

В. А. Семененко

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Научные руководители: научный сотрудник ИФОХ НАН Беларуси А. Р. Набиуллин, канд. хим. наук, доц. Л. Г. Петрушенко

Кафедра общей химии,

Белорусский государственный медицинский университет, г. Минск

Резюме. Доказана взаимосвязь качественных и количественных параметров наночастиц серебра со степенью их бактерицидной активности. Работа содержит результаты исследований по синтезу наночастиц серебра с возможно более оптимальными характеристиками. Результаты работы могут быть использованы в области создания более эффективных лекарственных средств на основе наночастиц серебра.

Ключевые слова: наночастицы серебра, антибактериальные свойства.

Resume. The interaction between qualitative and quantitative parameters of silver nanoparticles with a degree of bactericidal activity was proved. This work contains the results of studies on the synthesis of silver nanoparticles with possible in experimental conditions optimum characteristics. The results can be used to develop more effective drugs based on silver nanoparticles.

Keywords: silver nanoparticles, antibacterial properties.

Актуальность. Издавна известны антибактериальные, антисептические свойства серебра и его соединений, а также способность к заживлению ран. Одним из широко применявшихся лекарственных средств был ляписный карандаш на основе нитрата серебра. Позже были предложены препараты, содержащие серебро в неионизированном состоянии в виде коллоидных частиц металлического серебра (препарат колларгол) и золя оксида серебра (препарат протаргол), модификации которых прослужили в медицине более ста лет. С открытием антибиотиков и сульфаниламидов интерес к препаратам серебра снизился, однако, в связи с появлением устойчивых к антибиотикам штаммов микроорганизмов, он снова возрос. Это связано с ростом аллергических осложнений антибактериальной терапии, токсическим действием антибиотиков на внутренние органы и подавлением иммунитета. Поэтому работы по получению и изучению наночастиц (НЧ) серебра на сегодняшний день достаточно актуальны.

Цель: синтез водных растворов НЧ серебра в лабораторных условиях с последующим изучением их свойств.

Задачи:

1. Синтезировать водные растворы НЧ серебра.
2. Провести качественный анализ полученных НЧ серебра.
3. Исследовать антибактериальные свойства НЧ серебра.

Материал и методы. Нитрат серебра (х.ч.), восстановители (аскорбиновая кислота, лимонная кислота, цитрат натрия), стабилизаторы (ПВП, амидет, кремофор и др.). Использован метод Туркевича, основанный на восстановлении ионов серебра цитратом натрия.

Результаты и их обсуждение. Анализ литературы помог выявить следующие закономерности.

Патологическое действие серебра основано на повреждении клеточной стенки микроорганизма. Так, грамотрицательные бактерии имеют слой пептидогликана (2-3 нм), который находится между цитоплазматической мембраной и внешней мембраной; грамположительные бактерии, напротив, имеют слой пептидогликана приблизительно 30 нм толщиной. Следовательно, бактерицидное действие наночастиц серебра направлено на более уязвимые грамотрицательные бактерии.

Только кластеры, способные к взаимодействию с клеточной оболочкой, могут внедряться в цитоплазматическое пространство. Бактерицидный эффект НЧ сильно зависит от их размера и возрастает с его уменьшением. Только НЧ диаметром 1-10 нм способны к непосредственному взаимодействию с бактерией. Уменьшение размера НЧ сказывается на увеличении удельной поверхности бактерицидного образца и, как следствие, его суммарной активности.

Причиной неодинакового биологического действия кластеров различной формы является различный вклад граней {111}, обладающих наибольшей активностью, в суммарную поверхность частиц. В интервале 1-10 нм ~98% НЧ представляют собой декаэдры и икосаэдры, в которых присутствуют в больших количествах грани {111}. Наностержни же содержат их только на концах, что указывает на меньшую активность НЧ такой формы.

Бактериальная стенка содержит большое количество серо- и фосфорсодержащих молекул - гликопротеинов, которые взаимодействуют с НЧ серебра и вследствие этого теряют свою активность. Эффективность бактерицидного действия коллоидного серебра объясняется также способностью подавлять работу ферментов простейших организмов. Поэтому чужеродные простейшие микроорганизмы гибнут в присутствии ионов серебра из-за нарушения снабжения кислородом, необходимого для их жизнедеятельности. Внутри бактерии НЧ могут взаимодействовать с ДНК, которая при этом утрачивает способность к репликации, что опять же вызывает гибель клетки.

Решающий вклад в бактерицидные свойства оказывают ионы Ag^+ (наносеребро чувствительно к кислороду воздуха и в результате этого процесса образуются частицы с окисленной поверхностью и хемосорбированными ионами Ag^+).

За основу эксперимента был взят метод Туркевича, который также называют цитратным методом.

