Получено: 25.01.2023 г. | Принято: 27.01.2023 г. | DOI: https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.42.47
Научная статья

НОВЫЕ ЗЕЛЕНЫЕ ПРИРОДОПОДОБНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ БИОСИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Г.Е.Кричевский[1], д.т.н., проф., *ORCID: 0000-0001-9777-9257* / ***gek20003@gmail.com***
Н.Д.Олтаржевская[1], д.т.н., проф., ген. директор
Ю.С.Фидоровская[1], к.т.н., науч. сотр., *ORCID:0000-0001-6091-2878*
Д.Р.Гафурова[1], науч. сотр.

Аннотация. Производство наночастиц (НЧ) и производство наночастиц металлов (НЧМ) являются одними из главных направлений в нанотехнологии (НТ), поскольку НЧ, как и все НТ, являются междисциплинарными по сути и межотраслевыми по использованию. Среди всех видов НЧ, НЧМ занимают важное место и они очень широко используются в различных областях науки и техники: медицина (терапия, диагностика), защита окружающей среды, катализ, агротехника, упаковка продуктов, антимикробная обработка и др. В серии наших статей будут рассмотрены: способы производства НЧМ, их использование в различных областях медицины (ранозаживление, онкология, лечение бактериальных и вирусных заболеваний). В этой статье мы сосредоточимся на методах производства НЧМ и прежде всего на биосинтезе НЧ благородных и тяжелых металлов.

Ключевые слова: наночастицы, биосинтез, природоподобные технологии, микроорганизмы, восстановление

Для цитирования: Г.Е. Кричевский, Н.Д. Олтаржевская, Ю.С. Фидоровская, Д.Р. Гафурова. Новые зеленые, природоподобные технологии биосинтеза наночастиц благородных и тяжелых металлов. НАНОИНДУСТРИЯ. 2023. Т. 16, № 1. С. 42–47. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.42.47

Received: 25.01.2023 | Accepted: 27.01.2023 | DOI: https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.42.47
Original paper

NEW GREEN, NATURE-LIKE TECHNOLOGIES FOR THE BIOSYNTHESIS OF NOBLE AND HEAVY METAL NANOPARTICLES

G.E.Krichevsky[1], Doct. of Sci. (Tech), Prof., *ORCID: 0000-0001-9777-9257* / ***gek20003@gmail.com***
N.D.Oltarzhevskaya[1], Doct. of Sci. (Tech), Prof., General Director
Yu.S.Fidorovskaya[1], Cand. of Sci. (Tech), Researcher, *ORCID: 0000-0001-6091-2878*
D.R.Gafurova[1], Researcher

Abstract. The production of nanoparticles (NM) and metal nanoparticles (MPM) are among the main areas in nanotechnology (NT), as NM, like all NT, is interdisciplinary in nature and, actually, intersectoral in use. Among all types of NF, NFMs occupy an important place and they are very widely used in various fields of science and technology: medicine (therapy, diagnosis), environmental protection, catalysis, agricultural engineering, product packaging, antimicrobial treatment, etc. Our series of articles will cover the methods of NMFs production

[1] ООО "Колетекс", Москва, Россия / Coletex JSC, Moscow, Russia

and their application in various fields of medicine (wound healing, oncology, treatment of bacterial and viral diseases). In this paper we will focus on the methods of the NMFs production and, above all, on the biosynthesis of noble and heavy metal NMFs.

Keywords: nanoparticles, biosynthesis, nature-like technologies, microorganisms, recovery

