

УДК 677.027.4.047.42:677.042.2
DOI 10.47367/0021-3497_2022_6_123

**"ЗЕЛЕНый СИНТЕЗ" НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
ДЛЯ ПРИДАНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ
ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

**"GREEN SYNTHESIS" OF SILVER NANOPARTICLES
TO GIVE ANTIMICROBIAL PROPERTIES
TO TEXTILE MATERIALS**

Т.С. ХЛЫСТОВА, Ю.С. ФИДОРОВСКАЯ, Л.С. ПЕТРОВА
T.S. KHLYSTOVA, YU.S. FIDOROVSKAYA, L.S. PETROVA

**(ООО "Колектек",
Ивановский государственный химико-технологический университет)**

**(LCC "Coletex",
Ivanovo State University of Chemistry and Technology)**

E-mail: koletex@bk.ru; odolga@yandex.ru

В настоящее время остается актуальной задача получения текстильных материалов (ТМ) с высокими защитными антимикробными свойствами для различных областей применения. Придание антимикробных свойств ТМ преследует две основные цели: защита человека от действия микроорганизмов (для этого используют перевязочные материалы, лечебные

аппликации) и защиту от действия патогенной микрофлоры объектов, соприкасающихся с текстильными материалами (бахилы, халаты медиков, лечебное и постельное белье и т.д.). Связано это, в первую очередь, с постоянно возрастающей опасностью воздействия патогенных микроорганизмов на организм человека и выработки у них устойчивости к существующим противомикробным препаратам, причем развитие устойчивости наблюдается у микроорганизмов различных групп. Нивелировать такое негативное явление возможно при использовании для обработки текстильных материалов наночастиц серебра (НЧАг), которые обладают развитой поверхностью и уникальной антибактериальной активностью и резистентностью к широкому спектру микроорганизмов.

В работе использованы два способа синтеза НЧАг и получения антибактериальных материалов. Показана эффективность применения альгината натрия для получения НЧАг в составе печатной композиции на основе альгината натрия. Методами спектрофотометрии и электронной зондовой микроскопии определены размеры (до 60 нм) и форма НЧАг.

Разработана композиция для получения гидрозолей серебра, включающая восстановитель – моносахарид глюкозу и стабилизатор – поливинилпирролидон. Методом динамического рассеяния света определены размеры НЧАг, составляющие 70...90 нм. Подтверждена антибактериальная активность текстильных материалов, обработанных синтезированными НЧАг.

At present, the problem of obtaining textile materials (TM) with high protective antimicrobial properties for various fields of application remains relevant. Imparting antimicrobial properties to TM has two basic goals: protection a person from the action of microorganisms (for this, dressings, medical applications, etc. are used) and protection from the action of pathogenic microflora of objects in contact with textile materials (shoe covers, medical gowns, medical and bed underwear, etc.). This is primarily due to the ever-increasing risk of exposure to pathogenic microorganisms on the human body and the emergence of their resistance to existing antimicrobial drugs. At the same time, the emergence of resistance was observe in microorganisms of various groups. It is possible to neutralize such a negative phenomenon by using silver nanoparticles for processing textile materials, which have a developed surface and unique antibacterial activity.

The paper describes two methods for the synthesis of silver nanoparticles and the preparation of antibacterial materials and resistance to a wide range of microorganisms groups. Two methods for the synthesis of AgNPs and the preparation of antibacterial materials was used. The effectiveness of using sodium alginate for the preparation of NPs included in the printed composition based on sodium alginate was showed. The sizes (up to 60 nm) and shape of AgNPs were determined by spectrophotometry and electron probe microscopy.

A composition for obtaining silver hydrosols in solution has been developed, including a reducing agent - glucose monosaccharide and a stabilizer - polyvinylpyrrolidone. The sizes of AgNPs were determined by the method of dynamic light scattering and amounted to 70–90 nm. The antibacterial activity of textile materials treated with synthesized AgNPs was confirmed.

Ключевые слова: наночастицы серебра, альгинат натрия, глюкоза, антибактериальная активность.

Keywords: silver nanoparticles, sodium alginate, glucose, antibacterial activity.

