена по Гауссу и на площади диаметром 2 мм имела 80 % с абсолютной величиной 2,5 кВт. Обработанную лазерным излучением газопорошковую смесь подавали в электростатический фильтр, на стенках которого и осаждался продукт обработки.

Рентгенофазовый анализ подготовленных порошкообразных образцов шунгита (облученного и не облученного лазерным излучением) представлен на рисунке 1.

На дифрактограммах фиксировались только пики кварца. Так как основной пик графита ($d=3,347\text{Å}$) перекрывается с основным пиком кварца ($d=3,3454\text{Å}$), то возможно присутствие в образцах небольшого количества графита. Отличия в дифрактограммах природного шунгита и шунгита, обработанного лазерным излучением, не обнаружено, что свидетельствует о незначительном влиянии воздействия лазерного излучения мощностью до 3 кВт на фазовый состав основных фаз шунгитового порошка.

Измерения удельной поверхности показали, что поверхность обработанного лазерным излучением шунгита почти в 2 раза превышает поверхность природного шунгита (соответственно $18,4\pm 1,1$ и $10,5\pm 0,06$ м²·г⁻¹).

На рисунке 2 представлены микрофотографии исходного шунгитового порошка, на которых видны крупные зерна кварца и сульфида железа, вся поверхность которых покрыта мелкими кристаллами (рис. 2.1). На микрофотографиях шунгитового порошка, обработанного лазерным излучением, крупных зерен не наблюдали, видна только плотноупакованная мелкодисперсная фракция кристаллитов (рис. 2.2). По всей вероятности, разрушение крупных зерен в результате воздействия лазерным излучением и является причиной двукратного увеличения удельной поверхности шунгитового порошка.

Проводили определение химического состава образцов исходного и обработанного лазерным излучением шунгитового порошка методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа. В таблице 1 приведен состав исходного шунгитового порошка и порошка, обработанного лазерным излучением. На основании полученных данных можно заключить, что элементный состав шунгитового материала не претерпевает значительных изменений после проведения лазерной обработки.

С помощью лазерной обработки шунгита получены стабильные суспензии с углеродными наноструктурами, обладающими высокой реактивностью. Установлено, что наночастицы в водном коллоиде шунгитового углерода более активны по сравнению с фуллеренами.

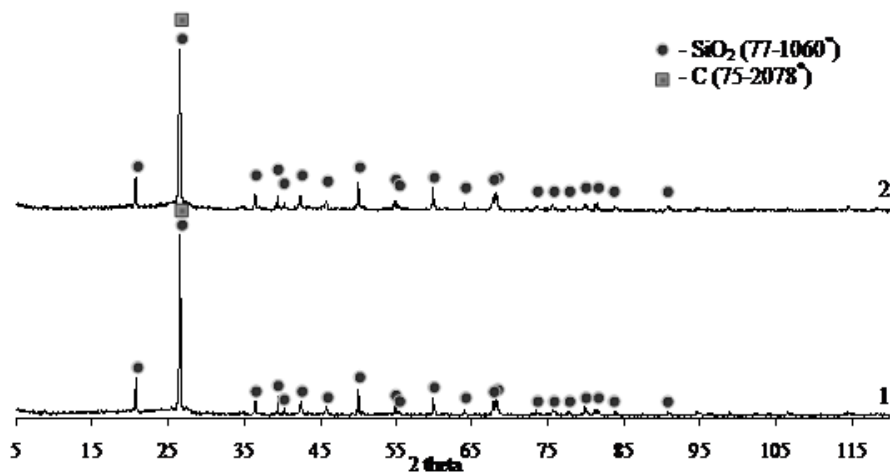


Рис. 1 - Рентгеновские дифрактограммы: 1 - исходный материал, 2 - материал, обработанный лазерным излучением

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что каталитическая активность реактивных наноструктур шунгитового углерода в жидкой среде усиливается при их обработке лазером. Термохимическая лазерная активация углеродных наноматериалов шунгита как в жидкой среде, так и в среде инертного газа, повышала их способность очищать хлорированную водопроводную воду от радикальных и ион-радикальных частиц (в 76 и 113 раз, соответственно), по данным люминол-зависимой хемилюминисценции (рис. 3). Образцы активированного шунгита нейтрализуют токсические вещества (фторорганические соединения и хлорированные ароматические углеводороды) в модельных водных системах (рис. 4).