For citation: G.E. Krichevsky, N.D. Oltarzhevskaya, Y.S. Fidorovskaya, D.R. Gafurova. New green, nature-like technologies for the biosynthesis of noble and heavy metal nanoparticles. NANOINDUSTRY. 2023. V. 16, no. 1. PP. 42–47. https://doi.org/10.22184/1993-8578.2023.16.1.42.47.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы (НЧ) благородных и тяжелых металлов (НЧБТМ) – это НЧ с особыми свойствами. Конечно, они обладают всеми общими свойствами и характеристиками (размер, форма) НЧ. Но для них характерно проявление широкого спектра разрушительного действия на клетки различных микроорганизмов и вирусов. Другими словами, НЧБТМ являются универсальными биоцидами [1, 2]. Их биоцидность обусловлена общим механизмом действия на клетки различной природы (полезные и патогенные микроорганизмы, вирусы, онкоклетки и здоровые клетки разной природы) [1, 2]. Из этого следует дуализм действия НЧБТМ на живые организмы. Они подавляют и убивают патогенные клетки, но при этом являются токсинами по отношению к здоровым клеткам. К счастью, токсичность НЧБТМ к здоровым клеткам возникает при их определенной высокой концентрации [5], что позволяет создавать их выпускные формы с низкой концентрацией металла для использования в медицине [1, 2]. Прежде чем начать использовать НЧБТМ в различных областях, их надо произвести физически.

Методы производства НЧБТМ

Методы производства НЧБТМ постоянно совершенствуются, конкурируя друг с другом по экономичности, экологичности, воспроизводимости. От метода производства, условий производства зависят базовые параметры НЧ и НЧБТМ, а именно их размер и форма [2, 3], а от этих параметров существенно зависят и ранее перечисленные базовые свойства [1, 2, 3]. В нанотехнологиях (НТ) приняты и реализуются принципиально две возможные технологии производства НЧ: синтез "сверху-вниз" (top-down) и "снизу-вверх" (bottom-up) (рис.1a). Первые – это, как правило, физические, реализуемые в жестких (высокая температура, давление, вакуум) условиях. Вторые – это химические и физико-химические, основанные на реакции восстановления катионов металлов до атомарного состояния (рис.1b). Далее атомы металлов ассоциируются до наноразмерных НЧБТМ (реакция 1) [1].

Химические и физико-химические методы требуют специфических восстановителей, часто токсичных. Аппаратура, в которой реализуются эти методы, так же как и в случае физических

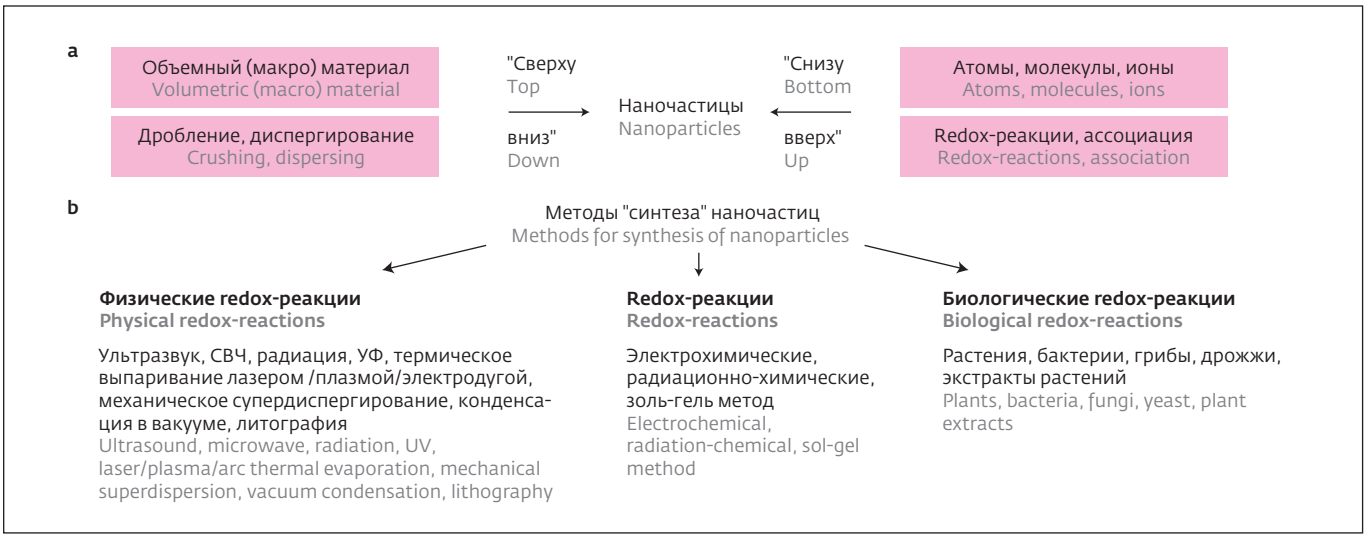

Рис.1. a – основные принципы синтеза наночастиц; b – методы синтеза наночастиц
Fig.1. a – basic principles for nanoparticle synthesis; b – nanoparticle synthesis methods

