

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ L-ЛИЗИНА: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОТИВОГРИБКОВАЯ АКТИВНОСТЬ

SILVER NANOPARTICLES SYNTHESIZED USING L-LYSINE: STRUCTURAL FEATURES
AND ANTIFUNGAL ACTIVITY

Смирнова М.П., магистрант, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Smirnova M.P., Master's student, Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Saint-Petersburg, Russia

Буринская А.А., кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Burinskaya A.A., PhD in Technical Sciences, Docent, Senior Research Fellow, Professor, Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Saint-Petersburg, Russia

Кудрявцева Е.В., кандидат химических наук, старший преподаватель, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Kudryavtseva E.V., PhD in Chemical Sciences, Senior Lecturer, Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Saint-Petersburg, Russia

Амарантов С.В., кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории рефлектометрии и малоуглового рассеяния Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Amarantov S.V., PhD in Physics and Mathematics, Researcher at the Laboratory of Reflectometry and Small-angle Scattering at the Kurchatov Institute of Crystallography and Photonics Research Center, Moscow, Russia

Аннотация. В статье предложен экологически безопасный метод синтеза наночастиц серебра (НЧ Ag) с использованием L-лизина в качестве восстановителя и стабилизатора. Исследовано влияние концентрации ионов серебра (0,0015 - 0,003 моль/л) на размер, монодисперсность и морфологию частиц. Установлено, что L-лизин формирует сферические наночастицы среднего размера 12 ± 2 нм с высокой стабильностью коллоидных растворов. Анализ SAXS подтвердил монодисперсность, а атомно-силовая микроскопия выявила логнормальное распределение по радиусам. Подтверждена противогрибковая активность синтезированных НЧ Ag в отношении плесневых грибов *Aspergillus terreus*, эффективность фунгицидного действия составляет 94,4 %. Результаты демонстрируют роль L-лизина в контроле морфологии частиц и перспективность применения НЧ Ag.

Ключевые слова: наночастицы серебра, L-лизин, малоугловое рентгеновское рассеяние, противогрибковая активность, биохимический синтез.

Annotation. The paper proposes an environmentally safe method for the synthesis of silver nanoparticles (Ag nanoparticles) using L-lysine as a reducing agent and stabilizer. It was investigated The influence of silver ion concentration (0.0015-0.003 mol/L) on the size, monodispersity and morphology of particles. It was found that L-lysine forms spherical nanoparticles of average size 12 ± 2 nm with high stability of colloidal solutions. SAXS analysis confirmed the monodispersity, and atomic force microscopy revealed a lognormal radius distribution. The antifungal activity of synthesized Ag NPs against the mold fungi *Aspergillus terreus*, the efficiency of the fungicidal action is 94.4 %. The results demonstrate the role of L-lysine in the control of particle morphology and promising application of Ag NPs.

Keywords: silver nanoparticles, L-lysine, small-angle X-ray scattering, antifungal activity, biochemical synthesis.

Введение

В настоящее время синтез и применение наночастиц занимают лидирующие позиции в динамично развивающейся области химических технологий. Особое внимание уделяется исследованиям наночастиц серебра различной морфологии и размеров [1]. Металлы в наноразмерном состоянии, благодаря существенно увеличенному соотношению площади поверхности к объёму, демонстрируют уникальные физико-химические свойства, что определяет высокую эффективность их применения. Широкий спектр использования наночастиц серебра в медицине, сельском хозяйстве и других отраслях науки и техники обусловлен их выраженными антибактериальными и оптическими характеристиками. В частности, данные наноматериалы применяются при разработке медицинских текстильных изделий, стоматологических имплантатов, а также в терапевтических системах и системах целевой доставки лекарственных средств [2-7].

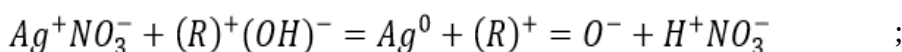
Среди многочисленных методов синтеза наночастиц серебра наиболее значимым является контролируемое восстановление ионов серебра Ag^+ в водных растворах [8].

