

УДК 544.461

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ  
ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
НАНОЛЕПЕСТКОВОГО ПСЕВДОБЕМИТА**

**Бакина О.В., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Ложкомоев А.С., Лернер М.И.,  
Хоробрая Е.Г., Первиков А.В., Тимофеев С.С.**

*<sup>1</sup>ФГОБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения  
Российской академии наук», Томск, e-mail: aov862@sibmail.com*

Взаимодействием с водой при 60 °С многокомпонентных электровзрывных порошков Al/AlN/Zn, Al/AlN/Cu получены новые сложные объемные пористые наноструктурные адсорбенты с высокой антимикробной активностью. Методом непрерывной регистрации pH реакционной среды исследованы закономерности превращения нанопорошков и показано, что кривые изменения pH имеют типичную для топохимических процессов S-образную форму. Установлено, что продукты превращения Al/AlN/Cu состоят из наночастиц меди и ее соединений, окруженных нанолепестками псевдобемита, в то время как продукты превращения Al/AlN/Zn состоят из агломератов нанолепестков псевдобемита и пластинок оксида цинка. Синтезированные наноструктуры обладают высокой антимикробной активностью по отношению к тест-организмам E. coli. Более выраженную антимикробную активность проявляют продукты превращения Al/AlN/Cu, бактерицидное действие которых отмечается через 1 час контакта бактериальной суспензии с образцом, тогда как для продуктов превращения Al/AlN/Zn гибель 99,9% микроорганизмов наблюдается через 3 часа экспозиции.

**Ключевые слова:** многокомпонентные наночастицы, антимикробная активность, псевдобемит, биометаллы

**DEVELOPMENT AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY RESEARCH  
OF 3D-NANOSTRUCTURED ADSORBENTS BASED  
ON PSEUDOBOEHMITE NANOPETALS**

**Bakina O.V., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V., Lozhkomoev A.S., Lerner M.I.,  
Chorobraya E.G., Pervikov A.V., Timofeev S.S.**

*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy  
of Sciences (ISPMS SB RAS), Tomsk, e-mail: aov862@sibmail.com.*

By reaction of multicomponent electroexplosion powders Al/AlN/Zn, Al/AlN/Cu with water at 60 °C, new complex three-dimensional porous nanostructured adsorbents with high antimicrobial activity were obtained. By method for the continuous recording of the pH of the reaction medium, patterns of nanopowders transformation were studied. Curves of pH changes had an S-shape typical of topochemical processes. It was found that the reaction products of Al/AlN/Cu consist of nanoparticles of copper and its compounds, surrounded by pseudoboehmite nanopetals, whereas the reaction products of Al/AlN/Zn consist of agglomerates of pseudoboehmite nanopetals and zinc oxide plates. Synthesized nanostructures had a high antimicrobial activity against the test organisms of E. coli. Reaction products of Al/AlN/Cu had the most antimicrobial activity. Their bactericidal effect was noted after 1-hour contact of a bacterial suspension with a sample. For the reaction products of Al/AlN/Zn destruction of 99,9% of microorganisms after 3 hours of exposure was observed.

**Keywords:** multi-component nanoparticles, antimicrobial activity, pseudoboehmite, biomaterials

Высокой технологической перспективностью для получения наночастиц, в том числе и многокомпонентных, обладает метод электрического взрыва проводников. Полученные данным методом наночастицы алюминитридной композиции (Al/AlN) при взаимодействии с водой образуют нанолепестковый псевдобемит, который, благодаря положительному заряду поверхности, проявляет высокие адсорбционные характеристики по отношению к микроорганизмам, и после модифицирования частицами коллоидного серебра широко используется в сорбционном антимикробном материале, предназначенном для лечения поверхностных ран [4]. Однако модифицирование поверхности нанолепесткового псевдобемита путем адсорбции коллоидного серебра снижает его сорбционную емкость. Более перспективным представляется ориги-

нальный метод введения биометаллов непосредственно в прекурсор в процессе его получения методом параллельного электрического взрыва двух проводников – алюминия и биометалла (Cu, Zn). Последующий гидролиз такой дисперсной системы позволяет получить пористые продукты превращения с новой морфологией, фазовым составом, физико-химическими свойствами и создать новые биологически-активные адсорбенты, обладающие антимикробным действием.