Введение

В последние годы для борьбы с патогенными микроорганизмами получило распространение применение ионов металлов, особенно ионов серебра, которые обладают выраженным бактерицидным, противогрибковым и антисептическим действием и служат высокоэффективным обеззараживающим средством в отношении широкого круга патогенных микроорганизмов, вызывающих острые инфекции. Особое внимание обращено на НЧА_g, характеризующихся уникальными свойствами. Они имеют чрезвычайно высокую резистентность к большинству патогенных микроорганизмов, большую удельную площадь поверхности, что увеличивает область контакта серебра с бактериями или вирусами, значительно улучшая его антимикробные действия [1]. Таким образом, применение серебра в виде наночастиц позволяет существенно снизить его концентрацию с сохранением всех бактерицидных свойств, при этом, практически не проявляя токсичность по сравнению с ионной формой. Разработаны многочисленные физические, химические, физико-химические методы синтеза наночастиц металлов, недостатками которых являются токсичность в случае использования химического синтеза, дороговизна и сложность требуемого оборудования для физических и физико-химических способов [2...5]. Для химического синтеза НЧА_g используют восстановители различной природы [6...8]. К ним относят такие биологически активные вещества, как флаваноиды, например кверцетин [9]. Наиболее интересно сочетание кверцетина и метода обратных мицелл [10]. Основным недостатком такого способа – применение органических растворителей, что не позволяет внедрять полученные частицы в медицинскую практику. Значимым направлением в области получения НЧА_g является "зеленый" биосинтез на основе биовосстановителей – растительных компонентов, водорослей и бактерий [11...13]. Показана эффективность использования экстракта кожуры папайи в процессе получения НЧА_g, наличие аминогруппы и карбоксильной группы в реакционной смеси способствуют восстановле-

нию ионов серебра до наночастиц. Подтверждена активность таких частиц по отношению к *E.coli* и *S. Aureus* [14]. Перспективным является использование биоактивных полисахаридов морских водорослей и моносахаридов в качестве восстановителей для получения структурированных частиц серебра [15]. Полученные в этом случае НЧА_g могут найти применение для создания антибактериальных профилактических и медицинских ТМ [16].

Цель настоящего исследования заключалась в разработке экологически безопасных методов синтеза НЧА_g, применяемых в дальнейшем для получения функциональных волокнистых материалов с использованием технологий отделки текстиля.

Методы

Для получения защитных ТМ и изделий с антибактериальными свойствами в работе изучались методы биологического восстановления серебра ("зеленый синтез"), для этого в качестве восстановителей были выбраны 2 природных вещества: полисахарид альгинат натрия и моносахарид глюкоза, традиционно используемые в красильно-отделочных процессах. В первой части работы получали НЧА_g по следующей схеме: из сухой субстанции альгината натрия готовили 6,0%-ный гидрогель путем перемешивания и набухания в дистиллированной воде в течение 18 ч при t 35...40°C. После процеживания для создания необходимой щелочной среды в системе с целью синтеза наночастиц использовался 0,1М Na₂CO₃. В качестве прекурсора для синтеза НЧА_g служил 0,05%-ный водный раствор нитрата серебра, вводимый в гель при перемешивании, на низкоскоростной мешалке в течение 2-х ч до наблюдаемого стабильного перехода цвета гидрогеля от светло-коричневого до темно-коричневого. Спектры синтезированных гидрозолей серебра снимали на спектрофотометре СФ-102, с контролем системы в течение 48 ч. Во второй части исследования для синтеза НЧА_g использовали водный раствор нитрата серебра квалификации "ч.д.а.". Концентрация серебра в исследуемых составах варьировалась от $0,47 \cdot 10^{-4}$ до 0,0177 моль/дм³. В качестве восстановителя применяли водный раствор

глюкозы с концентрацией от 0,0094 до 0,035 моль/дм³, который готовили путем внесения соответствующей навески в охлажденную бидистиллированную воду. Синтез наночастиц осуществляли посредством смешения раствора нитрата серебра определенной концентрации с раствором восстановителя, после чего нагревали до температуры кипения в течение 10 мин. Спектры синтезированных гидрозолей серебра снимали на спектрофотометре U-2001.

Размер полученных НЧА_g определяли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer NANO фирмы Malvern.

Результаты и обсуждение

Полисахарид альгинат натрия широко используется как загуститель в текстильной печати активными красителями в виде гидрогеля. Он разрешен для применения в медицине благодаря своим природным свойствам, позволяющим отнести его к пролекарствам: содержит много микроэлементов, способствует регенерации тканей, остановке кровотечений, биосовместим, антиаллергенен. Данный природный полисахарид содержится в морских водорослях рода ламинарии, имеет среднюю молекулярную массу 30...220 кДа. Применение альгината натрия как восстановителя способствует синтезу НЧА_g, что позволяет осуществлять применение препарата на основе солей серебра в минимальных дозировках, нивелируя возможный токсический эффект от использования тяжелого металла, а также усиливает антибактериальный эффект готового изделия. В процессе создания текстильного изделия с нанесенной биополимерной композицией по технологии плоскошаблонной текстильной печати на основе загустителя – биополимера альгината натрия и соли серебра, вводимой в загустку, альгинат выполняет несколько функций:

- биовосстановителя, превращающего катионы металлов в атомы металлов, образующих ассоциаты наночастиц;
- коллоидного стабилизатора размера наночастиц;
- загустителя при осуществлении технологии текстильной печати.