Для разработки экологически безопасных методов синтеза наночастиц большой интерес представляет использование фитохимических компонентов. Механизм процесса основан на способности фитохимических компонентов, таких как гетероциклические алкалоиды, фенольные соединения, терпеноиды, ферменты, коферменты, белки и сахара, и другие, восстанавливать катионы металлов. Эти биологически активные вещества обладают выраженными восстановительными свойствами и способны катализировать переход катионов металлов из высших степеней окисления в термодинамически стабильное нуль-валентное состояние. В результате этого процесса происходит нуклеация и рост металлических наноструктур [9].

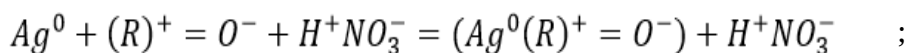
В настоящей работе синтез наноразмерных частиц серебра осуществлялся путем восстановления катионов серебра из водного раствора соли серебра с применением аминокислоты L-лизин.

Химизм процесса образования наночастиц серебра можно описать следующим образом [10]:

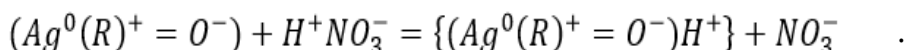
1. восстановление атомов серебра (химическая реакция)



2. образование зародышей (ван-дер-ваальсовское взаимодействие)



3. рост и образование наночастиц серебра



Объекты и методы исследования

Объект исследования – серебро азотнокислое $AgNO_3$, аминокислота L-лизин (Рис. 1).

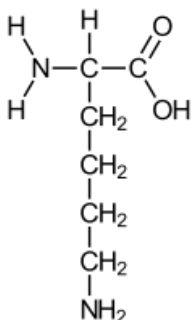


Рисунок 1 – Структурная формула L-лизина

Предположительно, L-лизин может выступать в качестве восстановителя и стабилизатора при синтезе наночастиц серебра благодаря своим структурным и химическим свойствам. Восстановительная активность связана с наличием аминогруппы ($-NH_2$), которая может отдавать электроны для восстановления ионов серебра (Ag^+ до Ag^0). Стабилизирующая роль L-лизина обусловлена его способностью образовывать защитный слой вокруг наночастиц. Функциональные группы аминокислоты (амино- и карбоксильная) взаимодействуют с поверхностью частиц, предотвращая их агрегацию. Ключевыми преимуществами L-лизина являются его нетоксичность, совместимость с биологическими системами и доступность, что упрощает синтез и расширяет потенциал применения наночастиц, в том числе, в медицине, включая создание антимикробных материалов.

Электронные спектры поглощения полученных коллоидных растворов фиксировались с использованием спектрофотометра УФ-6700. Микрофотографии наночастиц серебра (НЧ Ag) получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) *Merlin*.

Экспериментальная часть

Одним из факторов, характеризующих антибактериальные свойства наночастиц серебра, является их размер. В связи с этим нами было изучено влияние различных условий синтеза, а также концентрации ионов серебра в исходной реакционной массе на параметры наночастиц серебра.

На рисунке 2 выборочно представлены спектры экстинкции коллоидных растворов, синтезированных при различных концентрациях нитрата серебра (в водном растворе). Как можно видеть, при увеличении концентрации $AgNO_3$ с 0,0015 моль/л до 0,003 моль/л при фиксированной концентрации L-лизина (0,07 моль/л) происходит рост оптической плотности

(А), что свидетельствует об увеличении количества синтезированных наночастиц серебра. Стабильность положения максимума поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 415$ нм) подтверждает сохранение монодисперсности и сферической формы частиц, обусловленной эффективной стабилизацией L-лизин. Таким образом, L-лизин проявляет восстановительные свойства и является хорошим стабилизатором, обеспечивающим контроль роста наночастиц и предотвращает их агрегацию при исследуемых концентрациях ионов серебра.