Рис.2. Гидрогели на основе альгината натрия с нитратом серебра разной концентрации
Fig.2. Sodium alginate hydrogels with different concentrations of silver nitrate

методов – сложная и дорогая. В конце прошлого века была открыта и начала развиваться новая, экологичная, экономичная зеленая природоподобная технология биосинтеза НЧБТМ. В природе при контакте катионов благородных и тяжелых металлов с компонентами клеток или продуктами метаболизма (обмена) происходит восстановление металла, а затем его ассоциация до размера наночастиц (реакция 1) [1, 2, 3].

Исходя из этого, природоподобная технология может быть реализована следующим образом:

1. Использованием растений, как фабрик по производству НЧБТМ. Растения на суше или в водоемах (водоросли) извлекают из окружающей среды с помощью корневой и капиллярной систем, водорастворимые соли металлов и далее катионы этих солей восстанавливаются до атомарного состояния, переходящего в НЧ:

$$Me^{n+} \xrightarrow[\text{Восстановление / Recovery}]{e^-} Me^0 \longrightarrow (Me^0)_n \longrightarrow \text{Наночастицы металлов / Metal nanoparticles} \quad (1)$$

   Кластеры / Clasters

   Это свойство растений используют для обезвреживания и очистки почвы от загрязнений, но таким образом можно получать и НЧБТМ. Этот способ экзотичен, поэтому его используют только для фитообогащения на почвах приисков, где добывали Au, Ag, Pt, Ni, Co, Zn. В восстановлении катионов (реакция 1) принимают участие метаболиты (продукты обмена растений) [1, 2].
2. Второе направление биосинтеза НЧБТМ – это использование биомассы растений, которые содержат метаболиты – восстановители катионов. В измельченную биомассу вводят соли металлов и при температурах в интервале от комнатной до 60 °С в щелочной среде выдерживают несколько часов. Затем отфильтровывают биомассу и получают водную дисперсию НЧБТМ [1, 2].
3. Третий вариант биосинтеза – это использование готовых конкретных метаболитов или их смесей в качестве биовосстановителей. Это направление наиболее технологичное. В качестве биовосстановителей используют продукты обмена растений и животных, в которых имеются группы, способные восстанавливать катионы и при этом окисляться. Такими биовосстановителями являются низкомолекулярные кислоты, аминокислоты, спирты, фенолы и высокомолекулярные биополимеры (полисахариды, белки) [1].
4. Еще одно направление биосинтеза НЧБТМ – это микробиологический синтез с помощью микроорганизмов и вирусов. При взаимодействии катионов металлов с клетками микроорганизмов происходит прикрепление катиона к стенке клетки, конкретно-гликопротеинам. Последний выступает в качестве биовосстановителя и переводит катион металла в атом металла с последующей агрегацией (ассоциацией) атомов металла до НЧБТМ. Эта стадия образования НЧ называется бесферментной. В результате этих превращений в стенке клетки образуются "нанокаверны", через которые внутрь клетки проникают и НЧБТМ, и катионы. Внутри клетки начинаются сложные процессы взаимодействия катионов и НЧБТМ с составляющими клетки (ДНК, РННЧБТМ образуются возле поверхности клетки и внутри клетки [1, 2]. В последнем случае в синтезе НЧ БТМ принимают участие ферменты (NADH). Двойственность этих превращений заключается в том, что при определенных высоких концентрациях катионов металлов начинается сильное разрушение основных составляющих цитоплазмы, возникает окислительный стресс (ROS) внутри клетки, приводящий к гибели клеток. Они прекращают размножаться. В этом случае проявляются биоцидные свойства НЧБТМ, о чем будет изложено в отдельной статье.

