

НИКЕЛЬДІҢ БИОЛОГИЯЛЫҚ АКТИВТІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ДЕГРАДАЦИЯСЫНА ФИЗИОЛОГИЯЛЫҚ ОРТАНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

¹ Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қазақстан ²
Қазтұтынуодағы Қарағанды экономикалық университеті

Бірегей қасиеттерінің арқасында, никельдің нанобөлшектері (НБ) таяу уақыттарда өнеркәсіптің барлық салаларында тәжірибеде қолданылатын болады. Никельдің нанобөлшегі (НБ) мен оның қосылыстары мотор майлары мен қосындылар өндірісінде пайдаланылады, магниттік сұйықтар алу, ақпараттардың сақталуын жазу жүйелері, тұрақты магниттер, дәрі-дәрмектерді атаулы (аталған) жеріне жеткізу, нанодиагностика және магниттік-резонанстық томографиялар үшін болашағы зор болып саналады [1, 2]. Сондықтан никельдің нанобөлшектерін өндіруге деген қызығушылық үнемі артуда. Сонымен қатар құрамында никель бар материалдардың геноуытты және канцерогенділігі туралы деректер бар. Обырды (ракты) зерттеу жөніндегі халықаралық агенттік никельдік қосылыстарды бірінші топқа жатқызды, олар адам үшін канцерогенді, ал металл никелі 2В топқа жатқызылады: яғни адам үшін канцерогенді. Сондықтан өндіру көлемі мен оны тұтынудың өсуімен байланысты, никельдің нанобөлшектері қоршаған орта мен адам үшін әлеуеті жоғары уытты қосылыс ретінде қарастырылады [3].

Никельдің наноұнтақтарын өндіру, қолдану және диагностика үдерісінде тыныс алу органдарын қорғаудың жеке құралдары жоқ болған кезде никельдің нанобөлшектері респиратор немесе ауыз арқылы қызметкердің ағзасына (организміне) өтіп кетуі мүмкін. Биологиялық сұйықтықтардағы металл нанобөлшектердің жоғары реакциялық қабілетін ескере отырып, адам ағзасындағы (организміндегі) никельдік наноматериалдардың жоғары ерігіш екенін болжауға болады [4, 5]. Бұл ретте никельдік ұнтақтардың еру дәрежесі адам ағзасында (организмінде) никельдік өнімдердің жинақталу дәрежесін туғызады. Осылай, қазіргі уақытта оның физиологиялық сұйықтармен өзара әрекеттесуі кезінде металл никельдің реакциялық қабілеті туралы деректер жоқ және бұл респираторлық трактада және топсикант жинақталуы мүмкін өзге салаларда никельдік өнімдердің жинақталу дәрежесін бағалауға мүмкіндік бермейді.

Респираторлық ішек-қарын (тракта) мен сілекейдегі физиологиялық ерітінділеріндегі никельдің наноөлшемді және ультрадисперстік бөлшектердің еру дәрежесін анықтау, аталған жұмыстың мақсаты болып саналады.

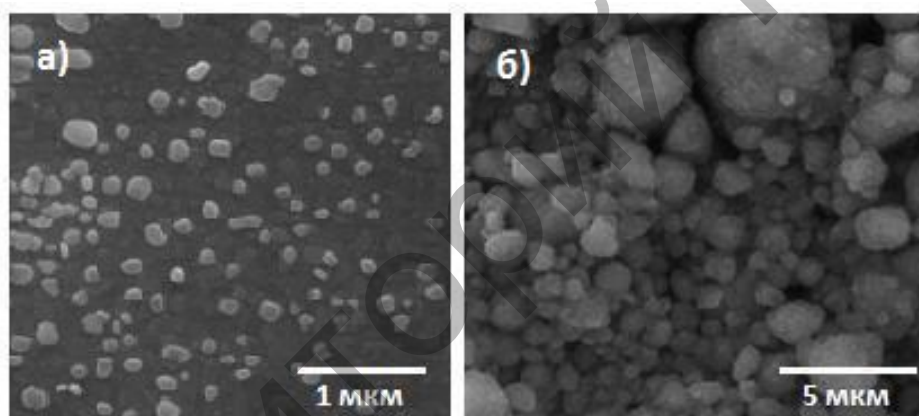
Никельдің нанобөлшектері суерітіндісінде электржарылысы әдісімен алынды [6]. Никельдің нанобөлшектерінің (НБ) пішіні мен өлшемі TESCAN MIRA 3 сканирлейтін электрондық микроскоп (СЭМ) көмегімен анықталды.