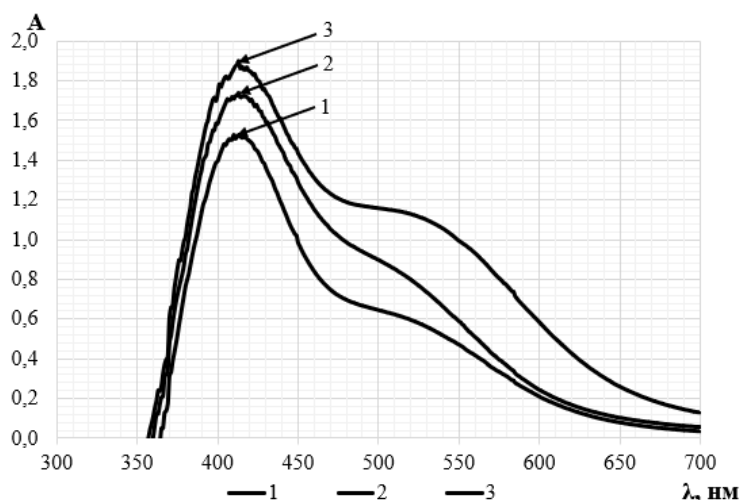


Рисунок 2 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц Ag.

Исходные концентрации нитрата серебра: 1 – 0,0015; 2 – 0,002; 3 – 0,003 моль/л

СЭМ изображения на рисунке 3 подтвердили синтез сферических наночастиц серебра со средним размером (12 ± 2) нм, что согласуется с данными УФ-видимой спектроскопии ($\lambda_{\text{max}} = 415$ нм). Монодисперсность и отсутствие агрегатов свидетельствуют о высокой эффективности L-лизина как стабилизатора и восстановителя, обеспечивающего контроль морфологии за счёт координации аминогрупп с поверхностью частиц. Отсутствие дополнительных восстановителей, часто токсичных, делает синтез экологически безопасным.

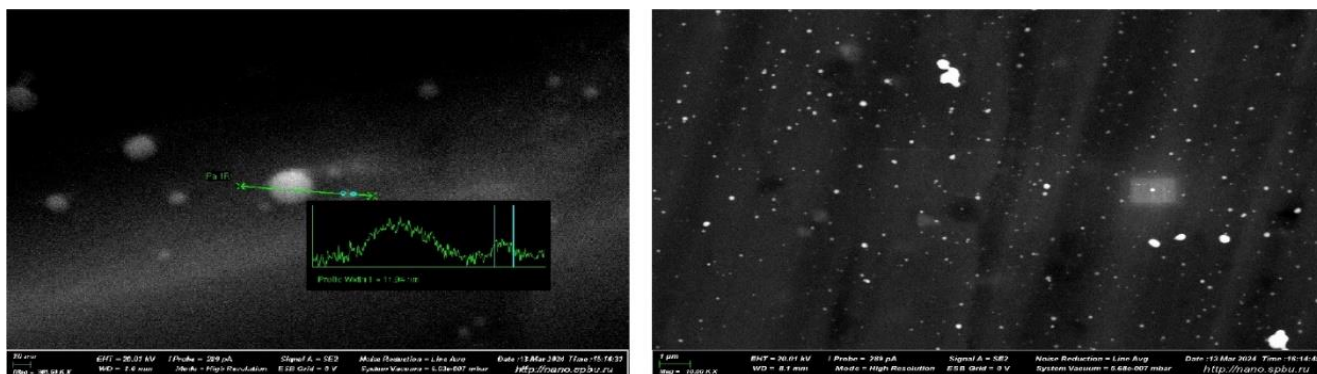


Рисунок 3 – Микрофотографии, полученных наночастиц серебра

Для более подробного изучения морфологии синтезированных наночастиц Ag был применен метод SAXS [11]. Его преимуществом является возможность исследования НЧ в растворе без предварительной подготовки образца и, как следствие, получение структурной

информации *in situ*. Этот метод позволяет оценить форму и степень агрегации НЧ, определить такие их параметры, как длина, толщина, радиус и т.п. [12]. Методом SAXS был проанализирован коллоидный раствор серебра с концентрациями реагентов: L-лизин – 0,14 моль/л; AgNO₃ – 0,0007 моль/л.