Общую схему происходящего биосинтеза НЧА_g в среде альгината натрия можно записать следующим образом:



где БВ – биовосстановитель; ОБВ – кислородный биовосстановитель.

Для выбора оптимального (желательно, минимального) количества нитрата серебра проводился эксперимент с инкубацией на культуральных средах при температуре 36°С в течение 48 ч.

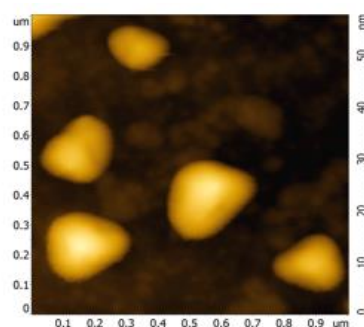


Рис. 1

На рис. 1 показано распределение наночастиц серебра в анализируемом геле альгината натрия.

Доказательством образования наночастиц в используемой для печати загущенной композиции являются результаты зондовой микроскопии. Анализ наличия наночастиц проводился на аппарате НТegra. Анализируемый гель альгината натрия, содержащий 0,05% AgNO₃ в среде 0,1M Na₂CO₃ наносился на поверхность свежего скола слюды. Измерение проводилось после высыхания геля. НЧА_g выкристаллизовались в виде тетраэдров высотой до 60 нм.

Экспериментальное подтверждение образования НЧА_g в среде альгината натрия и соответствующие значения КОЕ (колониеобразующие единицы), характеризующие антимикробные свойства разрабатываемого ТМ, показало возможность применять нитрат серебра в минимальном количестве – 0,05%. Для подтверждения активности выбранного антимикробного агента нитрата серебра был проведен анализ на референт-

ном штамме *Staphylococcus aureus* ATCC 29213. Пробы инкубировали в термостате при $t +35^{\circ}\text{C}$. В пробирку 1 внесли анализируемую пробу с альгинатом и серебром, в пробирку 2-ТМ, в качестве контроля выступала исходная тест культура без анализируемой композиции.

Спустя 24 часа производили высевы на чашки с плотной питательной средой с дальнейшим подсчетом количества выросших колоний. Результаты представлены в табл. 1 (анализ антибактериальной активности).

Т а б л и ц а 1

№ пробы	Исх. концентрация <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213, КОЕ/мл	Концентрация <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213 через 24ч, КОЕ/мл
№1	$1,1 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^6$
№2 материал текстильный	$1,1 \cdot 10^8$	$2,6 \cdot 10^8$
контроль	$1,1 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^8$

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие нитрата серебра в выбранной концентрации 0,05% в геле альгината натрия, нанесенном на ТМ, позволяет существенно снизить число КОЕ в экспериментальной среде со штаммом *Staphylococcus aureus*.

Для придания антибактериальных свойств ТМ также используется традиционный способ пропитки. Метод реализуем в производственных условиях на традиционном оборудовании и не требует больших затрат. В этом случае рационально использовать готовые гидрозоли НЧАг, полученные при использовании в качестве восстановителя глюкозы.

Для достижения максимально возможной степени восстановления серебра была проведена оптимизация концентрационных параметров восстановителя – глюкозы. В процессе эксперимента при постоянной концентрации нитрата серебра в растворе, составляющей 0,00118 Моль/л, варьировали концентрацию глюкозы от 0,0094 до 0,0351 Моль/л. Цвет раствора в зависимости от концентрации изменяется от прозрачного до ярко-желтого и коричневого. На рис. 2 (спектры оптического поглощения гидрозолей серебра при концентрации глюкозы: 1 – 0,0094, 2 – 0,017, 3 – 0,024, 4 – 0,035 Моль/дм³) приведены результаты спектрофотометрических исследований, из которых видно, что оптимальная концентрация глюкозы (кривая 3) составляет 0,024 Моль/дм³. В этом случае раствор имеет максимальную оптическую плотность и

светло-коричневый цвет, размер частиц серебра составляет 70...80 нм.

