

УДК 666.233

И.В. Шугалей¹, О.А. Шилова², А.П. Возняковский³, доктора химических наук,
Д.Ю. Власов⁴ канд. биол. наук, **В.В. Соколова¹, Т.В. Хамова²**

¹Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

³Федеральное унитарное государственное предприятие “НИИ синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева”, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЙ УГЛЕРОД, НА ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ТЕСТ-КУЛЬТУР.

A new antimicrobial diamond-filled silicon-polymeric material is presented and recommended for practical use in protection of marble monuments.

Как известно, аллотропные формы углерода обладают широким спектром биологической активности. Наиболее изученными и перспективными для практического использования в биологии и медицине являются фуллерены и детонационные наноалмазы (ДНА).

Такая аллостерическая форма углерода как фуллерен проявляет разнообразную биологическую активность: влияет на рост микроорганизмов, обладает противовирусным действием, способна расщеплять ДНК [1, 2]. Однако эти свойства выявлены только при тестировании растворов фуллеренов [1, 3]. Вследствие нерастворимости молекул фуллерена в полярных низкомолекулярных жидкостях их внедрение в биологические системы является чрезвычайно трудоемким [1]. В целях расширения области применения этой группы веществ необходимо создать гидрофобные фуллереновые системы. Рассматриваемая задача может быть решена двумя способами: модификацией непосредственно молекулы – получением полиоксипроизводных фуллерена либо созданием комплексов фуллерена с гидрофильными компонентами, в том числе полимерами.

Первый способ трудоемкий и получаемые продукты чрезвычайно дороги и малодоступны. Второй способ перспективнее и с его помощью достигнуты значительные успехи. Так, получены проявляющие множественную биологическую активность водорастворимые комплексы C_{60} с поливинилпирролидоном. В [1, 2] показано, что при введении беременным самкам крыс этого комплекса наблюдается тератогенное действие, приводящее к нарушению развития конечностей у плода. Комплекс C_{60} с поливинилпирролидоном при облучении светом вызывает мутации у различных линий *Salmonella*, что связано с повреждением ДНК генерируемыми активными формами кислорода [2]. Этот комплекс проявляет цитотоксическое действие, которое уменьшается с добавлением супероксиддисмутазы и каталазы, что подтверждает свободнорадикальный механизм биологического действия комплекса за счет проявления прооксидантного действия [1].

Значительный интерес (как вероятный аналог фуллерена по характеру биологического воздействия) вызывают ДНА. В отличие от фуллерена, ДНА обладают высокой гидрофильностью и в определенных условиях, образуют устойчивые наноразмерные водные суспензии. Неоспоримо доказано, что ДНА, как и фуллерены проявляют антивирусное действие, оказывают противогрибковый эффект.

Таким образом, и фуллерены, и ДНА можно рассматривать как перспективные биоциды с различными аспектами использования: защитные покрытия, ранозаживляющие, стерилизующие материалы и т. д. [3]. Для практического использования указанных материалов

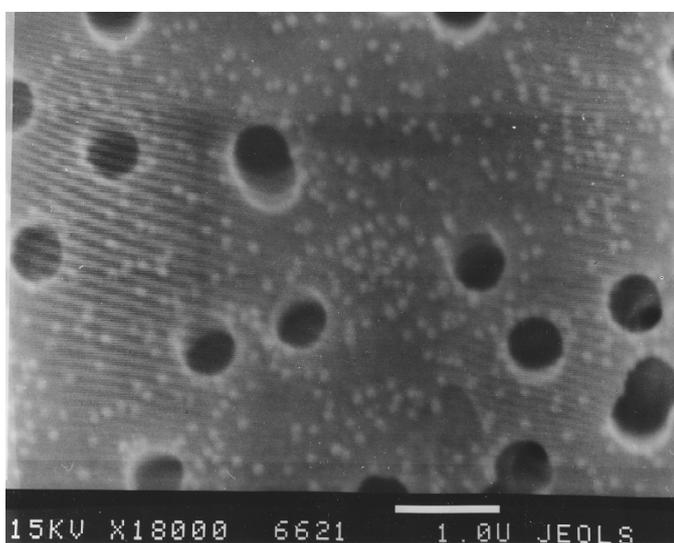
необходимо создать удобные в обращении системы, т. е пленки, мембраны, твердеющие покрытия, содержащие нанокластеры углеродного материала в качестве активного действующего начала.

В настоящей работе исследовали влияние полимер-нанокластерных пленок на рост различных тест-культур, а также коллоидных систем, содержащих нанокластеры углерода.

В работе тестировали два вида пленочных покрытий, содержащих нанокластеры углерода.

В качестве полимерной матрицы использовали полиблочный полисилоксановый сополимер лестничного фенилсилсеквиоксана и полидиметилсилоксана, в качестве активного компонента использовали нанокластеры (фуллерен, ДНА), а также ДНА с привитыми на поверхность оловоорганическими соединениями. По нашим данным, фиксирование оловоорганики на поверхности и дополнительное фиксирование в полимерной пленке обеспечили необходимую экологическую безопасность сформированной пленки.

Технологически модифицированная пленка полимера формировалась на поверхности трековой мембраны из полиэтилентерефталатной пленки. В результате получена композитная мембрана с гидрофобизированной поверхностью и сохраненным поровым пространством (см. рис.). Такая технология позволяет получить равномерно распределенные высокодисперсные (15–20 нм) нанокластеры в полимерной матрице.



Трековая мембрана, модифицированная тонкой полимерной пленкой со стабилизированными нанокластерами фуллеренов.

Для контроля использовали полисилоксановую пленку, не содержащую углеродного наполнителя. Антимикробную активность тестировали с использованием культур *Staphylococcus citreus*, *Penicillium glaviforme*, *Candida tropicalis* методом посева в чашки на плотную агаризованную среду под пленку, содержащую углеродный материал.

