

Модифицирование наноструктурного оксигидроксида алюминия частицами коллоидного серебра

**О. В. Бакина, Е. А. Глазкова, А. С. Ложкомоев, Н. В. Сваровская,
А. Н. Серова, М. И. Лернер**

Проведено модифицирование наноструктурного оксигидроксида алюминия частицами коллоидного серебра с целью предотвращения микробиологического обрастания сорбционного материала. Полученные частицы серебра стабилизируются за счет адсорбции на нанопластинах оксигидроксида алюминия. Показано, что модифицирование сорбента коллоидным серебром не приводит к снижению сорбционной емкости по отношению к микроорганизмам.

Ключевые слова: адсорбция, коллоидное серебро, наноструктурный оксигидроксид алюминия, биологическое обрастание.

A modification of nanostructured aluminium oxide-hydroxide of colloidal silver to prevent microbiological fouling sorption material. These silver particles are stabilized by adsorption on nanosheets of aluminum oxide-hydroxide. Shown that the modification of the sorbent colloidal silver does not lead to a decrease in sorption capacity with respect to microorganisms.

Key words: adsorption, colloidal silver, nanostructured aluminium oxide-hydroxide, biological fouling.

Введение

Разработка новых методов очистки воды от микробиологических загрязнений становится все более актуальной проблемой. Хлорирование, озонирование или ультрафиолетовое облучение, эффективное только при условии бесцветной и прозрачной воды, обеспечивают меньшую бактериальную безопасность, чем фильтрационные методы. Обычно для извлечения микроорганизмов применяют мембранные фильтры, имеющие низкую пропускную способность. В связи с этим актуально использование высокоэффективных адсорбентов для очистки воды от бактерий и вирусов. Перспективным микробиологическим сорбентом является наноструктурный оксигидроксид алюминия, имеющий открытую систему пор и высокие адсорбционные характеристики. Эффективность удерживания микроорганизмов оксигидроксидом алюминия объясняют [1] наличием у него электроположительного заряда поверхности и особой текстурой частиц. Одним из методов синтеза наноструктурного адсорбента

является реакция взаимодействия с водой нанопорошка алюмонитридной композиции (Al/AlN), полученного методом электрического взрыва алюминиевой проволоки в атмосфере азота [2]. С целью уменьшения гидродинамического сопротивления потоку жидкости проводят иммобилизацию оксигидроксида алюминия на полимерных микроволокнах из ацетата целлюлозы [3]. Межволоконное поровое пространство составляет не менее 7 мкм, удельная поверхность сорбционного материала 120 м²/г, сорбционная емкость по бактериям — 10⁵ колониеобразующих единиц на 1 см² сорбционного материала (КОЕ/см²). 1 КОЕ соответствует 1 жизнеспособной бактерии [4].

Основная проблема, возникающая при эксплуатации сорбционного материала — биологическое обрастание. Из литературы известно [5], что широким спектром антимикробного действия обладает серебро, причем коллоидные частицы наиболее активны по сравнению с ионами и массивным металлом. Токсическое влияние серебра на клетки про- и эукариотных микроорганизмов объясняют его

связыванием с мембранно-ассоциированными белками и липидной стромой мембран, вследствие чего происходит изменение трансмембранного потенциала и, в некоторых случаях, пробой клетки [6 – 8]. Таким образом, целесообразно проводить модифицирование сорбционного материала частицами коллоидного серебра для предотвращения биообрастания. При этом главным вопросом остается стабилизация золя серебра и сохранение микробиологической активности модифицированного сорбционного материала в рамках требуемых условий хранения и применения. Цель данной работы — исследование процессов формирования и стабилизации частиц коллоидного серебра на нанопластинах оксигидроксида алюминия, а также предотвращения биообрастания модифицированного сорбционного материала.