Физиологиялық ерітінділерді дайындау үшін жұмыста сипаттағанға ұқсас әдістер пайдаланылды [7]. Ерітінділер 37°C жағдайында 4 күннен артық

сақталған жоқ. Тәжірибе жүргізудің алдында олардың температурасы 37°C құрады.

Жарықтанған ерітіндіде Ni^{2+} иондар концентрациясы (қоспасы) анықталды және $a = (C_{\text{Ni}}/C) \cdot 100\%$ формула бойынша еру дәрежесі есептеліп шығарылды, мұндағы C_{Ni} – еріген никельдің қоспасы, C – наноұнтақтың бастапқы қоспасы. Ерітіндідегі Ni^{2+} иондардың қоспасы СМ 2203 спектрофотометрде фотоколориметрлік әдіспен анықталды.

1-суретте никельдің нано- және ультрадисперстік ұнтағының бөлшектері көрсетілген. Суреттен көрініп тұрғандай, зерттелген ұнтақтар агрегацияға жатқан, бірақ олардың бірі наноөлшемді ұнтақ немесе наноұнтақ (нанобөлшек үлгісі Ni) ретінде жіктелген, ал екінші үлгі (УД Ni) ультрадисперстік ұнтақтар сыныбына (тобына) жатады. Осындай үлгілер, ұнтақты құрайтын бөлшектердің нанодиапозонының (100 км) жоғарғы шекарасы арқылы өтуі кезінде, никельдік ұнтақ қасиеттерінің сапалық және сандық өзгерулеріне салыстырулар жүргізуге мүмкіндік береді.

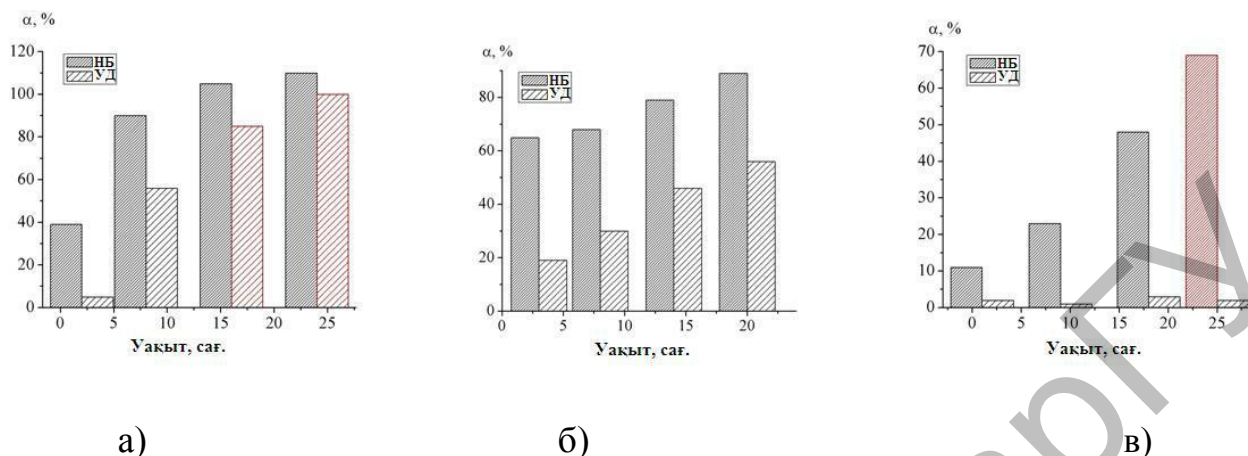


1 сурет - Никель ұнтағының УД және нанобөлшектері (НБ) агрегаттары мен бөлшектері бейнелерінің сканирлейтін электронды микроскопы (СЭМ)

2-суретте таңдап алған физиологиялық ерітінділердегі зерттелетін ұнтақтардың (a , мас.%) еруінің есептеліп шығарылған дәрежелерінің өзгеруі көрсетілген. Судағы суспензиясында (DW) Ni УД бөлшектері тәжірибеде ерімейтіні (a 0,8 мас. %-дан артып кетпейді) тәжірибе жасау арқылы көрсетілген, бірақ бөлшектердің 85 км a -ға дейін мөлшерлерінің азаюы кезінде, 65,2 мас. %-ға дейін ұлғаятын болады. Алынған нәтижелер көрсеткендей, нанодиапозонның жоғарғы шекарасы арқылы өткен кезде, бөлшектердің реакциялық қабілеті он есе артады. Ni УД-ның еруінің шектеулі дәрежесі, еруі қиын қосылыстардың түзілуімен және осы қосылыстардың осы жоғарғы шекараны бітеп қалуымен түсіндіріледі.