Эксперименты SAXS проводились на установке XeuSS WAXS/SAXS (Xenocs, Франция) с генератором GeniX3D ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), создающей пучок размером 300x300 мкм. Для сбора данных WAXS использовался детектор Eiger1M, расстояние образец – детектор составляло примерно 3500 мм. Для снижения фонового шума использовался метод минимальной проекции серии изображений. Переход угловой шкалы к модулю волнового вектора рассеяния $q \text{ (нм}^{-1}\text{)}$ осуществлялся с помощью измерения дифракционных максимумов рассеяния для нескольких порядков стандартного образца – бегената Ag. Схема эксперимента представлена на рисунке 4.

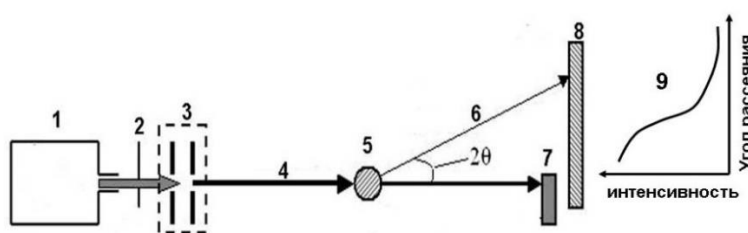


Рисунок 4 – Схема малоуглового эксперимента:

1 – источник рентгеновского излучения; 2 – узел фокусировки луча на образце;

3 – формирователь размеров рентгеновского луча – выходные щели;

4 – падающий на образец рентгеновский луч: (300 x 300) мкм; 5 – образец;

6 – рассеянное излучение; 7 – стопор прямого пучка;

8 – двумерный позиционно-чувствительный детектор; 9 – характерный вид кривой рассеяния

Предположим, что распределение частиц по массе $m(R)$ можно описать функцией распределения Шульца $f(R, R_0, \mu)$:

$$m(R, R_0, \mu) = f(R, R_0, \mu) = C \cdot x^\mu \exp(-(\mu + 1) \cdot x) \quad (1)$$

Здесь $x = R/R_0$; параметр полидисперсности μ ($\mu \geq 0$) – действительное число; постоянная C находится из условия нормировки:

$$\int_0^\infty m(R, R_0, \mu) dR = 1; \quad C = (\mu + 1)^{\mu+1} / (R_0 \Gamma(\mu + 1)) \quad (2)$$

Параметр (индекс) полидисперсности IPD определяется, как отношение стандартного отклонения STD (σ) к среднечисловому m_n значению распределения $IPD = STD/m_n = 1/(\mu+1)$, где μ ($\mu \geq 0$) – параметр в распределении Шульца.

В качестве полидисперсной модели возьмем систему невзаимодействующих частиц различных радиусов R_k , тогда связь между интенсивностью рассеяния $I(s)$ от такой многокомпонентной системы и распределением частиц по объемам можно записать в виде:

$$I(q) = \sum_k \alpha_k I_k(q) = \sum_k w_k V_k^2 I_k(q) \quad (3)$$

Весовые коэффициенты α_k и w_k в (3) связаны соотношениями: $\alpha_k = W_k V_k^2$, где $V_k = V(R_{0k})$ – объем k -й фракции. Тогда $W_k = \alpha_k / V_k^2$. Нормируя весовые вклады на их сумму: $|W| = \sum_k W_k$, получим нормированный весовой множитель $w_k = W_k / |W|$. Тогда сумма $w_k = w(R_{0k})$ даст искомое распределение по объемам:

$$D_V(R) = \sum_{k=1}^M w_k f_k(z, R_0, R). \quad (4)$$

Таким образом, мы определили $D_V(R)$ как функцию распределения однородных шаров радиуса R_k , рассеяние от каждого из которых определяется квадратом формфактора, а сами радиусы подчиняются распределению Шульца:

$$f_k(z, R_0, R) = C_k x^{z_1} \exp(-z_1 \cdot x), \quad (5)$$

где $x = R_k / R_0$; $C = z_1^{z_1} / \Gamma(z_1)$; $z_1 = z + 1 = (R_0 / \sigma)^2$; R_0 – среднее значение размера частицы; σ – стандартное отклонение; $\Gamma(z)$ – гамма-функция. Каждая компонента $I_k(q)$ в выражении (1) рассчитывается по формуле:

$$I_k(q) = \int_0^\infty f_k(z, R_0, R) V_k(R) \Phi_k^2(qR) dR, \quad (6)$$

где $V(R_i)$ – объём частиц радиуса R_i ; $\Phi_k^2(qR)$ – квадрат малоуглового формфактора однородного шара [13]:

$$\Phi_k(qR) = [3(\sin(qR) - qR \cos(qR)) / (qR)^3]^2. \quad (7)$$

В данной работе мы ограничиваемся четырех $M = 4$ или пятикомпонентным составом образца $M = 5$.

Задача минимизации целевой функции F_D имеет общий вид:

$$\min_D F_D = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M (I_{\text{exp}}(q_i) - f_k(\omega, q_i))^2. \quad (8)$$

В нашем случае: $D = \{q_k, I_k\}_{k=1}^N$, где N – число точек на экспериментальной кривой рассеяния; $I_{\text{exp},k}$ – экспериментальное значение интенсивности в точке q_k ; $I_{\text{mod}}(\omega, q_k)$ – интенсивность для модели; $\omega = [\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_M]^T$ – вектор параметров модели; $\omega_{1,k} = w_k$ – парциальный вклад; $\omega_{2,k} = R_{0k}$ – средний радиус; $\omega_{3,k} = z_k$ – параметр в распределении; k – число параметров ($k = 1, \dots, M$). Минимизация осуществлялась методом Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt) [13], усиленной схемой с переменной метрикой [14], используемой в программе MIXTURE. Рассчитав, по формуле (5) модельную кривую с минимальной невязкой мы находим параметры для графика распределения частиц по объемам в зависимости от радиуса $D_V(R)$ согласно формуле (2).

На рисунке 5 в левом столбце показаны результаты фитирования модельных кривых (красная линия) к эксперименту, соответственно, для каждого образца, в правом столбце представлена функция распределения объемов частиц в зависимости от их радиусов D_V , штриховкой выделена компонента распределения с $\min$ радиусом, для неё указано: среднее значение R_0 с его стандартным отклонением (STD) и мода R_{Mo} (положение $\max$).