Методика эксперимента

Микрофотографии частиц были получены методом просвечивающей ПЭМ (JEM-100 CXII JEOL) и сканирующей СЭМ (Philips SEM 515) электронной микроскопии. Удельную поверхность модифицированного адсорбента определяли методом тепловой десорбции азота на анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр М” и рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера. Измерение спектров оптического поглощения раствора коллоидного серебра проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в диапазоне длин волн 200 – 700 нм на спектрофотометре “Spekol 1300” в кварцевой кювете (длина оптического пути кюветы $d = 10$ мм). Среднемассовое распределение частиц по размерам контролировали на дисковой центрифуге CPS DC-24000 с помощью спектров динамического светорассеяния. Дзета-потенциал частиц определяли методом макроэлектрофореза на экспериментальной установке с U-образной трубкой и платиновыми электродами. Концентрацию жизнеспособных клеток определяли посевом на чашки Петри с плотной питательной средой и методом мембранных фильтров [9, 10].

Наноструктурный оксигидроксид алюминия получали реакцией гидролиза нанопорошка Al/AlN, состоящего из 30% масс. Al и 70% масс. AlN. Частицы оксигидроксида алюминия представляют собой агломераты наночастиц размером 0,3 – 5,0 мкм, с удельной поверхностью 350 м²/г. Для приготовления раствора коллоидного серебра использовали методику, основанную на восстановлении нитрата серебра танином в присутствии буферного раствора тетрабората и гидроксида натрия (рН = 9,8). Концентрацию

AgNO₃ варьировали в пределах 5 – 50 мг/л. Выбор концентрации обусловлен диаграммой состояния золя серебра [11]: при содержании AgNO₃ свыше 50 мг/л образуются неустойчивые системы, наблюдается коагуляция и последующая седиментация образовавшихся агрегатов. Формирование металлических наночастиц серебра и агрегативную устойчивость коллоидных растворов контролировали в течение 30 суток. Для модифицирования оксигидроксида алюминия использовали статический метод осаждения частиц коллоидного серебра: навеску сорбента ($m = 0,1$ г) помещали в 5 мл мицеллярного раствора, содержащего частицы серебра и выдерживали в течение 0,5 – 1500,0 мин. Адсорбцию частиц коллоидного серебра наноструктурным оксигидроксидом алюминия изучали по изменению концентрации адсорбтива в растворе по падению интенсивности соответствующей полосы ($\lambda = 390 – 400$ нм) в спектре оптического поглощения. Изучение сорбции микроорганизмов модифицированным сорбционным материалом проводили в динамических условиях. Для создания модельного раствора в дехлорированную водопроводную воду вносили суспензию микроорганизмов *Escherichia coli* 1257, концентрацию которых определяли по стандарту Российского государственного института медицинских и биологических препаратов им. Л.А. Тарасевича.

Результаты и обсуждение

Спектры оптического поглощения мицеллярных растворов серебра, содержащих от 5 до 20 мг/л AgNO₃, имеют интенсивную полосу поглощения с одиночным максимумом при длине волны $\lambda = 390 – 400$ нм (рис. 1, кривые 1, 2) и соответствуют

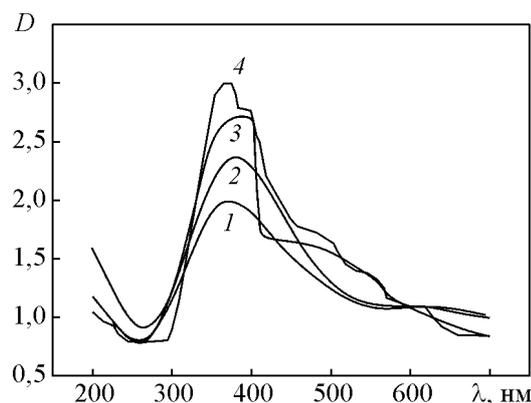


Рис. 1. Изменение спектров оптического поглощения частиц коллоидного серебра в зависимости от концентрации исходного раствора AgNO₃ и времени экспозиции: 1 — 5 мг/л AgNO₃; 2 — 20 мг/л AgNO₃; 3 — 30 мг/л AgNO₃; 4 — 5 мг/л AgNO₃ через 48 часов экспозиции.