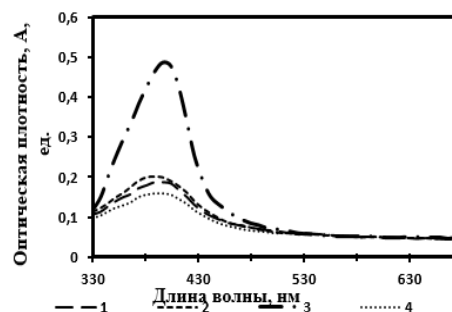


Рис. 2

Для получения устойчивых в течение длительного времени НЧ серебра с требуемыми свойствами необходимо вводить в процессе их синтеза тот или иной стабилизатор. Для стабилизации полученных гидрозолей использовали поливинилпирролидон – инертный полимер, растворимый в воде, который не оказывает вредного действия при абсорбции кожей, внутривенном вливании, не вызывает сенсibilизации ни при первичном, ни при вторичном применении, является наполнителем при изготовлении таблетированной формы лекарственных препаратов. Введение поливинилпирролидона в концентрации $1,5 \cdot 10^{-3}$ /дм³ обеспечивает стабильность гидрозолей в течение длительного периода времени, размер частиц в гидрозоле остается постоянным и составляет 90...70 нм. В случае синтеза НЧАг в альгинате натрия также был применен стабилизатор – гидроксипропилметилцеллюлоза в концентрации 2,0%.

Определение антимикробной активности пропитанных тканей проводили с использованием метода "дисков". Применялись культуры *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*. Было установлено, что текстильные материалы, обработанные по технологии плюсования, обладают повышенной антибактериальной активностью к данным бактериальным культурам.

Таким образом, представленные "зеленые" методы синтеза обеспечивают получение активных НЧА_g, которые могут использоваться для придания антибактериальных свойств ТМ медицинского и профилактического назначения.

ВЫВОДЫ

Разработан протокол синтеза НЧА_g с использованием нетоксичных восстановителей, глюкозы и альгината натрия. Методами спектрофотометрии, динамического рассеяния света и электронной зондовой микроскопии показано образование НЧА_g в присутствии биовосстановителей. Подобраны стабилизирующие агенты для исследуемых систем.

Определены размеры НЧА_g, составляющие в зависимости от применяемого восстановителя для альгината натрия от 15...20 до 60 нм, для глюкозы 70...90 нм и подтверждена их высокая антимикробная активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кричевский Г.Е.* Зеленые и природоподобные технологии – основа устойчивого развития цивилизации для будущих поколений. – М., 2019, Т. 2.
2. *Dastjerdi R., Montazer M.* A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties // *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. V.79. N 1. P. 5...18.
3. *Dubas S. T., Kumlangdudsana P., Potiyaraj P.* Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. V.289. № 1-3. P. 105...109.
4. *Yun G. et al.* Synthesis of Metal Nanoparticles in Metal-Phenolic Networks: Catalytic and Antimicrobial Applications of Coated Textiles // *Advanced healthcare materials*. – 2018. V. 7. № 5. P. 170...179.

5. *Perkas N., Perelshtein I., Gedanken A.* Coating textiles with antibacterial nanoparticles using the sonochemical technique // *Journal of Machine Construction and Maintenance. Problemy Eksploatacji*. – 2018. V. 4. P. 15...26.

6. *Егорова Е.М., Кубатиев А.А., Швец В.И.* Биологические эффекты наночастиц металлов. – М.: Наука, 2014.

7. *Петрова Л.С., Липина А.А., Зайцева А.О., Одинцова О.И.* Использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2018, №6. С. 81...85.

8. *Дмитриева А. Д., Кузьменко В.А., Одинцова Л.С., Одинцова О.И.* Синтез и использование наночастиц серебра для придания текстильным материалам бактерицидных свойств // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2015. Т. 58. №. 8. С.67...70

9. *Park Y., Hong Y.N., Weyers A. et al.* Polysaccharides and phytochemicals: a natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles // *IET Nanobiotechnol*. – 2011. V. 5. № 3. P. 69...78.

10. *Rafique M., Sadaf I., Rafique M.S. et al.* A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications // *Artif. Cells, Nanomed. Biotechnol*. – 2017, V45. №7. P.1272...1291.

11. *Balavandy S.K., Shameli K., Abidin Z.Z.* Rapid and Green Synthesis of Silver Nanoparticles via Sodium Alginate Media // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2015. V. 10. P. 486...497.

12. *Zahran M.K., Ahmed H.B., El-Rafie M.H.* Alginate mediate for synthesis controllable sized AgNPs // *Carbohydrate Polymers*. – 2014, V. 111. P. 10...17.

