



УДК 544.7

Обеззараживание воды нанокompозитами на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра

Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федянин В.И.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Гриднева Е.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 1.07.2009 г.

Аннотация

Сорбцией ионов серебра в матрицу пористого оксида алюминия, полученного анодированием алюминиевой фольги, и их последующим химическим осаждением синтезированы нанокompозиты, обладающие высокой биохимической активностью. Изучено их бактерицидное действие на микроорганизмы, содержащиеся в стоячей воде. Показано, что наибольшей эффективностью обладают нанокompозиты, содержащие наночастицы серебра. Установлено, что в статических условиях обеззараживание воды нанокompозитами на основе пористого оксида алюминия эффективнее, чем нанокompозитами на основе органических матриц (активированный уголь, карбоксильный катионообменник).

Ключевые слова: пористый оксид алюминия, нанокompозиты, обеззараживание воды, серебро

By force of sorption of silver ions in a porous aluminium oxide matrix and their subsequent chemical deposition nanocomposites with high biochemical activity are synthesized. The bactericidal action on microorganisms contained in ditch-water is investigated. The nanocomposites containing nanoparticles of silver have the greatest efficiency. It was shown, that disinfection of water in static conditions on nanocomposites on the basis of porous aluminium oxide is more effective, than on nanocomposites on the basis of organic matrixes (activated coal, carboxylic cation exchanger).

Key words: porous aluminium oxide, nanocomposites, water disinfection, silver

Введение

Обеззараживание воды является одной из важных процедур в водоподготовке, позволяющей обезвредить содержащиеся в воде штаммы различных бактерий, продуктом жизнедеятельности которых являются бактериальные токсины. Для решения этой задачи используют много химических методов, например, озонирование, хлорирование, ультрафиолетовое облучение, дозирование ионов меди и серебра (олигодинамическая обработка) или сочетание этих методов в комплексной обработке [1-10]. В условиях нерегулярной подачи водопроводной воды и при использовании бытовых фильтров для дополнительной очистки воды от

ионов тяжелых металлов микроорганизмы способны накапливаться и размножаться. В этом случае их количество в питьевой воде может существенно увеличиваться. Решить эту проблему позволяет дополнительное обеззараживание питьевой воды путем обработки ионами меди или серебра, обладающими бактерицидным действием.

Введение ионов меди и серебра в воду осуществляется разными методами. Известен метод обеззараживания воды непосредственным дозированием ионов серебра в воду за счет ее пропускания через ионообменный фильтрующий материал в серебряной форме (например, ионообменник АПТ-4 ЗАО "Академия высоких технологий"). При высокой концентрации в воде ионов многозарядных металлов (железа, марганца, кальция и других) эффективность этого материала будет быстро снижаться, так как вследствие ионного обмена ионы серебра будут смещаться с ионогенных центров. Электрохимический способ дозирования является действенным [1, 5, 7], однако его применение целесообразно для уже предварительно очищенной питьевой воды, что увеличивает время обработки. Эффективны фильтры, содержащие наночастицы серебра с высокой реакционной способностью [8, 11].

Общим недостатком всех типов фильтров для очистки воды является снижение эффективности работы вследствие выработки ресурса и сложности их регенерации. Кроме того, антисептические свойства со временем также снижаются, по мере накопления в них бактерий, особенно в статических условиях эксплуатации. Поэтому исследования, направленные на устранение этих недостатков и совершенствование методов очистки воды и ее обеззараживания являются актуальными.

Одним из перспективных материалов, который может быть использован в качестве матрицы, содержащей серебро, является пористый оксид алюминия (ПОА). В последние годы ПОА нашел широкое применение в различных областях техники, что обусловлено его уникальной наноразмерной морфологией. Получение ПОА ведут преимущественно анодным оксидированием в растворах серной, щавелевой, фосфорной, сульфосалициловой кислот. На формирование ПОА влияют многие факторы: природа электролита, температура, плотность анодного тока, продолжительность анодирования [12, 13]. Особенностью получения ПОА является выращивание «жертвенного» пористого оксида, в процессе формирования которого случайное расположение пор преобразуется в упорядоченную структуру [14]. После селективного удаления жертвенного слоя оксида поверхность алюминия наследует упорядоченный рельеф оксида алюминия. Последующее анодирование алюминия с таким рельефом приводит к формированию оксида с высокой степенью упорядоченности. ПОА можно насыщать различными соединениями, создавая гетероструктуры, предназначенные для разных целей.

