

УДК 614.48

Т.В.Магльована, к.х.н., доц.
Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля НУЦЗУ

ТОКСИКОЛОГІЧНА ОЦІНКА ТА СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ СПОЛУК АРСЕНУ НА СИЛКАГЕЛІ, МОДИФІКОВАНОМУ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНДИНОМ

Шляхом модифікації силікагелю, реагентом «Акватон», діючою речовиною якого є біоцидний полімер комплексної дії полігексаметиленгуанідин гідрохлорид, розроблено макет мобільної установки для очищення води, в умовах підвищеного техногенного навантаження.

Ключові слова: полігексаметиленгуанідин гідрохлорид, силікагель, адсорбція, концентрація, сполуки арсену.

Постановка проблеми. Забруднення оточуючого середовища шкідливими хімічними речовинами є суттєвим фактором формування екологічної небезпеки практично всіх регіонів України [1]. Арсен посідає особливе місце серед токсичних елементів. Шляхи надходження арсену і його сполук у навколишнє середовище самі різноманітні, але серед них можна виділити такі, як: викиди в атмосферу при високотемпературних процесах на металургійних комбінатах, при спалюванні кам'яного вугілля; втрати при добуванні, транспортуванні, сортуванні на гірничо-збагачувальних фабриках, надходження зі стічними водами хімічного, деревообробного, текстильного, паперового, цементного виробництва. Тому на виробництвах, зв'язаних зі сполуками арсену, постійно контролюється його вміст у сировині, продукції і напівпродукції, відходах, а також в об'єктах навколишнього природного середовища [2].

У ґрунті, як складовій частині природного середовища, арсену в середньому міститься 5-6 мг/кг ґрунту з коливанням 1-140мг/кг. Підвищений фон вмісту цього елемента у ґрунтах обумовлений використанням арсеновмісних пестицидів і забруднення середовища підприємствами кольорової металургії і тепловими електростанціями, які спалюють вугілля, багате арсеном [3].

Підвищена увага до «металічних отрут», і зокрема, сполук арсену в природних та стічних водах, пояснюється високою токсичністю його сполук, що уражають усі системи організму та є канцерогенними. Визначення хімічних форм елементів в об'єктах навколишнього природного середовища для вивчення їх поведінки у природних екосистемах є більш важливішим фактором, ніж простий елементний аналіз, оскільки відомо, що різні форми одного й того ж хімічного елемента мають різну токсичність. Наприклад, відомий ряд токсичності для арсену: $As(III) > AsO_4^{3-} >$ метильовані форми арсену. Саме хімічні форми визначають рухливість і шляхи міграції елементів, тому інформація про фон важлива для вивчення процесів транспорту хімічних елементів у природних екосистемах. Отже, токсичність арсену залежить від форми знаходження і від загального вмісту речовини в організмі. На сьогодні розроблені методи високоефективної рідинної хроматографії для визначення хімічних форм арсену у водах [2]. Для прісних вод характерна присутність арсенат (III)- (AsO_3^{3-}), арсенат (V)(AsO_4^{3-}), монометиларсенат- і диметиларсенат-йонів [3].

Аналіз останніх досягнень і публікацій. Для визначення хімічних форм мікроелементів у природних водах та отримання інформації про рівень забруднення навколишнього середовища, пряме визначення елементів практично неможливе через недостатню чутливість методів, заважаючий вплив основних компонентів вод, відсутність стандартних зразків вод. Тому необхідним є попереднє концентрування і відділення елементів, що визначаються, від макрокомпонентів вод [4]. Одним із найефективніших

методів концентрування неорганічних речовин є сорбція. Серед сорбентів на неорганічній основі особливий інтерес викликають хімічно модифіковані силікагелі (ХМС) з прищепленими лігандами, що здатні до комплексоутворення. Дослідження останніх років підтвердили широкі можливості їх використання в процесах експресного і ефективного концентрування неорганічних та органічних сполук, а також їхнього визначення безпосередньо в фазі сорбенту [5-8].

Дослідження процесів адсорбції арсену (V) на поверхні ХМС з привитими амінопропілними (NH₂-С) та етилендіамінними (en-С) групами вказує на те, що на другому із них адсорбція протікає при меншому значенні рН. Це пов'язано із тим, що етилендіамінні групи проявляють більш виражені основні властивості у порівнянні з амінопропілними силікагелями [4]. На NH₂-С сорбенті арсен (V) вилучається при рН 6,2-6,7 на 32%. На en-С сорбенті - на 68% при рН 4,9-5,3. Проте, метод хімічного модифікування поверхні є досить тривалим в часі та потребує дорогих реагентів. Суттєво спрощується метод отримання сорбентів за рахунок нековалентного зв'язування, коли як модифікатор поверхні вибирають сполуки, що досить міцно адсорбуються на силікагелі [6,9].