Биосинтез НЧБТМ в среде биополимеров

Эта технология выбрана нами (ООО "Колетекс") для промышленного производства НЧБТМ [7, 8, 10]. Как было сказано ранее, наиболее экономичным способом биосинтеза НЧБТМ является использование биополимеров в качестве биовосстановителей. Их используют в форме гидрогеля, в который вводится водорастворимая соль металла (прекурсор). Гидрогель выполняет три функции по отношению к катиону металла [1]:

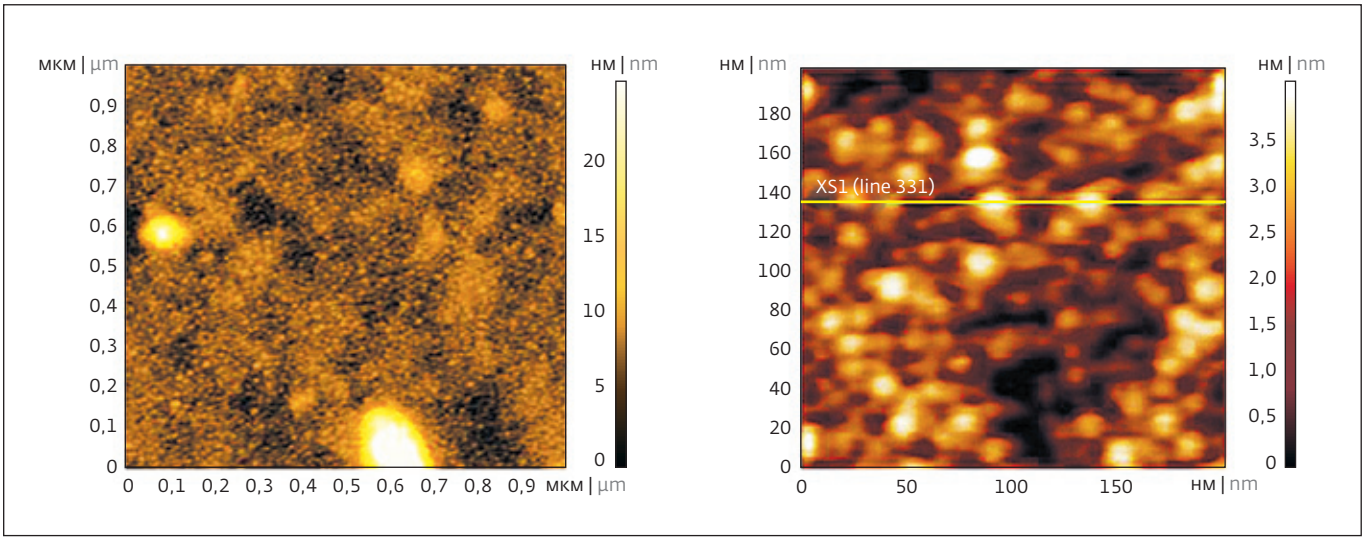

Рис.3. Спектр поглощения образца гидрогеля на основе альгината (6%) с $AgNO_3$ 0,1 М и NaOH
Fig.3. Absorption spectrum of the alginate-based hydrogel sample (6%) with 0.1 M $AgNO_3$ and NaOH

1. Роль биовосстановителя, превращающего катион в нейтральный атом, который ассоциируется до НЧБТМ (реакция 1). Это основная роль геля полимера.
2. Роль платформы – биореактора, в котором происходит биосинтез НЧБТМ. Это очень технологично, поскольку сразу образуется выпускная форма НЧ, которая может быть использована как гибридный композит "органика/неорганика". Особенно удобно использование такой формы в медицине, где гидрогелевые лечебные материалы распространены [1].
3. Роль коллоидного стабилизатора нанодисперсии НЧБТМ. Это очень важно, поскольку свойства НЧ существенно зависят от их морфологии (форма, размер) [2].

В наших работах мы используем конкретно биополимер-полисахарид альгинат натрия, извлекаемый из бурых морских водорослей. Альгиновая кислота в большом количестве содержится в этих водорослях, произрастающих в северных морях, в том числе в Белом море России. В качестве водорастворимой соли используем $AgNO_3$ – азотнокислое серебро (нитрат серебра). Общая схема биосинтеза НЧБТМ состоит в следующих стадиях:

1. Приготовление щелочного гидрогеля альгината натрия концентрации 7%. Щелочность в пределах pH 8,5–10,5 обеспечивается добавкой щелочных агентов $NaHCO_3$ и Na_2CO_3. Гидрогель готовится путем нагревания водной смеси альгината и воды при тщательном перемешивании до образования гомогенного состояния.
2. Растворение 0,1 М нитрата серебра.
3. Постепенное добавление раствора нитрата серебра в гидрогель при перемешивании. При образовании НЧ серебра бесцветный гидрогель начинает приобретать окраску желтовато-коричневого цвета (рис.3).