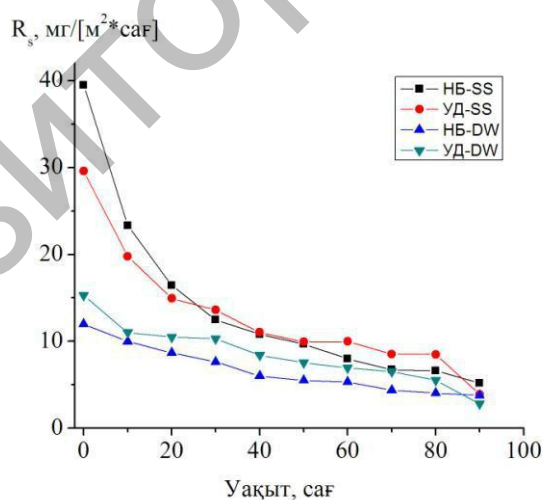
Синтетикалық сілекейлер суспензиясында (SS) a УД Ni 60 мас. %-дан артып кеткен жоқ, сол мезгілде Ni нанобөлшектер үшін a 84 мас. % құрады.

Жасанды өкпе сұйықтықтар ерітіндісінде (*SLF*) екі ұнтақ та бір тәуліктен ертерек ериді.



2 сурет - *SLF* (а), *SS* (б) және *DW* (в) ерітінділерінде никель ұнтағы УД және НБ (нанобөлшектердің) еру (α , мас. %) дәрежелерінің өзгеруі)

Тәжірибе жасау нәтижелері, физиологиялық ерітінділердегі никельдік бөлшектердің еру дәрежесі оның мөлшеріне ғана, сонымен бірге еріткіштің құрамына тәуелді екенін көруге мүмкіндік берді: еру дәрежесі бірқатар «*DW-SS-SLF*» сұйықтарда жоғары. Су суспензияларында және сілекейде еру жылдамдығының өзгеру кинетикасы ұнтақтың мөлшеріне қатысты емес (3-сурет).



3 сурет - *SS* және *DW* ерітінділерінде Ni УД және НБ (нанобөлшектер) еруінің үлестік жылдамдығының өзгеруі

Еру дәрежесін ескере отырып сілекейге және өкпе сұйығына никельдік бөлшектердің түсуі кезінде никельдік қосылыстардың жинақталу дәрежесін болжау. Ағзаға нанобөлшектердің әсері физикалық және химиялық факторлардың тұтастай қатарының (нанобөлшектердің мөлшерінің, беткі қабатының, қоспасының, құрамының, түсу тәсілінің) тигізетін әсерімен анықталады. Тыныс алу немесе ауыз қуысы арқылы ағзаға нанобөлшектердің

түсуі кезінде өкпе жолдарындағы және сілекейдегі жоғары ерушілік ұлпалар (тканьдар) мен ағзаларда уытты никель қосылыстарының бөлінуі мен шоғырлануына ықпал ететін болады, сондай-ақ әртүрлі биологиялық кедергілерді жоюға, демек, көрінетін әсерлердің күшеюіне немесе әлсіреуіне нанобөлшектердің және олардың агрегаттарының қабілетіне әсер ететін болады.

Адамның ағзасына (организміне) ауамен оттегінің түсуі, оның өмір сүруі мен тіршілік етуін анықтайтын, факторлардың бірі болып саналады. 24 сағат ішінде адамның өкпесі арқылы 10 мың литрге жуық ауа өтеді. Сондықтан олардың қоспаларының шамалы концентрациялары жағдайларында, олардың жинақталуы аса айтарлықтай болуы мүмкін, сондықтан жұтатын ауаның сапасы өмірлік маңызды экологиялық аспекті болып саналады. Ауа бойынша нанобөлшектердің таралуы және адамның өкпесіне ауамен бірге респираторлық түсуі – организмге нанобөлшектердің негізгі түсу тәсілі болып саналатыны анықталды.