Постановка задачі та її розв'язання. Для забезпечення епідеміологічної безпеки постраждалих при надзвичайних ситуаціях важливим є організація якісного водопостачання. Ускладнюється вирішення цієї проблеми при пошкодженні або виходу з експлуатації системи централізованого водопостачання в населеному пункті, коли потрібні значні об'єми питної води [10]. Оскільки не завжди є можливість доставки бутильованої води в потрібній кількості, то це інколи приводить до використання води не за призначенням, що може викликати різноманітні захворювання. Альтернативою вирішення даної проблеми є використання мобільних установок для отримання якісної питної води в умовах надзвичайних ситуацій. Тому основною задачею даного дослідження була розробка та впровадження технології знезараження води в пересувному варіанті в екстремальних ситуаціях та визначення придатності фільтруючого матеріалу мобільної установки, для очищення питної води від забруднень сполуками арсену.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття. Більшість сорбентів, що використовуються на сьогоднішній день мають високу вартість, складні технології отримання і регенерації. Отже, створення нових ефективних сорбентів і практичне їх використання в технологіях сорбційного очищення від забруднювачів оточуючого середовища є одним із пріоритетних завдань технологічного забезпечення екологічної безпеки [1]. Гранично допустима концентрація арсену у природній прісній воді становить 0,03 мг/дм³ [2], тому важливо було дослідити можливість використання фільтруючого матеріалу мобільної установки для очищення води від арсенат йонів.

Реагенти й апаратура. Водні розчини полігексаметиленгуанідин гідрохлориду (ПГМГ-ГХ) з концентрацією 1г/л одержували розчиненням відповідних точних наважок в дистильованій воді. Для цього 1г сухого ПГМГ-ГХ вносили в колбу на 1000см³. Додавали 500 см³ дистильованої води, залишали стояти протягом 2-3 годин і доводили дистильованою водою до мітки. Залишали розчини стояти протягом 2 годин при температурі 25 ± 5⁰С, після цього розчини готові до використання.

Для приготування робочих розчинів відбирали 100см³ основного розчину, переносили у колбу на 1000см³, доводили об'єм розчину до мітки дистильованою водою та залишали стояти протягом 3-4 годин при температурі 25 ± 5⁰С. Робочі розчини ПГМГ-ГХ мали концентрацію 100 мкг/см³.

В якості мофікуючого матеріалу використовували силікагель Silika 60 фірми "Merck", питома площа поверхні ~260 м²/г, середнім діаметром пор 12 нм, фракція 0,06-0,16 мм. Сорбцію ПГМГ-ГХ проводили в статичному режимі. Для цього в колбу вносили наважку силікагелю, додавали розчин ПГМГ-ГХ, закривали пробкою, інтенсивно перемішували.

Методом декантації, отриманий модифікований матеріал, промивали 2-3 рази дистильованою водою [6].

Аналіз води на каламутність, кольоровість, загальну твердість, фотометричне визначення заліза (III) та арсену (V) проводили згідно [11]. Рівноважну концентрацію арсену (V) на аminosилікагелях визначали атомно-емісійним методом на оптичному емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язанною плазмою "Спектрофлейм Модула", призначеному для одночасного та послідовного багатоеlementного аналізу. Оптимальні умови для визначення арсену (V) підбирались за допомогою одноплатного комп'ютера автоматично при використанні монохроматора (схема Пашен-Рунге), вихід на довжину хвилі здійснювався без стандартної програми пошуку піків, grating (штр.реш. лінії) г/нм, діапазон довжин хвиль 240-790 нм (аналітична лінія арсену 188,979 нм).

Вклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Як модифікатор поверхні використовували високомолекулярні похідні специфічної основи гуанідину. Зручне просторове розташування атомів в гуанідиновій групі створює сприятливі умови для утворення багатоцентрових водневих зв'язків, тому солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ), які містять ще й гідрофобну поліметиленову ланку, можуть служити хорошими аніонообмінниками [9]. Найбільш доступним та вивченим серед солей ПГМГ є гідрохлорид (ПГМГ-ГХ) [12]. 30% розчин ПГМГ-ГХ випускається під торговою назвою «Акватон-10».

Спектр біоцидної дії ПГМГ-ГХ досить широкий – уже при невисоких концентраціях він активний проти грамположитивних і грамнегативних мікроорганізмів, різного роду грибків (пліснявих, дріждеподібних, дерматофітів тощо). Визначним є те, що ПГМГ-ГХ одночасно впливає не тільки на аеробну, а й на анаеробну мікрофлору, а також знищує віруси. Встановлена антимікробна активність ПГМГ-ГХ по відношенню до збудників особливо небезпечних інфекцій (чума, холера, легіонельоз) [12].