Появление цвета и характерных пиков на спектральных кривых поглощения (рис.3) свидетельствуют о формировании (синтезе) НЧБТМ. Этот оптический эффект (плазмонный резонанс) характерен для всех НЧБТМ. Цвет для каждого металла разный [1, 2].

Дополнительным доказательством образования НЧ серебра в условиях нашего биосинтеза были электронные снимки пленок гидрогеля имеющего характерный цвет, полученные с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии [1].

Для проведения исследования образец был подготовлен путем нанесения капли 6% геля на поверхность свежего скола слюды. Гель растекся в пятно диаметром около 5 мм. Измерение проводилось после высыхания капли.

В результате исследования (рис.4) видно, что мелкомасштабный рельеф формируется частицами округлой формы. Диаметр частиц 25 нм, высота – 2 нм.

При проведении эксперимента с образцом № 2 капля 0.6% геля была нанесена на поверхность свежего скола слюды, по которому она распределилась тонкой пленкой. Измерение проводилось после высыхания пленки при комнатной температуре. На рис.4 показан рельеф поверхности при размере скана 2×2 мкм и 1×1 мкм, на рис.5 сечение рельефа поверхности вдоль линии, показанной на рисунке. Можно считать,

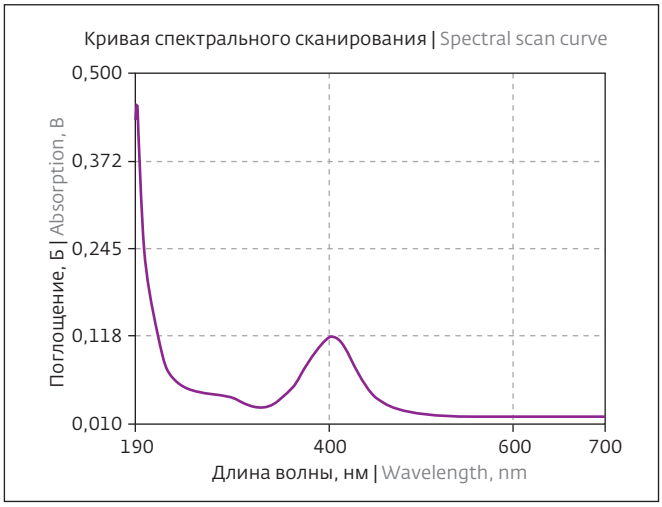

Рис.4. Рельеф поверхности пленки при размере скана 1 x 1 мкм и 200 x 200 нм

Fig.4. Film surface topography at 1 x 1 μm scan size and 200 x 200 nm

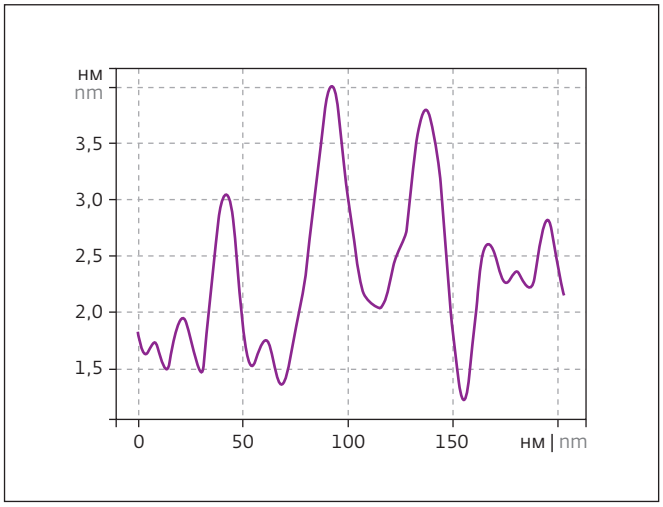

Рис.5. Сечение рельефа поверхности вдоль линии, показанной на рис.4

Fig.5. A cross-section of surface topography along the line shown in Fig.4

что этими экспериментами окончательно доказано формирование наночастиц серебра в композиции в условиях эксперимента. Они имеют форму тетраэдров высотой до 60 нм.