Сонымен қатар, никельдің наноұнтақтарының ерігіштігі физиологиялық ерітіндінің құрамына қатысты, демек, организмге өту жолдарына қатысты болады [7]. Физиологиялық ерітінділерде никельдік бөлшектердің еру дәрежесі оның мөлшеріне ғана емес, сонымен қатар еріткіштің құрамына қатысты болады: бірқатар «*DW-SS-SLF*» сұйықтарда еру дәрежесі жоғары. Алынған қатыстылықтар (тәуелділіктер), нанобөлшектердің өту тәсіліне қатысты, организмдегі никельдік қосылыстардың еру дәрежесін және шоғырлану дәрежесін болжау үшін пайдаланылуы мүмкін. Тыныс алу кезінде организмге түсу жағдайында никель қосылыстарының шоғырлану дәрежесі жоғары болатыны анық.

Организмге никельдік қосылыстардың жинақталу тәуекелі немесе дәрежесі, ықтимал көзқарас тұрғысынан екі тізбектік оқиғалармен: 1) физиологиялық сұйықтарға бөлшектердің түсу тәуекелімен немесе дәрежесімен және 2) бөлшектердің еру тәуекелімен немесе дәрежесімен байланысты болады. Көпшілік жағдайларда нанобөлшектерді ішке жұту кезінде, диффузиялардың және өзге механизмдердің (тетіктердің) арқасында, респираторлық трактаның бүкіл бөлімдеріне тиімді таралады [8,9]. Әдебиеттерге шолулардан бізге мәлім болғандай, 80 ... 100 км мөлшеріндегі бөлшектердің 7%-ы жоғарғы тыныс алу жолдарында (мұрын қуысы, кеңірдек) шөксе, 8%-ы – өңеште жинақталатын болады, 30%-ы – альвеолярлық аймақта [10].

Сондықтан сандық мөлшердегі көзқарас тұрғысынан организмде никельдік қосылыстардың жинақталу дәрежесі немесе тәуекел, қолайсыз жағдайдың болу ықтималдығын, ал қарастырып отырған жағдайда – организмде никельдің ерігіш уытты қосылыстарының жинақталу ықтималдығын білдіреді.

Сол жағдайда, адамға және қоршаған ортаға оның тигізетін әсері бір немесе келеңсіз жағдайлардың жиынтығына әкеліп соғуы мүмкін, қажетсіз оқиғалардың, құбылыстардың немесе үдерістердің туындауы мүмкін екендік жағдайы, «қауіптілік» термині болып түсіндіріледі. Тигізетін әсерлердің қауіптілігін бағалау кезінде, белгілі бір уақыт аралығында зиянды факторлардың жинақталу жылдамдығымен, миграцияларымен және трансформацияларымен байланысты олардың әсерін назарға алу қажет. Зиянды

заттарды шоғырландыру, тиісті факторлардың әсерінен кейін ұзақ уақыт өткеннен кейін көрінетін, рақтың немесе генетикалық салдарлардың дамуы, осындай жағдайлардың мысалы болуы мүмкін.

Тәуекелді сандық тұрғыдан бағалау үшін, негізінен, коэффициент немесе тәуекел көрсеткіші немесе жай тәуекел (R_N) – әсер ететін қауіптілік факторының шамасына, мысалы, қауіптіліктің көріну жағдайларының толық санына қолайсыз оқиғалар немесе құбылыстар санының қатынасы (N) $R_N = n/N$) пайдаланылады [6].

Бұл, бірліктер немесе пайыздар үлестерінде өлшенетін қауіптілік болып көрінетін бір оқиғаға мөлшерленген (нормаланған) тәуекел.

N оқиғалар саны әдетте, бірнеше өзгермелілердің функциялары – заттың көлемі (V), уақыты (t), саны (m) немесе шоғырлануы болып саналады. Сондықтан осы шамаларға мөлшерленген көрсеткіштер пайдаланылуы мүмкін. Бұл, уақыт бірлігіндегі тәуекел немесе белгілі бір уақыт ішіндегі тәуекел болуы мүмкін.

Тәуекел ықтимал шама болып саналатындығын ескеру қажет, сондықтан олар параллель оқиғалар үшін қосылады, ал тізбектік оқиғалар үшін – көбейтіледі. Қарастырылып отырған жағдайда өкпе жолдарына нанобөлшектердің түсуі және еруі тізбектік оқиғалар болып саналады.