Цель настоящей работы – получение нанокompозитов на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра и изучение их бактерицидного действия в статических условиях в отношении к микроорганизмам, содержащимся в стоячей воде.

Экспериментальная часть

Пористый оксид алюминия получали по ранее разработанной методике [15]. Перед анодированием готовили образцы из алюминиевой фольги (99.95 %) толщиной 30 мкм. Поверхность образцов полировали алмазной пастой до

зеркального блеска, затем обезжиривали в ацетоне и этиловом спирте. Анодирование проводили в два этапа в стеклянной электрохимической ячейке с Pt-катодами при комнатной температуре в 0.6 М растворе сульфосалициловой кислоты в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 1 А/дм². После первого анодирования образцы погружали в смесь хромового ангидрида и фосфорной кислоты при температуре 70-80 °С и выдерживали в течение 3 мин для снятия жертвенного слоя.

Для создания композиционных материалов на основе ПОА после второго анодирования образцы ПОА промывали дистиллированной водой и затем погружали в раствор нитрата серебра на сутки. Насыщение в нитрате серебра проводили двумя методами – в статических условиях в течение суток и в режиме ультразвуковой обработки (60 W) в течение 100 с. Образование хлоридов серебра в порах ПОА вели обработкой насыщенными ионами серебра ПОА 2% раствором хлорида натрия в течение 30 мин. Восстановление серебра в ПОА из хлоридов серебра осуществляли фотохимическим способом. Структуру пленок и полученных нанокомпозитов определяли методом сканирующей электронной микроскопии.

С целью сопоставления бактерицидного действия нанокомпозитов на основе неорганической матрицы (ПОА) и органической получали нанокомпозиты на основе смешанного слоя, состоящего из активированного кокосового угля и карбоксильного катионообменника в форме гранул. Насыщение ионами серебра вели в динамических условиях, после промывки дистиллированной водой пропускали 5 % раствор хлорида натрия. Серебро при этом переходит в форму труднорастворимого хлорида и осаждается в порах и на поверхности матриц. Кроме того, проводили фотохимическое восстановление серебра из хлорида на поверхности гранулированных сорбентов при постоянном перемешивании.

В исследованиях бактерицидного действия полученных нанокомпозитов использовали водопроводную воду, выдержанную двое суток при температуре 25±1 °С. Количество микроорганизмов в воде до и после контакта с нанокомпозитами оценивали, измеряя общее микробное число. С этой целью перед высевом исследуемую воду последовательно разводили стерильной водой до степени 1:1000. Из последнего разведения брали 1 мл жидкости, вносили в чашку Петри, заливали рыбо-пептонным агаром (РПА), температурой до 45-50 °С и оставляли чашку для застывания агара. Чашки Петри с посевами помещали в термостат для проращивания при температуре 25-30 °С. Через 3-4 дня проводили подсчет выросших колоний с помощью оптического микроскопа. Учитывая разведение, получали содержание бактерий в 1 мл исследуемой воды.

Обеззараживание воды вели в статических условиях. Пластины анодированной алюминиевой фольги площадью 30 см², модифицированной соединениями серебра, или 1 см³ смешанного слоя гранулированных сорбентов приводили в контакт с 100 мл исследуемой воды в течение суток в предварительно стерилизованных закрытых герметически колбах. Сорбенты, модифицированные нитратом серебра и хлоридом серебра, находились в светонепроницаемых емкостях, сорбенты, модифицированные частицами серебра, находились на свету.

Результаты и их обсуждение

На микрофотографиях видно, что при анодировании алюминия создается регулярная сетчатая пористая структура на поверхности алюминия с размерами пор 40-60 нм, глубина пор определяется временем электролиза (рис.1). Частицы

металлического серебра, внедренные в структуру ПОА, имеют размер, определяемый диаметром пор в оксиде алюминия, то есть находящийся на наноуровне.