Биосинтез НЧ серебра в текстильных материалах (тканях) и природных растительных и белковых волокон

Природные растительные и белковые волокна (шерсть, шелк) состоят из биополимеров. Растительные волокна (хлопок, лен и др.) состоят из полисахарида-целлюлозы. Белковые волокна (шерсть и натуральный шелк) состоят: первые – из белка кератина, а вторые – из белка фиброина. Из сказанного ранее следует, что эти биополимеры и, следовательно, текстиль из них способны выступать в роли биовосстановителей катионов металлов. Это предположение было нами проверено на тканях из этих волокон. Первым признаком образования НЧ серебра на образцах текстиля является появление окраски характерного для НЧ серебра цвета (рис.8).

Спектры отражения образцов, полученных на спектральном комплексе "Датаколор", показали характерные для НЧ серебра пики (450 нм). Были получены электронные снимки волокон, обработанные нитратом серебра в щелочной среде.

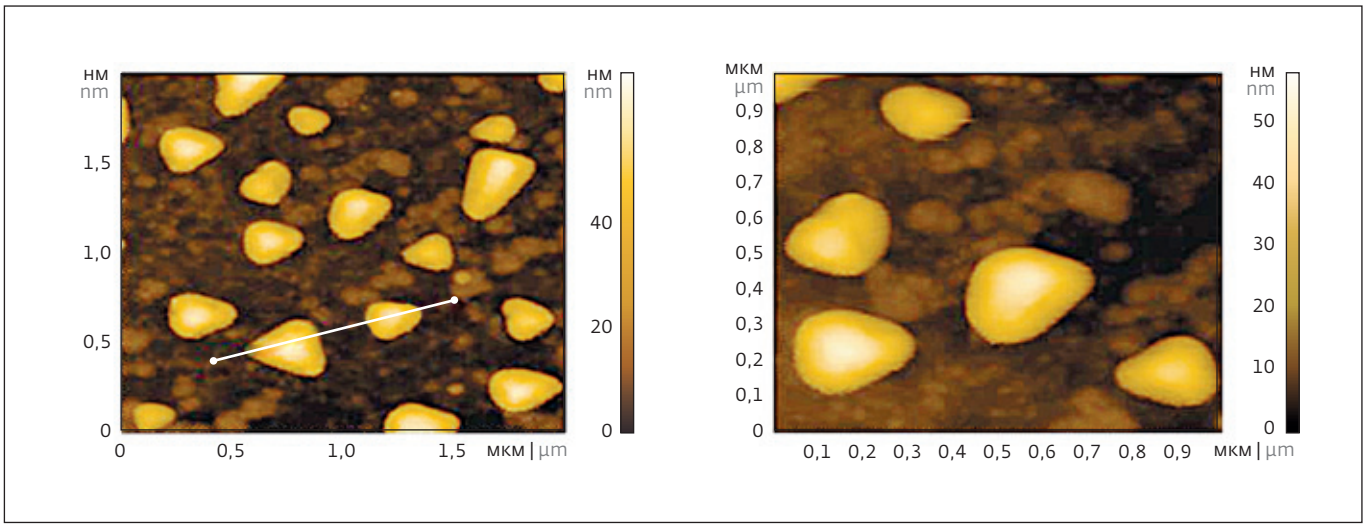

Рис.6. Рельеф поверхности пленки (исследование № 2) при размере скана 2 x 2 мкм и 1 x 1 мкм