У водному середовищі ПГМГ-ГХ ефективно пригнічує небажану мікрофлору та водорості [12]. Широкий спектр біоцидної дії ПГМГ-ГХ обумовлений наявністю в ланках макромолекул полімеру гуанідинових груп, які входять до складу активно діючих речовин багатьох природних та синтетичних лікарських засобів.

Біоцидна дія ПГМГ-ГХ обумовлена тим, що фосфоліпідні клітинні мембрани мікроорганізмів мають негативний сумарний електричний заряд, а тому ефективно сорбують біоцидний полікатион, який руйнує клітинну мембрану, інгібує участь ферментів у обміні речовин, порушує відтворюючу здатність нуклеїнових кислот та білків, а також пригнічує дихальну систему клітини. Такі його дії, поряд з руйнуванням цілісності стінок клітин, призводить до загибелі мікроорганізмів [12].

Маючи сильну біоцидну дію по відношенню до мікроорганізмів, ПГМГ-ГХ одночасно є низькотоксичним для людей і тварин. Низька його токсичність пояснюється тим, що в організмі теплокровних, на відміну від одноклітинних, є ферментні системи, здатні викликати деградацію гуанідинвмісних сполук. Першою стадією метаболізму гуанідинового полімеру в живому організмі є заміна аніону неорганічної кислоти на аніон глюконату; в подальшому протікає гідроліз гуанідинових груп з перетворенням їх у мочевиноні, деструкція полімерного ланцюга на окремі фрагменти [12].

Однак, необхідно підкреслити, що на токсичність ПГМГ-ГХ може сильно впливати метод його синтезу і чистота кінцевого продукту (вмісту в ньому залишкових кількостей мономерів, які є досить токсичними). Важливою особливістю біоцидних властивостей ПГМГ-ГХ є відсутність інгаляційної токсичності (не леткий), стабільність властивостей у присутності білкових забруднень, посилення біоцидної дії при підвищенні температури та збільшенні рН середовища. Не зареєстровано формування резистентності до патогенної мікрофлори [13].

Завдяки позитивному заряду макромолекули ПГМГ-ГХ добре адсорбуються на матеріалі, частинки якого, мають від'ємний заряд. Після такої модифікації частинки модифікованого матеріалу набувають позитивного заряду, що добре впливає на їх фільтруючу здатність, дозволяє адсорбувати більше істинно розчинних домішок, таких як водорозчинні органічні кислоти [9].

Кількісна адсорбція ПГМГ-ГХ на силікагелі проходить в інтервалі рН=0÷9 в результаті корпоративної взаємодії макромолекул ПГМГ-ГХ з активними групами поверхні силікагелю [6,9]. Час встановлення сорбційної рівноваги при цьому складає не більше трьох хвилин. Утворений модифікований матеріал дуже стійкий і не видаляється при промиванні водою в апараті Сокслета на протязі декількох діб. Модифікований матеріал придатний для використання протягом 12 місяців [9].

Знезараження води за допомогою ПГМГ-ГХ було реалізовано в установці очищення води в екстремальних умовах. Випробування проводились на річковій воді. Досліджувану воду пропускали через модифікований фільтруючий матеріал мобільної установки. Після 1 години контакту води із фільтруючим матеріалом мобільної установки проводили повторні дослідження. Результати аналізу якості води до і після пропускання через модифікований фільтруючий матеріал мобільної установки представлені в таблиці 1.

Таблиця 1
Результати аналізу води до і після пропускання через модифікований фільтруючий матеріал мобільної установки

Показники	Результати аналізу до пропускання через модифікований фільтруючий матеріал мобільної установки	Результати аналізу після пропускання через модифікований фільтруючий матеріал мобільної установки	ДСанПіН 2.2.4-171-10 від 12.05.2010
Кольоровість	110 Град	18 Град	20 Град
Каламутність	3,2 мг/дм ³	0,99 мг/дм ³	1,0 мг/дм ³
Твердість	8,2 мг/дм ³	5,2 мг/дм ³	7,0 мг/дм ³
Залізо (ІІІ)	0,43 мг/дм ³	0,04 мг/дм ³	0,2 мг/дм ³
Арсен (V)	0,27 мг/дм ³	0,02 мг/дм ³	0,03 мг/дм ³

Залишкову кількість ПГМГ-ГХ в досліджуваній воді контролювали по методиці описаній в [14]. Запропонована схема не лише забезпечує ефективне знезараження води, але й дозволяє покращити її фізико-хімічні показники у відповідності з діючими вимогами для питної води. Розрахунки очищення води з використанням ПГМГ-ГХ показали, що собівартість води, очищеної з використанням ПГМГ-ГХ, приблизно вдвічі менша ніж при використанні хлорних таблеток.