**Целью работы** является получение объемных наноструктурных адсорбентов при взаимодействии с водой биметаллических наночастиц, полученных параллельным электрическим взрывом алюминиевого и цинкового/медного проводников, изучение комплекса их физико-химических свойств и антимикробной активности.

### Экспериментальная часть

Нанопорошки композитных частиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu получали методом электрического взрыва двух свитых между собой проволок в атмосфере азота [4]. Количественное содержание нитрида алюминия в нанопорошках определяли косвенным спектрофотометрическим методом (Spekol 1300) [2], содержание активного алюминия определяли волюмометрическим методом [3].

Превращение нанопорошков при взаимодействии с водой при 60°C в течение 60 мин исследовали по изменению pH реакционной согласно методике, описанной в [1]. Продукты отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 105°C. Морфологию наночастиц и продуктов гидролиза исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии («JEM-2100», JEOL). Фазовый состав порошков и продуктов реакции исследовали на рентгеновском дифрактометре Дрон-7 на CoK $\alpha$ -излучении. Текстуальные характеристики определяли по тепловой десорбции азота и рассчитывали методом БЭТ (Сорбтометр М, Катакон). Антимикробную активность полученных образцов определяли микробиологически, взяв по методике, описанной в [6]. В качестве тест-организмов использовали бактерии *E. Coli*, штамм 7935 в концентрации 10<sup>5</sup> КОЕ/мл. В качестве питательной среды использовали лактозный агар с Тергитолом-7 и ТТХ. Аналитическим сигналом служило количество микроорганизмов в надосадочной жидкости после адсорбции и количество адсорбированных бактерий.

### Результаты исследования и их обсуждение

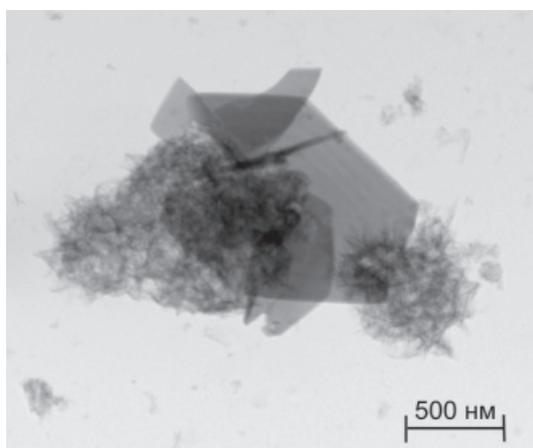
Наночастицы состава Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu, полученные при содержании алюминия в скрутке ~50%, имеют, как правило, сферическую форму со средним размером 80 нм и удельной поверхностью около 15 м<sup>2</sup>/г. Фазовый состав прекурсоров представлен фазами индивидуальных металлов, твердых растворов и интерметаллидов различного состава, а также нитридом алюминия.

Реакция нанопорошков Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu с водой при 60°C сопровождается

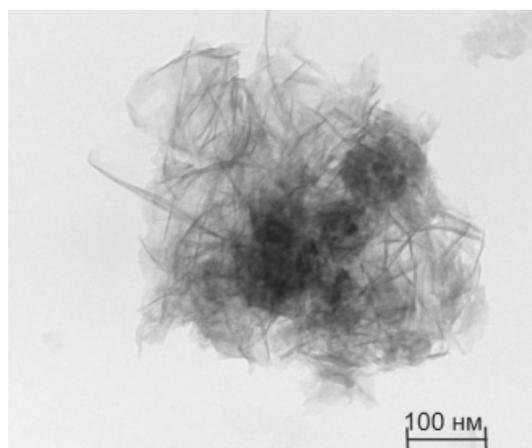
ростом pH, газовой выделением и самоподогревом. Кривые изменения pH имеют типичную для топохимических реакций S-образную форму, подобно кривым, полученным при окислении нанопорошков Al/AlN [1]. Окисление нанопорошков Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu идет практически без индукционного периода, что также связано с выделением аммиака в процессе гидролиза AlN, сопровождается ростом pH реагирующей системы и, соответственно, увеличением скорости реакции окисления. При этом наночастицы Al/AlN/Cu реагируют с водой более длительное время (около 50 мин).