Для синтеза брали 100 мкл 1% раствора нитрата серебра, затем добавляли в него – 1 мл 1% раствора восстановителя (лимонная кислота или цитрат натрия) и 1 мл 1% раствора стабилизатора (ПВП, SDS, AMIDET B-112, Cremophor EL-20, ПЭГ-400, SLES). Полученные смеси разбавляли водой до 25 мл. Далее растворы нагревали до кипения при перемешивании. При кипении добавляли разбавленный раствор NaOH до появления желтоватой окраски раствора, которая при дальнейшем кипячении переходила в интенсивно-жёлтую.

Полученные наночастицы оказались различны по размерам, окраске и стабильности. Было установлено, что такая разница обусловлена варьированием концентраций восстановителя и стабилизатора, типа используемого стабилизатора (таблица 1).

Таблица 1. Влияние вида восстановителя и стабилизатора на свойства составов

Основа	1% раствор AgNO ₃ - 100 мкл										
Восстановитель	Лим-я к-та 1 г	Лим-я к-та 1 г	Цитрат натрия 1 г	Лим-я к-та 1 г	Цитрат натрия 10 г	Лим-я к-та 1 г	Лим-я к-та 1 г	Лим-я к-та 1 г	Лим-я к-та 1 г	Лим-я к-та 1 г	Лим-я к-та 1 г
Стабилизатор	ПВ П 1 г	ПВП 1 г	ПВП 1 г	ПВ П 13,2 г	-	ПВ П 1 г	SDS 1 г	AM-IDET B-112 1 г	Cre-mophor L-20 1 г	ПЭГ-400 1 г	SLES 1 г
Растворитель	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	-	-	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Изначальный цвет	Тёмно-жёлтый	Красноватый	Соломенно-жёлтый	Соломенно-жёлтый	Бледно-жёлтый	Жёлтый на свету	Золотисто-жёлтый	Золотисто-жёлтый	Жёлтый	Жёлтый	Золотисто-жёлтый
Конечный цвет	Жёлтый	Золотисто-жёлтый	Соломенно-жёлтый	Соломенно-жёлтый	Белый	Жёлтый на свету	Золотисто-жёлтый	Золотисто-жёлтый	Жёлтый	Жёлтый	Золотисто-жёлтый
Прозрачность	Мутноватый	Мутноватый	Мутный	Мутноватый	Мутный	Мутноватый	Прозрачный	Прозрачный	Мутноватый	Прозрачный	Прозрачный

На основе полученных растворов предложены препараты для наружного использования и приготовления бактерицидных бинтов, а также средства для мойки и дезинфекции помещений.

Выводы:

1 Скорость образования НЧ серебра зависит от вида восстановителя. В случае с цитратом натрия этот процесс идет быстрее, чем с лимонной кислотой. Связано это с тем, что если брать в качестве восстановителя лимонную кислоту, то потребуется еще некоторое время для того, чтобы рост рН (образование щелочной среды) перевел лимонную кислоту в форму цитрата, который собственно и будет восста-

навливать ионы серебра. К тому же, если рассматривать лимонную кислоту и цитрат в качестве стабилизаторов, последний будет намного эффективней, ведь он крепче сорбируется на поверхности и за счёт избыточного отрицательного заряда приводит к расталкиванию частиц.

2 Размеры образующихся НЧ серебра зависят от концентрации стабилизатора. Так, согласно опыту 2, образовались НЧ серебра красного цвета, большие, чем, например, в опыте 3 (между размером НЧ и длиной волны взаимодействующего с ними света наблюдается прямая зависимость). Но и концентрация стабилизатора во 2-м опыте была выше, чем в 3-м. Установлено, что при низких и высоких концентрациях стабилизатора ($5 \cdot 10^{-5}$ и $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ соответственно) образуются крупные и дефектные агрегаты серебра диаметром 15-30 нм; напротив, при промежуточной концентрации (в диапазоне $(1-5) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) получаются сферические НЧ с довольно узким распределением по размерам (диаметром 8-11 нм). К тому же, чем медленнее идет процесс образования НЧ серебра, тем лучше стабилизатор, что очень важно для изготовления устойчивых коллоидных растворов (в нашем случае таковым стабилизатором явился SLES).

3 На основе практической части работы предложены препараты для наружного использования и приготовления бактерицидных бинтов (ПЭГ и ПВП безопасны для организма человека, относительно безопасен кремофор; Амидет, SDS, SLES – пригодны только для наружного применения). Также предложены средства для мойки и дезинфекции помещений, где в качестве стабилизаторов выступают хорошо пенящиеся вещества – SDS и SLES.

V. A. Semenenko

PREPARATION OF SILVER NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

*Tutors: researcher of IFOH NAS of Belarus A.R. Nabiullin,
associate professor L.G. Petrushenko
Department of General Chemistry,
Belarusian State Medical University, Minsk*

Литература

1. Крутяков Ю. А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы// *ВВ: Успехи химии.* – 2008. – № 77(3). – С. 242 – 265.