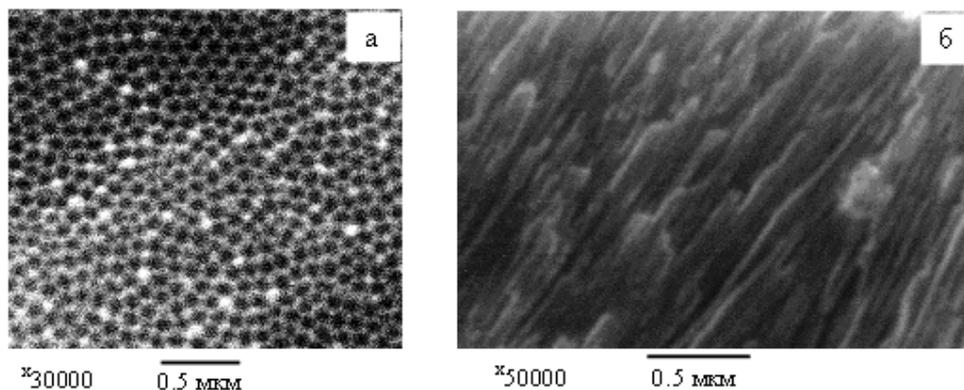


Рис. 1. Микрофотографии пористого оксида алюминия:
а – поверхность, б – скол

Механизм действия серебра на микроорганизмы весьма сложный и окончательно не установлен. До настоящего времени нет единого мнения о том, какая из форм серебра является более эффективной – его ионы или металлическое коллоидное серебро. Например, в работе [16] показано, что ионы серебра оказывают более сильное бактерицидное действие, чем металлическое серебро. На основании полученных результатов был предложен механизм воздействия ионов серебра на микробные клетки. В соответствии с предложенным механизмом соединения серебра вызывают у кишечной палочки лизис цитоплазмы, повреждение нуклеотидов и отторжение содержимого клетки. С другой стороны, в [17] был отмечен каталитический механизм обеззараживания воды серебром, нанесенным на поверхность порошка оксида алюминия в условиях ультрафиолетового облучения, что, по мнению авторов, обеспечило максимальную эффективность обеззараживания воды в сравнении с порошком, модифицированным хлоридом алюминия.

Широкое распространение нашел и другой механизм – адсорбционный [18]. Клеточная мембрана бактерии состоит из особых белков – гликопротеидов или полипептидов, соединенных аминокислотами для обеспечения механической прочности и стабильности. Серебро, взаимодействуя с внешними пептидогликанами, подавляет их способность передавать кислород внутрь клетки бактерии, что приводит к гибели микроорганизма.

Бактерицидная активность образцов пористого оксида алюминия, модифицированного соединениями серебра без ультразвуковой обработки, приведена на гистограмме в виде логарифма общего микробного числа (рис.2).

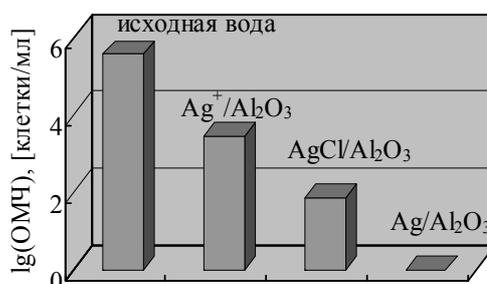


Рис.2. Содержание бактерий в воде до и после 24 ч контакта с модифицированным соединениями серебра пористым оксидом алюминия

Видно, что общее микробное число (ОМЧ) для ПОА, насыщенного ионами серебра, снижается в 10 раз, при насыщении хлоридом серебра – более чем в 1000 раз, а максимальной эффективностью обладают частицы дисперсного серебра, снижая ОМЧ в воде до нуля. Объяснить этот факт можно, с одной стороны, за счет того, что частицы металлического серебра, внедренные в структуру ПОА, имеют размер, определяемый диаметром пор в оксиде алюминия, то есть находящийся на наноуровне. Вследствие этого они имеют высокоразвитую поверхность, легко вступают в реакцию с растворенным в воде кислородом и ионами хлора, образуя поверхностные труднорастворимые продукты. Эти труднорастворимые соединения обеспечивают высокую поверхностную концентрацию ионов серебра, что и определяет повышенную химическую активность частиц серебра в отношении микроорганизмов, содержащихся в воде. В то же время подавление бактерицидной активности ионов серебра и хлорида серебра, находящихся в матрице ПОА, может быть вызвано высокой концентрацией хлорид-анионов в исследуемой воде, что смещает ионное равновесие



в сторону образования труднорастворимого продукта, уменьшая тем самым концентрацию активных ионов серебра на поверхности ПОА.

Насыщение ПОА ионами серебра в ультразвуковом режиме позволяет уменьшить время подготовки нанокомпозитов. Исследование ОМЧ показали, что для композитов, насыщаемых нитратом серебра в статических условиях в течение 24 часов и в ультразвуковой ванне в течение 100 с, эффективность обеззараживания воды одинакова.