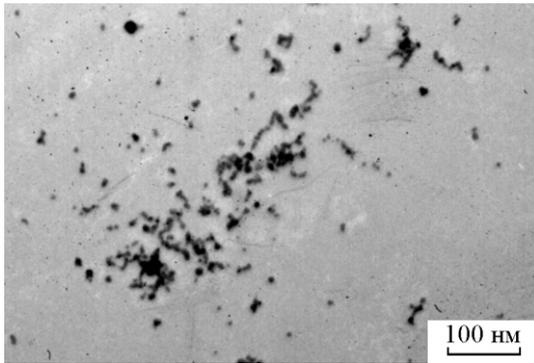


Рис. 2. ПЭМ-изображение частиц коллоидного серебра.

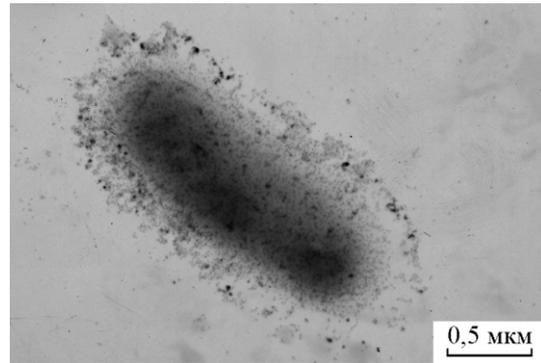


Рис. 4. ПЭМ-изображение бактерии E.coli с адсорбированными частицами коллоидного серебра.

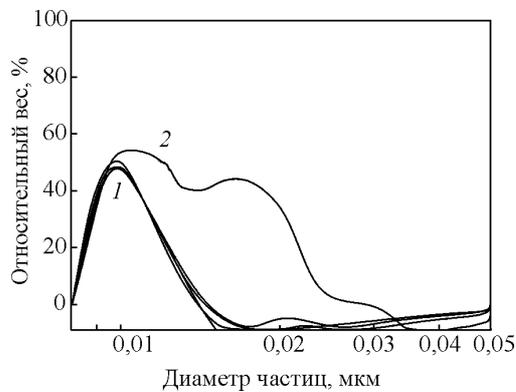


Рис. 3. Среднемассовое распределение частиц по размерам: 1 – 0 часов экспозиции; 2 – 48 часов экспозиции.

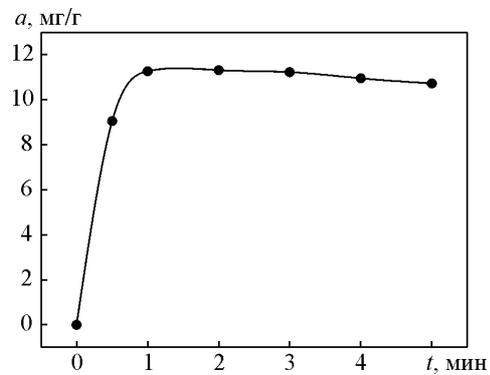


Рис. 5. Кинетическая кривая адсорбции частиц коллоидного серебра оксигидроксидом алюминия.

спектру слабозаимодействующих наночастиц серебра (желтого цвета). Методом просвечивающей электронной микроскопии показано формирование в полученных растворах наночастиц округлой формы (рис. 2) с максимумом среднемассового распределения частиц по размерам 10 нм (рис. 3). Увеличение концентрации серебра в выбранном диапазоне ведет к приросту интенсивности в максимуме поглощения (рис. 1, кривая 2), при этом смещения полосы не происходит. При увеличении концентрации серебра до 30 мг/л золь приобретает коричневый оттенок, что приводит к образованию плеча в спектре поглощения в области 420 нм и свидетельствует о появлении агрегатов в системе уже во время синтеза (рис. 1, кривая 3). Авторами [11] показано, что основной причиной резкого снижения агрегативной устойчивости является уменьшение поверхностного потенциала частиц. Действительно, величина электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) частиц серебра в гидрозолях изменяется от -46 мВ (20 мг/л AgNO_3) до -30 мВ (30 мг/л AgNO_3). Увеличение размера частиц серебра вследствие агрегации ведет к

снижению его антимикробной активности. Полученные коллоидные частицы размером 10 нм наиболее активны при адсорбции на клеточной стенке микроорганизмов (рис. 4). Таким образом, в условиях эксперимента нецелесообразно проводить увеличение концентрации AgNO_3 выше 20 мг/л.