Fig.6. Film surface topography (study no.2) at scan sizes 2 x 2 μm and 1 x 1 μm

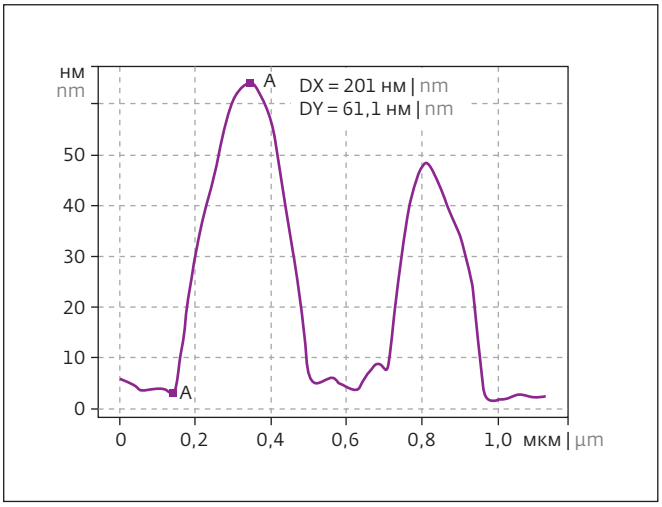

Рис.7. Сечение рельефа поверхности капли образца вдоль линии, показанной на рис.4
Fig.7. Cross-section of sample droplet surface topography along the line shown in the Fig.4

Рис.8. Ткань из хлопкового волокна (0,005 М нитрата серебра, гидроксид натрия, температура 60 °С)
Fig.8. Cotton fibre cloth (0.005 M silver nitrate, sodium hydroxide, temperature 60 °C)

На всех трех видах природных волокон (хлопок, шерсть, шелк) на поверхности синтезируются НЧ серебра.

ВЫВОДЫ

Описаны возможности производства НЧБТМ различными способами: физический, химический, физико-химический и биосинтез.

- Показано преимущество биосинтеза, который экологичен (обычная температура, водная среда), экономичен, технологичен.
- На примере биосинтеза в среде гидрогеля альгината натрия было доказано разными независимыми методами образование НЧ серебра.
- Доказано образование НЧ серебра на волокнах растительного и животного происхождения, обработанных щелочным раствором $AgNO_3$.

Поскольку НЧБТМ широко используются в различных областях науки и техники, то в следующих статьях будут рассмотрены вопросы применения НЧБТМ в этих областях и прежде всего в медицине.

ИНФОРМАЦИЯ О РЕЦЕНЗИРОВАНИИ

Редакция благодарит анонимного рецензента (рецензентов) за их вклад в рецензирование этой работы, а также за размещение статей на сайте журнала и передачу их в электронном виде в НЭБ eLIBRARY.RU.

Декларация о конфликте интересов. *Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в данной статье.*

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. **Кричевский Г.Е.** Зеленые и природоподобные технологии – основа устойчивого развития цивилизации. В 3-х т. М.: Lambert Acad. Publ. 2020. Т. 2, 3. 524 с.
2. **Кричевский Г.Е.** Основы нанотехнологии. В 2-х т. Т. 2. М.: Грин Прин. т. 2022.
3. **Хартманн У.** Очарование нанотехнологии. М.: Бином, 2008. 173 с.
4. Rajmeberan Ch. *et al.* Journal of Saudi Chem. Soc. 2016. Vol. XXX, pp. 1016.
5. Egbuna Cn. et all. Toxitity of Nanoparticles in Biomedicae Application. Jour of Toxicology. 2021. PP. 1–2.
6. **Villaverde-Cantizano G.** Reducing Agents in colloidal Nanoparticles Synthesis. Royal Soc. of Chem. 2021. PP. 1–27.
7. **Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А., Кричевский Г.Е., Щедрина М.А., Егорова Е.А.** Возможности применения полисахаридов при лечении ран. Раны и раневые инфекции. Журнал имени проф. Б.М. Костюченка. 2019. Т. 6. № 2. С. 24–31.
8. **Фидоровская Ю.С., Олтаржевская Н.Д., Медушева Е.О.** Биополимерная гидрогелевая композиция с комплексным эффектом для лечения гнойных ран. Международная конференция "Биоматериалы и нанобиоматериалы: передовые проблемы токсикологии и экологии в области безопасности". 2020. С. 24.
9. **Кричевский Г.Е.** Химическая технология текстильных материалов. Т. 1. М.: Изд. МГУ, 2000. 436 с.
10. Патент на изобретение № 2627609. Кричевский Г.Е., Гафурова Д.Р. Олтаржевская Н.Д. и др.