Өкпе сұйығына немесе сілекейге 2 сағат ішінде нанобөлшектердің түсуі R_1 ықтималдылық жағдайында болады, ал олардың организмде шоғырлануы, R_2 ерудің пропорционал дәрежесіндегі ықтималдықпен болады, яғни R_3 сұйықтағы никельдік қосылыстардың жинақталуының R_2 әлеуетті дәрежесін, содан кейін организмдегі R_4 никельдік қосылыстардың жинақталу ықтималдығын бағалауға болады.

1 кесте - 2 сағат экспозиция кезінде өкпеге никель бөлшектерінің түсуі кезіндегі никель қосылыстарының жинақталу дәрежесін бағалау

Ұнтақ	Физиологиялық сұйық	Сұйыққа нанобөлшектердің түсу ықтималдығы, R_1	Сұйықта еру ықтималдығы, R_2	Сұйықта никель қосылыстарының жинақталу ықтималдығы, R_3	Организмде никель қосылыстарының жинақталу ықтималдығы, R_4
НБ Ni 85 нм	Өкпе сұйығы	25%	35%	8,8%	13%
	Сілекей	7%	61%	4,2%	
УД Ni 350 нм	Өкпе сұйығы	20%	4%	0,8%	2,7%
	Сілекей	10%	19%	1,9%	

Нақты жақын жағдайларда, алынған деректерді ескере отырып, тыныс алу органдарының жеке қорғау құралдарын тұрақты пайдаланбайтын қызметкердің организмне, жұмыс аймағындағы ауадан С концентрациядағы никель

наноұнтағының түсуі кезіндегі никель қосындыларының шоғырлану дәрежесін мына формула бойынша болжауға болады:

$$R = n/N = (C \cdot V \cdot \tau) \cdot (R_1^1 \cdot R_2^1 \cdot R_1^2 \cdot R_2^2) / \tau_{\text{СИЗОД}}$$

мұндағы 1 және 2 индекстер – бұл нанобөлшектердің түсу аймақтары: 1 – сілекей, 2 – өкпенің альвеолярлық аймағы, V – қызметкер СИЗОД-ты пайдаланбаған уақыт ішінде өтетін ауа көлемі, τ , 1-сұйық және 2-сұйық арқылы; $\tau_{\text{СИЗОД}}$ – қорғаныс құралын пайдаланып жұмыс жасаған уақыт.

Пайдаланған әдебиеттер

1. Zhong Chen, Alice Ng, Jianzhang Yi, Xingfu Chen. Multi-layered electroless Ni–P coatings on powder-sintered Nd–Fe–B permanent magnet // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2006. – V. 302 (1) – P. 216–222.
2. Xu Ch., Sun Sh. New forms of superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications // *Advanced Drug Delivery Reviews* – 2013. – V. 65 (5) – P. 732–743.
3. Magaye R., Zhao J. Recent progress in studies of metallic nickel and nickel-based nanoparticles' genotoxicity and carcinogenicity // *Environmental toxicology and pharmacology* – 2012. – V. 34 – P. 644-650.
4. Godymchuk A.Yu., Savel'ev G.G., Gorbatenko D.V. Dissolution of Copper Nanopowders in Inorganic Biological Media // *Russian Journal of General Chemistry - Pleiades Publishing, Ltd.* – 2010. – V. 80. (5) – P. 881-888.
5. Midander K., Pan J., Leygraf C. Elaboration of a test method for the study of metal release from stainless steel particles in artificial biological media // *Corrosion science* – 2006. – V. 48. – P. 30–40.
6. Buzae C., Pacheco Blandino I.I., Robbie K. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity // *Biointerphases* – 2007. – V.2 (4) – P. 117–172.
7. Marques M.R.C., Loebenberg R., Almukainzi M. Simulated Biological Fluids with Possible Application in Dissolution Testing // *Dissolution Technologies*. – 2011. – P. 15-28.
8. Kreyling W.G., Semmler M., Erbe F., Mayer P., Takenaka S., Schulz H. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 2002. – V.166 – P. 998-1004.
9. Takenaka S., Karg E., Roth C., Schulz H., Ziesenis A., Heinzmann U. Pulmonary and systemic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats // *Environmental Health Perspectives*. – 2002. – V.109 – P. 547-551.
10. Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles // *Environmental Health Perspectives*. – 2005. – V. 113 (7) – P. 823-839.