Основной проблемой при синтезе наночастиц серебра является устойчивость золь с узким распределением металлических наночастиц и средним размером около 10 нм. До недавнего времени такие золи удавалось получить только стабилизацией органическими реагентами: желатином, поливинилпирролидоном и т.д. [12, 13]. Устойчивость наночастиц в данном случае достигалась благодаря электростатической стабилизации, препятствующей их агрегации и росту. Однако внесение дополнительных химических веществ нежелательно для модифицирования микробиологических фильтров. Полученные образцы в течение 48 часов заметно агрегируют. В спектре фиксируется снижение интенсивности поглощения в максимуме полосы с одновременным формированием плеча в длинновол-

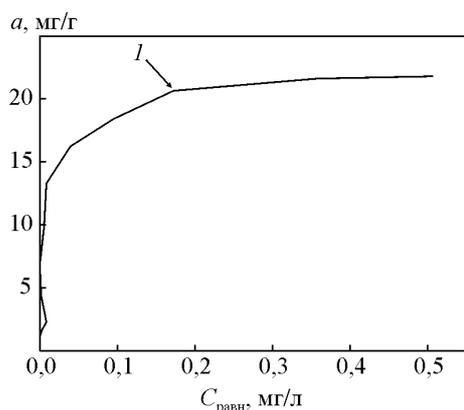


Рис. 6. Изотерма адсорбции частиц коллоидного серебра наноструктурным оксигидроксидом алюминия.

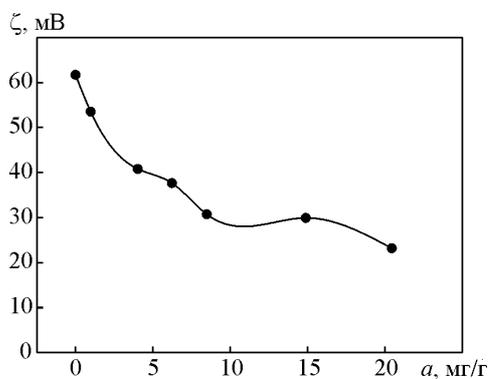
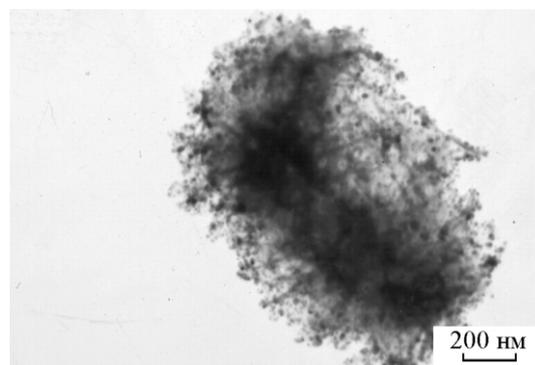


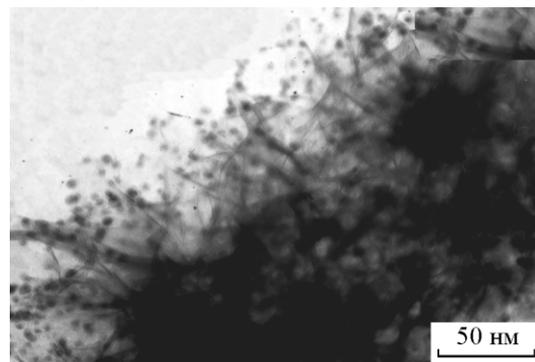
Рис. 7. Зависимость ζ-потенциала частиц оксигидроксида алюминия от количества адсорбированных частиц коллоидного серебра.