Продукты взаимодействия Al/AlN/Zn с водой представляют собой смесь пористых объемных агломератов, типичных для нанолепесткового псевдобемита [5] и гексагональных пластинок оксида цинка (рис. 1, а).

По данным фазового анализа в продуктах реакции обнаруживаются фазы псевдобемита, оксида цинка и гидраргиллита (рис. 2, а). Удельная поверхность образцов составляет 230 м<sup>2</sup>/г. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа установлено (рис. 1, б), что продукты превращения Al/AlN/Cu представляют собой частицы из агломерированных нанолепестков, в центре которых находится практически сферическое металлическое ядро с высокой концентрацией меди. Величина удельной поверхности продуктов превращения обеспечивается удельной поверхностью нанолепестков и составляет 180 м<sup>2</sup>/г. Продукты окисления водой наночастиц Al/AlN/Cu (рис. 2, б) включают фазы псевдобемита, меди, интерметаллидов и небольшое количество оксидов меди. Кроме того, обнаруживается гидраргиллит Al(OH)<sub>3</sub>, образующийся при старении образцов в результате фазового превращения псевдобемита.



а



б

Рис. 1. ПЭМ-изображения продуктов превращения Al/AlN/Zn (а) и Al/AlN/Cu (б)

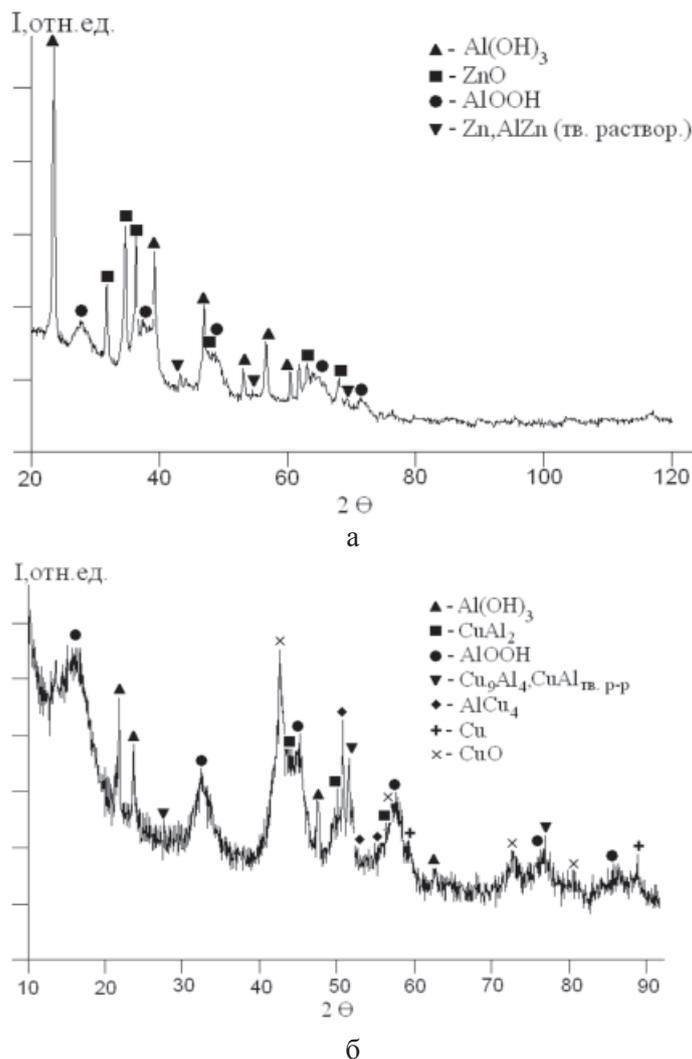


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов превращения Al/AlN/Zn (а) и Al/AlN/Cu (б)

На втором этапе работы было проведено определение антимикробной активности продуктов превращения нанопорошков Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu (таблица). Результаты подсчета количества колоний *E. coli*,

выросших на плотной питательной среде после воздействия суспензий образцов, показывают, что антимикробное действие сорбентов возрастает при увеличении времени экспозиции.