Аналогичные испытания на нанокомпозитах на основе гранулированных сорбентов показали их низкую эффективность к обеззараживанию воды в статических условиях (рис.3). Это связано, по-видимому, с ростом бактерий в воде за счет присутствия органической среды. Однако, как и в случае пористого оксида алюминия, наибольшей эффективностью обладают сорбенты, модифицированные дисперсным серебром. Следовательно, в статических условиях наиболее целесообразно проводить обеззараживание с помощью композитов на основе неорганических матриц.

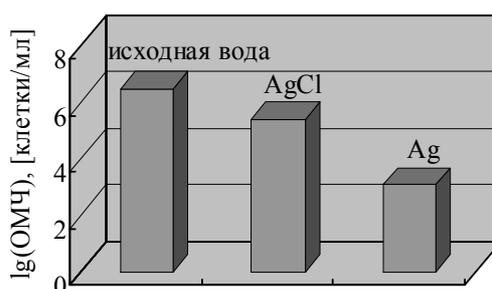


Рис.3. Содержание бактерий в воде до и после 24 ч контакта с модифицированным соединениями серебра 1 см³ смешанного слоя гранулированного активного кокосового угля и карбоксильного катионообменника Granion D-113

Высокое содержание в воде хлорид-анионов может приводить к снижению эффективности обеззараживания воды, в частности, бактериостатического действия (сдерживание роста бактерий в течение длительного времени). Для определения степени связывания ионов хлора с ионами серебра в водопроводной стоячей воде был проведен следующий эксперимент. В исследуемую воду вводили нитрат

серебра, достигая разной концентрации, и измеряли электропроводность раствора кондуктометрическим способом. Результаты измерения электропроводности приведены в табл.1. Введение нитрата серебра вплоть до 10^{-3} моль/л приводил к падению электропроводности воды вследствие образования осадка хлорида серебра. При концентрации нитрата серебра 10^{-3} моль/л наблюдалось возрастание электропроводности, связанное с тем, что нитрат серебра находился в избытке по отношению к хлорид-анионам воды.

Таблица 1. Электропроводность Σ стоячей водопроводной воды в присутствии ионов серебра. Σ дистиллированной воды $9.4 \mu\text{S}$

Концентрация ионов Ag^+ , моль/л	0	10^{-9}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Σ , μS	635.2	632.0	604.4	584.8	551.2	562.8	605.2	1588

Вследствие такого влияния хлорид-анионов на ионы серебра следует ожидать, что бактериостатическое действие ПОА, модифицированного соединениями серебра будет невысоким. Действительно, определение общего микробного числа в воде после 12 суток контакта с исследуемыми нанокompозитами на основе ПОА, показало, что наблюдается рост бактерий (рис.4), наиболее выраженный для ПОА, модифицированного ионами серебра.

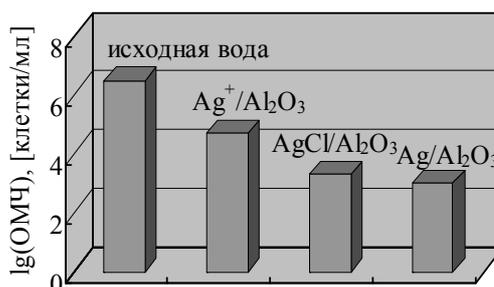


Рис.4. Содержание бактерий в воде до и после 12 суток контакта с модифицированным соединениями серебра пористым оксидом алюминия

В итоге следует отметить, что синтезированные пленки ПОА легко модифицируются соединениями серебра. За счет пористости пленок можно получать нанокompозиты со строго определенным размером частиц серебра. Благодаря развитой поверхности такого нанокompозита достигается максимальное бактерицидное действие, что перспективно для создания материалов для обеззараживания воды в статических условиях.

Список литературы

1. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды (Процессы и аппараты). Киев: Наукова Думка, 1971. 500 с.
2. Пат. 6652751 США, МПК ⁷ В 01 D 71/06. Intrinsically bacteriostatic membranes and systems for water purification. / Kutowy Oleh, Strlez Carolyn. National Research Council of Canada, №09/558158; Опубли. 25.11.2003; НПК 210/500.27.