Проведені дослідження дали якісний результат, що вказує на наявність взаємодії йонів металів з макромолекулами полімеру. Здатність до зв'язування йонів металів фільтруючим матеріалом, модифікованим реагентом «Акватон-10», скоріше за все пов'язана з комплексоутворюючими властивостями реагенту – він має в своєму складі гуанідинову групу, що містить три атоми азоту, які здатні віддавати електрони на утворення донорно-акцепторних зв'язків [5].

Висновки. Запропонована схема очищення питної води, яка може бути реалізована в пересувному варіанті на відповідному транспортному засобі, та зможе забезпечити

організацію постачання питної води з використанням поверхневого джерела в умовах перевищення гранично допустимої концентрації (ГДК) арсену.

Перспективи подальших досліджень. Ще одна важлива властивість ПГМГ-ГХ комплексоутворення. Це значить, що полімер може видаляти із води важкі метали, гумінові, фульвінові сполуки, різні органічні речовини, пестициди, гербіциди. Тому, метою подальших досліджень буде розробка методів сорбційного концентрування та вилучення цих сполук, модифікованим фільтруючим матеріалом мобільної установки та дослідження впливу заважаючих йонів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харламова Е.В. Управление экологической безопасностью на основе техногенно-социогенных факторов резкого генезиса /Е.В Харламова // Проблемы екології. -2014.- №1(33).-С.68-73.
2. Савченко М.А. Якісне екстракційно-хроматографічне визначення арсену в біологічному матеріалі з концентруванням методом мокрої мінералізації / М.А. Савченко, А.С.Сегеда // Вісн. Черкаського університету.- Черкаси. - 2006. - Вип. 87. - С.104-112.
3. Беспаятов Г.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде /Г.П Беспаятов, Ю.А.Кротов// Справочник.- Л.: Химия.-1985.-С.59
4. Лисичкин Г.В. Химия привитых поверхностных соединений /Г.В.,Лисичкин, А.Ю Фадеев, А.А.Сердан и др.// Под ред. Лисичкина Г.В. –М.: Физматлит. -2003. –592с.
5. Трофимчук А.К. Оптимизация условий сорбции молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V) на модифицированных силикагелях с использованием бромпирогаллолового красного и поверхностно-активных веществ / А.К.Трофимчук, Т.В. Маглевая и др. // Журн. прикл. химии –2008. – Т.81, вып. 2. - С.207-212.
6. Trofimchuk A.K Development of the analytik form of reagents on the basis of silica gel impregnated with polyhexamethyleneguanidine chloride / А.К Трофимчук, Т.В. Maglyovana, V.N. Leshechenko // Polish Chemistry Journal, 2008. – 82, P. 453-459.
7. Трофимчук А.К. Сорбционно-атомно- абсорбционное определение свинца в высокоминерализованных водах / А.К.Трофимчук, А.В. Латаева, А.В. Чуенко // Укр. хим. журнал –2009. – Т.75.-№102. - С.121-127.
8. Полищук Л.Н. Предконцентрирование и определение микроколичеств анионов Мо(VI), W(VI) и As(V) на силикагеле с иммобилизованным полионеном / Л.Н. Полищук, Э.С.Яновская и др. // Методы и объекты химического анализа –2008. – Т.3, №1, - С.83-87.
9. Патент №81830 UA, МПК G01N 21/78 (11.02.2008). Сорбат для одержання аналітичної форми реагенту, способи одержання сорбату та аналітичної форми реагенту. Трохимчук А.К, Магльована Т.В., Баранова Г.І.
10. Жартовский В.М. Опыт применения полимерного биоцидного реагента при чрезвычайных ситуациях / В.М Жартовский, Ю.В.Нижник, А.И.Баранова и др. // Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. - Вып.3. –К.: 2006.-С.45.
11. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Мир.- 1971.- 503 с.
12. Гембицкий П.О., Воинцева И.И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. – Запорожье “Полиграф”, 1998. – 44с.
13. Мариевский В.Ф. Методические и эколого-гигиенические аспекты анализа безопасности воды при использовании некоторых реагентов для ее обеззараживания / Мариевский В.Ф., Баранова А.И., Нижник Ю.В. и др.// Вода: химия и экология. — 2011. — № 4. — с. 58-65.
14. Патент №17650 UA, МПК G01N 21/78/(2006). Спосіб визначення концентрації полігексаметиленгуанидину у воді. Трохимчук А.К, Магльована Т.В., Баранова Г.І. та ін.