Данные микробиологических исследований

Прекурсор	Проба	Количество колоний, КОЕ/мл			
		Опытные группы			
		0 час	1 час	3 часа	24 часа
Al/AlN/Zn	Надосадочная жидкость	360	7	2	0
	Порошок	200	380	2	0
	Контроль	1000	700	860	680
Al/AlN/Cu	Надосадочная жидкость	240	0	0	0
	Порошок	26	0	0	0
	Контроль	1000	950	600	700

При введении в микробную суспензию 0,3% суспензии продуктов превращения Al/AlN/Cu сразу же наблюдается сокра-

щение числа микроорганизмов в надосадочной жидкости в 5 раз. При дальнейшем увеличении времени экспозиции отмечено

отсутствие роста микроорганизмов на плотной питательной среде как пробы надосадочной жидкости, так и пробы адсорбента, что говорит о высокой антимикробной активности полученных наноструктур. Бактерицидная активность образцов, полученных из Al/AlN/Zn, проявляется через 3 часа экспозиции с микробной взвесью концентрацией  $10^5$  КОЕ/мл. При этом наблюдается 100% гибель адсорбированных бактерий на образце адсорбента.

Таким образом, установлена высокая антимикробная активность полученных наноструктур в отношении тест-бактерии *E.coli*.

### Выводы

1. Продукты взаимодействия с водой наночастиц Al/AlN/Cu представляют собой наноразмерные фазы твердых растворов меди и алюминия, оксидов меди, окруженные нанолепестками псевдобемита.

2. При взаимодействии с водой наночастиц состава Al/AlN/Zn образуются сложные пористые структуры, состоящие из агломерированных нанолепестков псевдобемита и гексагональных пластинок оксида цинка.

3. Полученные продукты проявляют антимикробное действие по отношению к тестовой культуре – бактериям *E. Coli*, более выраженное в случае применения наночастиц, имеющих в своем составе Cu.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК 14.527.12.0001 и Программы III.23.2.3.

### Список литературы

1. Гидролиз нанопорошков алюмонитридной композиции / Е.А. Глазкова, О.В. Бакина, В.В. Домашенко, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, М.И. Лернер // *Нанотехника*. – 2010. – № 4 (24). – С. 51–56.

2. ГОСТ 4192-82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.

3. ГОСТ 5494-95. Пудра алюминиевая. Технические условия.

4. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов / М.И. Лернер, Н.В. Сваровская, С.Г. Псахье, О.В. Бакина // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – т.4, № 9–10. – С. 6–18.

5. Образование наночастиц оксигидроксидов алюминия из электровзрывных нанопорошков / Н.В. Сваровская, О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, М.И. Лернер, С.Г. Псахье // *Журнал физической химии*. – 2010. – т. 84, № 9. – С. 1–4.

6. Адсорбционная и поглотительная способность сорбционного материала, включающего наноструктурный оксигидроксид алюминия / А.Н. Серова, В.Г. Пехенько, И.Н. Тихонова, Е.А. Глазкова, О.В. Бакина, М.И. Лернер, С.Г. Псахье // *Сиб. Мед. журнал*. – 2012. – т. 27, № 2. – С. 127–131.

### References

1. Glazkova E.A., Bakina O.V., Domashenko V.V., Lozhkomoev A.S., Svarovskaya N.V., Lerner M.I. *Nanotekhnika*, 2010, 4(24), pp. 51–56.

2. GOST 4192-82. Voda pitevaya. Metody opredeleniya mineralnykh azotsoderzhaschikh veshchestv.

3. GOST 5494-95. Pudra alyuminievaya. Tekhnicheskie usloviya.

4. Lerner M.I. Svarovskaya N.V., Psakhe S.G., Bakina O.V. *Rossiisii Nanotekhnologii*, 2009, 4,(9–10), pp. 6–18.

5. Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Glazkova E.A., Lerner M.I., Psakhe S.G. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2010, tom 84 (9), pp. 1–4.

6. Serova A.N., Pekhenko V.G., Tikhonova I.N., Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I., Psakhe S.G. *Sib. Med. Zhurnal*. 2012, t. 27 (2), pp. 127–131.

### Рецензенты:

Мамаева В.А., д.т.н., научный руководитель технологической группы ООО «Сибспарк» – резидента особой экономической зоны, г. Томск.

Коботаева Н.С., д.х.н., старший научный сотрудник Учреждения Российской академии наук «Институт химии нефти» Сибирского отделения РАН, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 16.09.2013.