13. *Lomeli-Marroquin D., Cruz D. Medina, Nieto-Argüello A. et al.* Starch mediated synthesis of mono- and bimetallic silver/gold nanoparticles as antimicrobial and anticancer agents // *Int. J. Nanomedicine*. – 2019. V.14. P. 2171...2190

14. *Santos S.A., Pinto R.J., Rocha S.M. et al.* Unveiling the chemistry behind the green synthesis of metal nanoparticle // *ChemSusChem*. – 2014. V.7. № 9. P.2704...2711

15. *Bhagyaraj S., Krupa I.* Alginate-Mediated Synthesis of Hetero-Shaped Silver Nanoparticles and Their Hydrogen Peroxide Sensing Ability // *Molecules*. – 2020. V. 25. P. 435...444.

16. *Быркина Т.С., Гафурова Д.Р., Олтаржевская Н.Д., Кричевский Г.Е.* Исследование возможности снижения микробной обсемененности композиции на основе альгината натрия // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2017, №1. С.341...345.

REFERENCES

1. *Krichevsky G.E.* Green and natural technologies - the basis of sustainable development of civilization for future generations. – Moscow, 2019, Vol. 2.
2. *Dastjerdi R., Montazer M.* A review on the application of inorganic nano-structured materials in the

modification of textiles: focus on anti-microbial properties // *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. V. 79. N 1. P. 5...18.

3. *Dubas S. T., Kumlangdudsana P., Potiyaraj P.* Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. V. 289. N 1-3. P. 105...109.

4. *Yun G. et al.* Synthesis of Metal Nanoparticles in Metal-Phenolic Networks: Catalytic and Antimicrobial Applications of Coated Textiles // *Advanced healthcare materials*. – 2018. V. 7. N 5. P. 170...179.

5. *Perkas N., Perelshtein I., Gedanken A.* Coating textiles with antibacterial nanoparticles using the sonochemical technique // *Journal of Machine Construction and Maintenance. Problemy Eksploatacji*. – 2018. V. 4. P. 15...26.

6. *Egorova E.M., Kubatiev A.A., Shvets V.I.* Biological effects of nano-particles of metals // *M.: Nauka*, 2014.

7. *Petrova L.S., Lipina A.A., Zaitseva A.O., Odintsova O.I.* The use of silver nanoparticles to impart bactericidal properties to textile materials // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2018, №6. P. 81...85.

8. *Dmitrieva A. D., Kuzmenko V. A., Odintsova L. S., Odintsova O. I.* Synthesis and use of silver nanoparticles to impart bactericidal properties to textile materials // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Chemistry and chemical technology*. – 2015, №. 8. P.67...70

9. *Park Y., Hong Y.N., Weyers A. et al.* Polysaccharides and phytochemicals: a natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles // *IET Nanobiotechnol*. – 2011. V. 5.N 3. P. 69...78.

10. *Rafique M., Sadaf I., Rafique M.S. et al.* A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications // *Artif. Cells, Nanomed. Biotechnol*. – 2017. V45. N7. P.1272...1291.

11. *Balavandy S.K., Shameli K., Abidin Z.Z.* Rapid and Green Synthesis of Silver Nanoparticles via Sodium Alginate Media // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2015. V. 10. P. 486...497.

12. *Zahran M.K., Ahmed H.B., El-Rafie M.H.* Alginate mediate for synthesis controllable sized AgNPs // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. V. 111. P. 10...17.

13. *Lomeli-Marroquín D., Cruz D. Medina, Nieto-Argüello A. et al.* Starch mediated synthesis of mono- and bimetallic silver/gold nanoparticles as antimicrobial and anticancer agents // *Int. J. Nanomedicine*. – 2019. V.14. P. 2171...2190

14. *Santos S.A., Pinto R.J., Rocha S.M. et al.* Unveiling the chemistry behind the green synthesis of metal nanoparticle // *ChemSusChem*. – 2014. V.7. N 9. P.2704...2711

15. *Bhagyaraj S., Krupa I.* Alginate-Mediated Synthesis of Hetero-Shaped Silver Nanoparticles and Their Hydrogen Peroxide Sensing Ability // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 435...444.

16. *Byrkina T.S., Gafurova D.R., Oltarzhevskaya N.D., Krichevsky G.E.* Investigation of the possibility of reducing microbial contamination of a composition based on sodium alginate // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2017, №. 367. P.341...345.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов ИГХТУ. Поступила 14.11.22