Установлено усиление каталитической активности шунгитового углерода после лазерной обработки на примере нейтрализации

Таблица 1

Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ порошка шунгита до и после обработки лазерным излучением

Химический элемент	Количество, мас %	
	до обработки	после обработки
Si	80,92	80,83
Al	7,16	7,87
S	1,61	1,30
K	8,87	8,66
Fe	0,16	0,13
Ti	1,28	1,22

токсических веществ, содержащихся в табачном дыме. Токсичные вещества определялись в основном на нейлоновом фильтре и в умеренном количестве на шунгитовом. На выходе из фильтра их идентифицировали в следовых количествах. Содержание электрофильных соединений в табачном дыме было почти на 3 порядка ниже при использовании активированного шунгитового угля в сравнении с активированным углем. При использовании активированного шунгита наибольшее количество электрофильных токсикантов задерживалось на нейлоновом фильтре и, наоборот, сорбировалось на активированном угле при его применении вместо шунгита (рис. 5). Вероятно, это обусловлено тем, что активированный шунгитовый уголь вызывает рекомбинацию низкомолекулярных электрофильных соединений и свободных радикалов с последующим образованием веществ с большей массой молекул, которые задерживает нейлоновый фильтр.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении каталитической активности шунгита после его активации обработкой лазерным излучением.

Результаты экспериментов по оценке биоцидного действия исследуемых образцов в жидкой фазе (водная взвесь образцов, содержащая микроорганизмы) представлены в таблице 2. Контролем служили пробирки с микробной взвесью, не содержавшие исследуемых образцов.

При применении шунгита, обработанного лазером, снижение концентрации микробных клеток по сравнению с контролем произошло в среднем в 470 раз.

Результаты оценки защитной эффективности рецептов, содержащих активированные на-

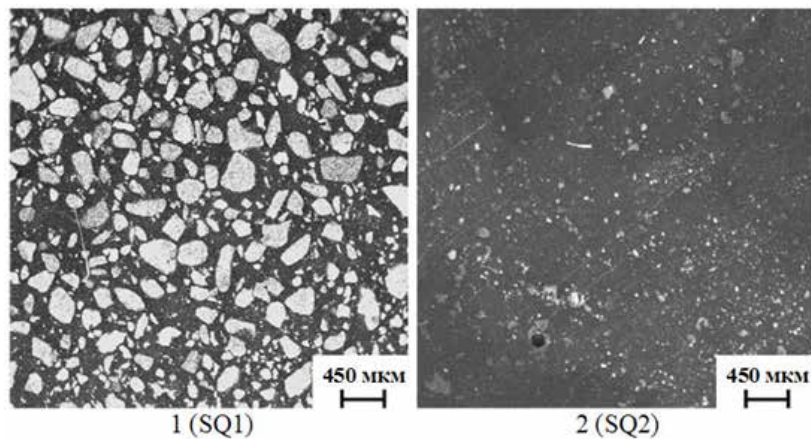


Рис. 2. Микрофотографии шунгитового порошка до (1) и после (2) обработки лазерным излучением (аншлиф, режим фазового контраста)

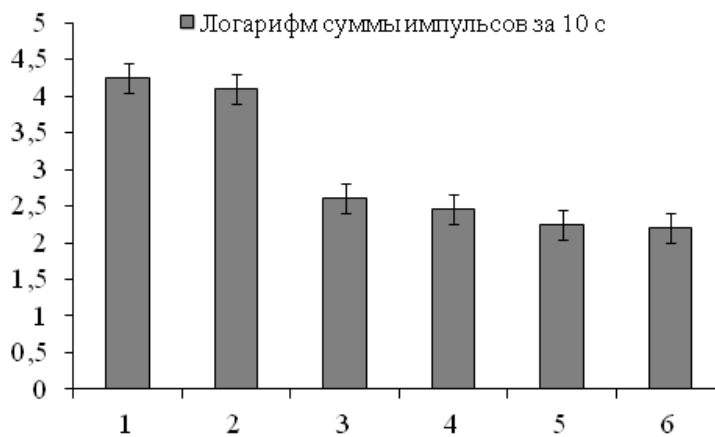


Рис. 3 - Влияние термохимической активации шунгитового угля на содержание радикальных и ион-радикальных частиц в водопроводной воде: 1 - водопроводная вода, 2 - водопроводная вода, очищенная активированным углем, 3 - водопроводная вода, очищенная немодифицированным шунгитом, 4 - водопроводная вода, очищенная шунгитом, активированным в жидкой среде; 5 - водопроводная вода, очищенная шунгитом, активированным в среде инертного газа; 6 - дистиллированная вода