новой области $\lambda = 420$ нм (рис. 1, кривая 4). Это подтверждается кривой среднемассового распределения частиц по размерам, где помимо основной полосы (10 нм) формируется плечо в области 18 нм (рис. 3, кривая 2). В связи с этим для адсорбции использовали только свежеприготовленные золи.

Адсорбция наночастиц серебра описывается крутой кинетической кривой (рис. 5), свидетельствующей о том, что более 80% частиц адсорбируется в течение первых двух минут. Изотерма адсорбции имеет выпуклый характер, достаточно быстро выходит на плато и описывается уравнением Лэнгмюра (рис. 6). При адсорбции серебра плотного монослоя на поверхности оксигидроксида алюминия не образуется и даже в точке 1 (рис. 6), соответствующей величине адсорбции 20 мг/г, не происходит полного экранирования заряда. ζ-потенциал оксигидроксида алюминия в зависимости от количества адсорбированных частиц коллоидного изменяется от 62 до 21 мВ (рис. 7). При адсорбции наноструктурным оксигидроксидом алюминия частиц коллоидного серебра удельная поверхность адсорбента незна-



а



б

Рис. 8. ПЭМ-изображения наноструктурного оксигидроксида алюминия с адсорбированными частицами коллоидного серебра.

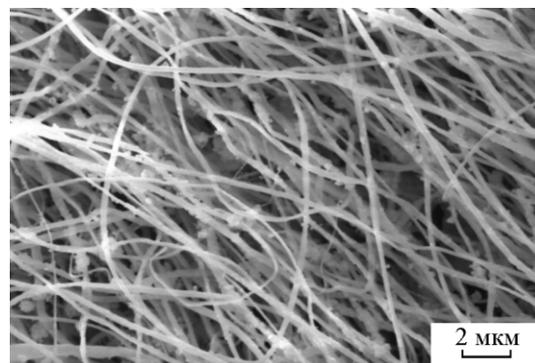


Рис. 9. СЭМ-изображение сорбционного материала.

чительно снижается до $320 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным просвечивающей электронной микроскопии частицы серебра равномерно распределены по поверхности и в объёме пористого пространства агломератов нанопластин оксигидроксида алюминия (рис. 8). Таким образом, кулоновские силы обеспечивают как адсорбцию отрицательно заряженных частиц серебра на электроположительном оксигидроксида алюминия, так и их стабилизацию в течение длительного времени.

Таблица

| Микробиологические испытания сорбирующего материала | | | | |
|---|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Время экспозиции, сут. | КОЕ в 100 мл фильтрата | | | |
| | Образец №1 | Образец №2 | Образец №3 | Образец №4 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 8 | 0 |
| 4 | 1* | 3* | 38* | 0 |
| 5 | >400 | >400 | >400 | 0 |
| 6 – 52 | — | — | — | 0 |
| 53 | — | — | — | 2* |
| 54 | — | — | — | 32 |
| 55 | — | — | — | 40 |
| 56 | — | — | — | >400 |
| Нагрузка* КОЕ/см ² | 0,80·10 ² | 0,15·10 ⁴ | 0,23·10 ⁵ | 1,38·10 ⁵ |

Для проведения микробиологических исследований суспензию нанопорошка Al/AlN наносили на волокна полимерной матрицы и проводили гидролиз с образованием частиц наноструктурного оксигидроксида алюминия (30,0 масс. %), иммобилизованных на волокнах из ацетата целлюлозы (рис. 9). Полученный сорбирующий материал модифицировали частицами коллоидного серебра в количестве 0,7 масс. % (образец №4). Исследование эффективности улавливания микробиологических загрязнений сорбирующим материалом проводили на установке напорной фильтрации в динамическом режиме (таблица). Площадь каждого образца сорбирующего материала составила 400 см². Исследования немодифицированных образцов № 1 – 3 показали, что уже через 72 часа эксперимента в фильтрате обнаруживаются бактерии E.coli независимо от нагрузки, что свидетельствует о микробиологическом обрастании сорбирующего материала. В аналогичных условиях исследовали образец №4.