3. Пат. 2288188 РФ. С1. МПК⁷ C02F1/78, C02F1/72. Способ обеззараживания воды с использованием озона и ионов меди и цинка / Гутенев В.В. Заявл. 14.06.2005 № 2005118034/15. Оpubл. 27.11.2006.
4. Пат. 2182124 РФ, МПК⁷ C02F001/50 C02F001/78, C02F103/04 C02F103/42. Способ обеззараживания воды с использованием озона и ионов серебра / Гутенев В.В., Ажгиревич А.И., Монвила О.И., Гутенева Е.Н. ООО "Космо-Дизайн интернэшнл". Заявл. 04.07.2001 № 2001118318/12. Оpubл. 10.05.2002.
5. Пат. 98105315 РФ, МПК⁷ C02F1/46. Установка для обработки воды ионами серебра / Оганесов В.Е. Заявл. 17.03.1998 № 98105315/12. Оpubл. 27.01.2000.
6. Пат. 2288180 РФ, МПК⁷ C02F1/50, C02F1/72, C02F103/04. Способ обеззараживания воды пероксидом водорода / Гутенев В.В., Сердцев Н.И., Денисов В.В., Котенко А. В., Ажгиревич А.И. Заявл. 14.06.2005 № 2005118036/15, Оpubл. 27.11.2006.
7. Пат. 2217386 РФ. МПК⁷ C02F1/467. Способ обеззараживания воды и устройство для его осуществления. / Данилюк В.Г. Заявл. 23.08.2001 № 2001123469/15. Оpubл. 27.11.2003.
8. ТУ 6-00-05795731-255-96. Гранулированный активный уголь СКДС-515.
9. Пат. 2172720 РФ. МПК⁷ C02F1/50, C02F103:04. Способ обеззараживания питьевой воды (варианты) / Пименов А.В., Митилинеос А.Г., Шмидт Дж. Л. ООО "Аквафор". Заявл. 19.04.2000 № 2000110095/12. Оpubл. 27.08.2001
10. Blanc D. S., Carrara P., Zanetti G., Francioli P. Water disinfection with ozone, copper and silver ions, and temperature increase to control "Legionella": seven years of experience in a university teaching hospital. // J. Hospital Infection. 2005. V. 60, №. 1. P. 69-72.
11. Соловьев А.Ю., Потехина Т.С., Чернова И.А., Басин Б.Я. Трековая мембрана с иммобилизованными коллоидными частицами серебра // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 3. С.440-444.
12. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
13. Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 157 с.
14. Белов А.Н., Гаврилов С.А., Шевяков В.И. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия // Российские нанотехнологии. 2006. № 1-2. С. 223-227.
15. Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т. Исследование процесса анодирования при формировании наноструктур Al₂O₃ // 5 Международный симпозиум ФиПС-08 «Прикладная синергетика в нанотехнологиях». Москва, 2008. С. 282-284.
16. Погонин А.Е., Гарасько Е.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. Антибактериальные свойства нанопорошков серебра, полученных электрохимическим методом из водно-органических растворов электролитов // I Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» Плес, Россия. 23-27 июня 2008. С.44.
17. Meixue C., Lizhu Y., Hong H. et all. Catalytic sterilization of Escherichia coli K 12 on Ag/Al₂O₃ surface // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 817-823.
18. Кульский Л.А. Серебряная вода. Киев: Наукова думка, 1982. 152 с.

Золотухина Екатерина Викторовна – к.х.н.,
доц. кафедры ТОГОЧС Воронежского
государственного технического университета,

Zolotukhina Ekaterina V. – Assistant
professor, Voronezh State Technical University,
Voronezh, Department of Technology and civil

Воронеж, (4732)521939

Спирidonov Борис Анатольевич – к.х.н., доц. кафедры ТОГОЧС Воронежского государственного технического университета, Воронеж

Федянин Виталий Иванович – д.т.н., проф., зав. кафедрой ТОГОЧС Воронежского государственного технического университета, Воронеж

Гриднева Елена Васильевна – аспирант кафедры биохимии и физиологии клетки Воронежского государственного университета, Воронеж

defense maintenance in an emergency situation, e-mail: ks-chem@mail.ru

Spiridonov Boris A. – Assistant professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, Department of Technology and civil defense maintenance in an emergency situation

Fedyanin Vitaliy I. – Professor, Voronezh State Technical University, Voronezh, Department of Technology and civil defense maintenance in an emergency situation

Gridneva Elena V. – PhD-student, Voronezh State University, Voronezh