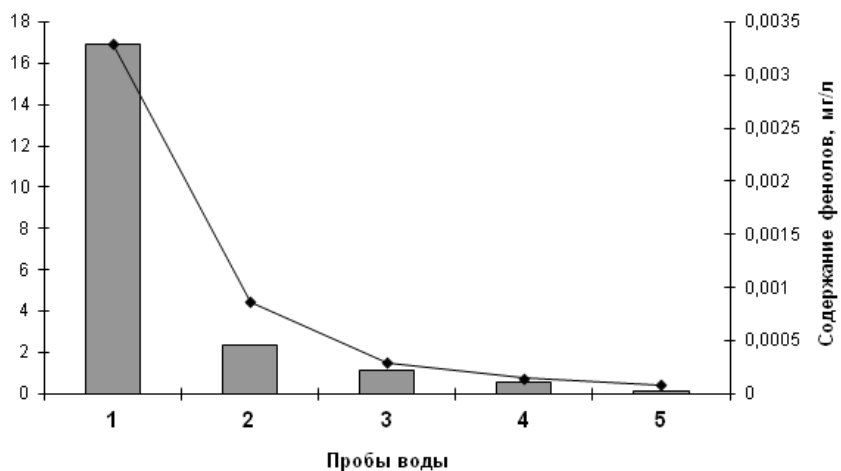


Рис. 4 - Влияние лазерной активации шунгитового угля на перманганатную окисляемость и содержание фенолов в воде: 1 - водопроводная вода, 2 - водопроводная вода, очищенная активированным углем, 3 - водопроводная вода, очищенная немодифицированным шунгитом, 4 - вода, очищенная шунгитом, подвергнутой лазерной активации в жидкой среде, 5 - вода, очищенная шунгитом, активированным лазером в среде инертного газа

Таблица 2

Количество микроорганизмов, выросших на плотной питательной среде (КОЕ/см²) после обработки их реактивными наночастицами шунгитового углерода в физиологическом растворе, на модели E. coli в различных концентрациях при экспозиции 1 час

Показатели	КОЕ/см ² в образцах			
	Шунгит, модифицированный лазером	Шунгит немодифицированный	Фуллереновая сажа	Контроль
Средний показатель (опыты №№ 2-5), КОЕ/см ²	0,15	2,83	24,00	70,44
Показатель снижения концентрации микробной взвеси по сравнению с исходной, абс. числа	469,4	24,89	2,94	-

Таблица 3

Защитная эффективность рецептур, содержащих активированные наночастицы шунгитового углерода (расход 0,25 г/дм², экспозиция – 1 ч), при аппликации иприта на кожу крыс (n=10) (доза иприта – 30 мг/кг)

Вещество	Количество выживших крыс	Средняя продолжительность жизни, ч	Срок заживления кожных поражений, сут
Активированные наночастицы шунгитового углерода	5	98±1,5	40±1,3
ИПП-11	10	98±5,6	38±1,8

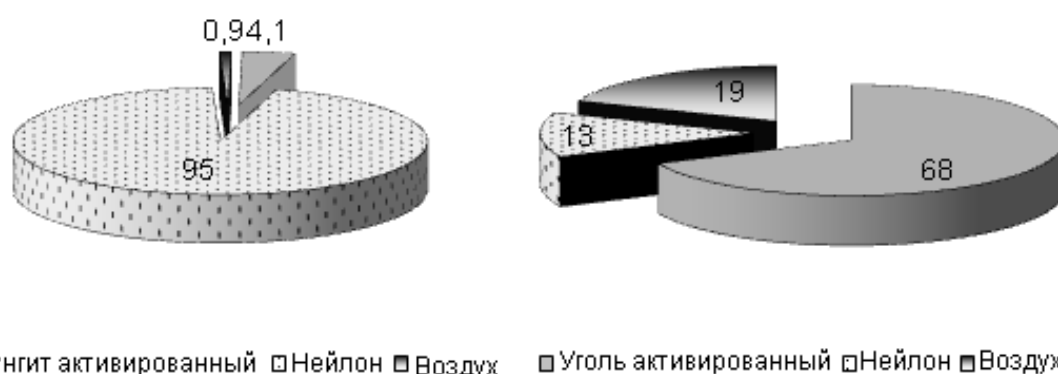


Рис. 5. - Относительное содержание электрофильных соединений на различных частях фильтра, %

ночастицы шунгитового углерода, при накожной аппликации иприта крысам, представлены в таблице 3.

Контролем служила группа животных, защищенная рецептурой ИПП-11. При накожном использовании активированных наночастиц шунгитового углерода выжило 50 % крыс, срок заживления кожных поражений достоверно не отличался от данного показателя в группе животных при использовании табельной рецептуры ИПП-11. Средняя продолжительность жизни погибших животных составила $98 \pm 1,5$ ч, как и у рецептуры ИПП-11.

При оценке течения ипритных поражений у крыс был отмечен точечный характер очагов поражения при применении активированных

наночастиц шунгитового углерода. При использовании рецептуры ИПП-11 у крыс на коже наблюдали сливные поражения.