Показано, что признаков биологического обрастания материала не наблюдается в течение 60 суток. При этом эффективность улавливания микроорганизмов составила 100%, а сорбционная емкость модифицированного образца №4 — 10⁵ КОЕ/см². Таким образом, модифицирование частицами коллоидного серебра не снижает сорбционную емкость сорбирующего материала и обеспечивает его антимикробные свойства.

Выводы

1. Проведена модификация нанопластин оксигидроксида алюминия путем адсорбции на их поверхности наночастиц серебра размером 10 нм.

2. Показано, что модифицирование коллоидным серебром сорбирующего материала на основе наноструктурного оксигидроксида алюминия, иммобилизованного на волокнах из ацетата целлюлозы, не снижает сорбционную емкость по отношению к микроорганизмам и предотвращает его биологическое обрастание.

Электронно-микроскопические исследования проведены в лаборатории ФГУП НПО “Микроген” (г. Томск) к. т. н. А.А. Миллером.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (ГК № 14.527.12.0001) и Президиума РАН (проект РАН 5. ФНМ-4).

Литература

1. Ложкомоев А.С. Роль дзета-потенциала оксигидроксида алюминия при адсорбции бактериофага MS2. Перспективные материалы, 2009, № 1, с. 39 – 42.
2. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов. Издатель LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 332 с.
3. Патент РФ № 2317843. Фильтрующий материал, способ его получения и способ фильтрования. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Руденский Г.Е., Репин В.Е., Пугачев В.Г.
4. Лернер М.И., Сваровская Н.В., С.Г. Псахье, О.В. Бакина. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов. Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, № 9, с. 6 – 18.
5. Егорова Е.М., Ревина А.А. Румянцев Б.В. Получение и антимикробные свойства водных дисперсий наночастиц серебра. Сб. научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем”. Томск, 19 – 23 августа 2002 г., М.: МИФИ, 2002, с. 149 – 152.
6. Ревина А.А., Баранова Е.К., Мулюкин А.Л., Сорокин В.В. Некоторые особенности воздействия кластерного серебра на дрожжевые клетки *Candida utilis* // Электронный научный журнал “Исследовано в России”, 2005, с. 1403 – 1409.
7. Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2, Химия, 2001, т. 42, № 5, с. 332 – 338.
8. Баранова Е.К., Ревина А.А., Войно Л.И., Горбатюк В.И. Сравнение действия ионов и наночастиц серебра на клетки дрожжей и кишечной палочки (*E. coli*). Материалы 1-го Российского научно-методологического семинара “Наночастицы в природе. Нанотехнологии их создания в приложении к биологическим системам”. Москва, 4 июня 2003 г., М.: РАЕН, 2003, с. 53 – 60.

9. ГОСТ 18963-73. Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа.
10. МУК 4.2.1018-01. Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды.
11. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных кислотным желатином. Журнал прикладной химии. 2006, т. 79, вып. 9, с. 1419 – 1422.
12. Чиганова Г.А. Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра. Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies, 2008, no. 2, p. 155 – 161.
13. Вегера А.В., Зимон А.Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином. Известия Томского политехнического университета, 2006, т. 309, № 5, с. 60 – 64.

Бакина Ольга Владимировна — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), инженер. Специалист в области аналитической химии. E-mail: aov862@sibmail.com.

Глазкова Елена Алексеевна — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области синтеза и исследования свойств наночастиц и наноматериалов. E-mail: eagl@ispms.tsc.ru.

Ложкомоев Александр Сергеевич — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области физической химии. E-mail: alekc@sibmail.com.

Сваровская Наталья Валентиновна — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии. E-mail: nvsv@ispms.tsc.ru.

Серова Алла Николаевна — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), инженер. Специалист в области микробиологии. E-mail: zarya@sibmail.com.

Лернер Марат Израильевич — Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), доктор технических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: evp@mail.tomsknet.ru.