Как установлено, полимерная матрица не влияет на рост тест-культур: интенсивность роста культур, распределение колоний по поверхности чашек без нанесения пленочного покрытия и в чашках, покрытых полимерной пленкой, была практически идентичной. При тестировании углерод-наполненных пленок в качестве биоцидных покрытий на чашках Петри при посеве на плотную агаризованную среду установлено, что к концу вторых суток наблюдается различие в росте культур под пленками, содержащими нанокластеры углеродного материала, и контрольными образцами. При этом рост *Staphylococcus citreus* незначительно угнетается при наличии в пленочном покрытии ДНА. Дальнейшее наблюдение за ростом культур показало, что к концу пятых суток интенсивность роста усилилась и четких различий между контрольными и тестируемыми образцами углерод-наполненных пленок не наблюдалось. Таким образом, вероятно, полимерная матрица не обеспечивала достаточного контакта активного нанокластерного биоцида с клетками тест-культуры, следовательно, необходимо искать другой метод удобного нанесения биоцидов, содержащих нанокластеры углеродного материала, для обес-

печения эффективного биоцидного действия. В качестве такого материала были испытаны эпоксиликатные покрытия, получаемые золь-гель методом [4], содержащие различное количество ДНА.

Тестирование осуществляли в полевых условиях на архитектурных памятках Некрополя XVIII в. Александро-Невской Лавры Санкт-Петербурга, поврежденных агрессивной микрофлорой, и в лаборатории после выделения наиболее агрессивных штаммов в культуру. Среди идентифицированных биодеструкторов памяток Некрополя преобладали темноокрашенные микроскопические грибы, наиболее агрессивные к карбонатным породам. Кроме грибов в большинстве изученных образцов микрофлоры, полученной с памяток Некрополя, отмечены водоросли (преимущественно из отдела *Chlorophyta*), а также бактерии из разных трофических групп. Все эти организмы образуют агрессивные сообщества, способствующие интенсивному разрушению поверхностного слоя камня.

Лабораторные испытания проводили с использованием агаризованной среды Чапека с добавлением CaCO_3 (2 % (по массе)), являющегося основным компонентом карбонатных пород, что позволяет легко визуально оценить способность микромицетов продуцировать кислоты – по зоне растворения карбоната кальция. В среду добавляли ДНА в количестве 1–6% (по массе). После проведения серии предварительных экспериментов с многочисленными штаммами биодеструкторов камня были выбраны тест-культуры семи видов грибов (*Aspergillus niger*, *A. versicolor*, *Chaetomium globosum*, *Cladosporium herbarum*, *Penicillium spinulosum*, *Scopulariopsis brevicaulis*, *Ulocladium chartarum*), которые использовали в последующей экспериментальной работе. В ходе опытов каждые 48 ч оценивали изменения диаметра и характеристик колонии, зон растворения карбоната кальция, а также микроморфологические признаки.

Как показали опыты, ДНА существенно влияют на рост тест-культур. Если *Aspergillus niger* и *Chaetomium globosum* практически не реагировали на присутствие в среде ДНА, то *Cladosporium herbarum*, *Penicillium spinulosum* и *Ulocladium chartarum* проявили заметное отставание в росте по сравнению с контролем. Ингибирующий эффект для большинства культур достигается лишь при определенных концентрациях активного вещества (ДНА) в покрытии – не менее 8 %. При этом непосредственно эпоксиликатная матрица не оказывает ингибирующего действия на микромицеты. Этот эффект проявляется только при введении в ее состав биологически активных допантов, в нашем случае ДНА. Ингибирующее действие ДНА на рост тест-культур не является фотозависимым, что выгодно отличает этот биоцид как перспективный для использования в климатических условиях Санкт-Петербурга. С учетом низкой токсичности ДНА применение биоцидных препаратов на их основе при использовании нетоксичной матрицы позволяет снизить химическую нагрузку на окружающую среду вследствие широкого применения «жестких биоцидов», высокотоксичных для различных групп живых организмов.

В настоящее время в Некрополе XVIII в. Александро-Невской Лавры Санкт-Петербурга ведутся полевые испытания разработанных биоцидных покрытий. Работа включает ручное нанесение биоцидного покрытия с использованием кисти, фиксацию обработанных участков и наблюдение в течение нескольких лет с целью оценки эффективности примененного состава.

Выводы

1. Показано, что ДНА являются перспективным материалом для создания нетоксичных нефотозависимых биоцидных покрытий.
2. Разработано новое биоцидное покрытие на основе полимер-силоксановой матрицы и показана его эффективность относительно наиболее агрессивной карбонат-разрушающей микрофлоры.
3. Разработанное биоцидное покрытие рекомендовано для защиты памяток архитектуры от биоповреждений.

Литература

1. Пиотровский Л.Б., Кисилев О.И. Фуллерены в биологии. – СПб.: ООО «Издательство “Росток”», 2006, – 336с.
2. Создание легированных органо-неорганических пленок для защиты каменных памятников культурного наследия от биоразрушений / Т.В. Хамова, В.Ю. Власов, В.Ю. Долматов и др. // Тонкие пленки и наноструктуры. Матер. Междунар. научн. конф.. Ч. 2. – М.: МИРЭА, 2005. – С. 199–201.
3. Биоактивные микро - и нанокомпозиты для строительных материалов, формируемые золь-гель методом / Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов и др. // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 86–88.
4. Возняковский А.П., Кудояров М.Ф., Патрова М.Я. Модификация поверхности трековой мембраны ультратонкими пленками полисилоксановых блок-сополимеров // Письма в Журнал технической физики. – 2007. – 33, № 16. – С.86–94.

Поступила 09.06.08