Заключение. Лазерная активация шунгита – это перспективный путь повышения эффективности его использования для очистки воды и воздуха, защиты от токсических поражений при эколого-профессиональных воздействиях и авариях на предприятиях химической промышленности, объектах по хранению и уничтожению химического оружия, а также при возможных диверсионных (террористических) актах. Определение оптимальных параметров лазерной обработки является перспективным подходом при создании новых средств защиты от высокотоксических химических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов Г.А., Астахов А.В., Зинченко А.К. Мощные технологические CO₂-лазеры на основе поперечного самостоятельного разряда. СПб: Политехн. ун-т, 2005; 236.
2. Aristova N.A., Ivanova I.P., Trofimova S.V., Knyazev D.I., Piskarev I.M. Influence of Luminol on the Chemiluminescence Intensity in Fenton's Reaction // High Energy Chemistry, 2011, 45(6):505 – 509.
3. ГОСТ Р 55684-2013. ИСО 8467:1993 Вода питьевая. Метод определения перманганатной окисляемости. – М.: Стандартинформ, 2014; 27.
4. МУК 4.1.752-99 Газохроматографическое определение фенола в воде. – Утв. Первым зам. Мин. здравоохран. РФ – Гл. гос. сан. врачом РФ 10.04.1999 г.
5. РД 52.24.411-2009. Массовая концентрация паратион-метила, карбофоса, диметоата, фозалона в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом. Ростов-на-Дону, 2009.
6. de Kok A., Rijnierse E., Amoureux M., Geerdink R.B., Brinkman U.A. Gas and liquid chromatography of hydroxybiphenyls, chlorinated hydroxybiphenyls and several types of halogenated derivatives. I. Capillary gas chromatography and mass spectrometry // Int. J. Environ Anal. Chem., 1987, 29 (3): 227 - 247.

REFERENCES:

1. 1. Baranov G.A., Astahov A.V., Zinchenko A.K. Powerful technological CO₂-lasers on the basis of the cross independent category. SPb: Politekhn. un-t, 2005; 236 (in Russian)
2. 2. Aristova N.A., Ivanova I.P., Trofimova S.V., Knyazev D.I., Piskarev I.M. Influence of Luminol on the Chemiluminescence Intensity in Fenton's Reaction // High Energy Chemistry, 2011, 45(6): 505 – 509.
3. 3. GOST P 55684-2013. ISO 8467:1993 Drinking water. Method of determination of permanganatny oxidability. – M.: Standartinform, 2014; 27 (in Russian).
4. 4. MR 4.1.752-99 Gazokhromatografichesky definition of phenol in water. – by First deputy Min. health. The Russian Federation – Hl. state. dignity. doctor of the Russian Federation 4/10/1999 (in Russian).
5. 5. RD 52.24.411-2009. Mass concentration paration-marked, a karbofosa, a dimetoata, a fozalona in waters. Technique of performance of measurements by a gazokhromatografichesky method. Rostov-on-Don, 2009 (in Russian).
6. 6. de Kok A., Rijnierse E., Amoureux M., Geerdink R.B., Brinkman U.A. Gas and liquid chromatography of hydroxybiphenyls, chlorinated hydroxybiphenyls and several types of halogenated derivatives. I. Capillary gas chromatography and mass spectrometry // Int. J. Environ Anal. Chem., 1987, 29 (3): 227 - 247.

A.V. Zemlyanoy¹, S.B. Onikienko², A.S. Radilov¹, G.A. Baranov³, V.V. Khukharev³, S.A. Dulov¹, M.B. Varlashova¹, N.V. Erunova¹.

THE USE OF CARBONACEOUS NANOMATERIALS IN CASE OF LESIONS CAUSED BY HIGHLY TOXIC CHEMICAL COMPOUNDS

¹ Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology, Federal Medical Biological Agency, 188663, Leningrad region.

²S.M. Kirov Military Medical Academy, 194044, St. Petersburg

³ D.V. Efremov Scientific Research Institute of Electrophysical Apparatus, 196641, St. Petersburg;

The use of catalytic properties of reactive carbonaceous nanomaterials, their composite compounds with quartz, metal oxides and silicon for neutralization and destructive adsorption of highly toxic chemical compounds can serve as a basis to create new means of protection from highly toxic chemical lesions. The first studies on the impact of high-power CO₂ laser ($\lambda = 10 \mu$) radiation on the structure and properties of shungite were performed at D.V. Efremov Institute of Electrophysical Apparatus. The surface of the laser-treated shungite is almost 2-fold larger than the surface of natural shungite and increases its catalytic activity. The elemental composition of shungite material does not undergo significant changes after laser treatment. The laser treatment of shungite improves its ability to clean polluted water from radical and ion-radical particles, neutralizes toxic substances in water and air. Activated shungite carbon nanoparticles have a biocidal effect, reduce animal deaths and increase animal lifespan in case of cutaneous application of mustard agent.

Keywords: laser, shungite, mustard agent.