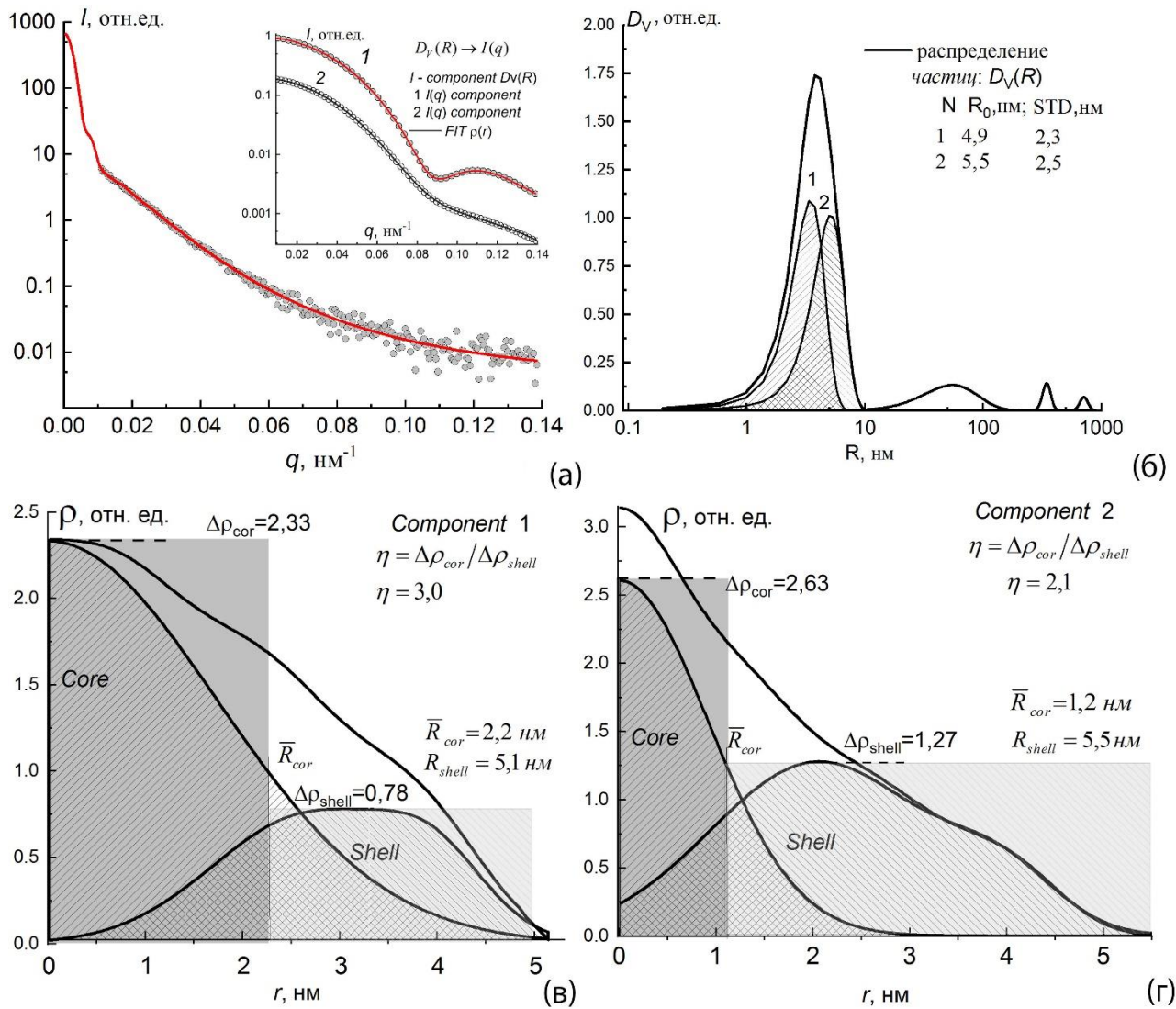


Рисунок 4 – (а) – экспериментальная кривая рассеяния (точки), красная линия – модельная кривая, полученная по распределению частиц (б) по радиусам D_V ; на вставке к (а) показаны компоненты для интенсивности от компонент D_1 и D_2 (б); (в) и (г) – рассчитанные радиальные распределения плотности для этих двух компонент и разделение на более плотное ядро и менее плотную оболочку (прямоугольный фон соответствует ступенчатому профилю модели «ядро-оболочка»)

Радиальное распределение плотности $\rho(r)$ рассчитывали как сумму ряда $\rho(r) \approx \rho_L(r) = \sum_{l=0}^L \rho_l(r)$, вычисляя парциальные плотности из парциальных амплитуд рассеяния $A_l(q)$ с помощью преобразования Ханкеля:

$$\rho_l(r) = (-1)^l \sqrt{2/\pi} \int_0^{q_{\text{max}}} q^2 A_l(q) J_l(qr) dq,$$

где $I(q) = 2\pi^2 \sum_{l=0}^L |A_l(q)|^2$; $J_l(qr)$ – функция Бесселя первого рода порядка l . Поскольку интенсивность рассеяния инвариантна относительно смены знака коэффициентов радиальной функции плотности, в качестве критерия сходимости использовали R -фактор для обеих этих функций в виде:

$$R(I_{exp}, I_{mod}^{(k)}) = \int_0^\infty [I_{exp}(q) - I_{mod}^{(k)}(q)]^2 q^4 dq / \int_0^\infty I_{exp}^2(q) q^4 dq,$$

$$R(\rho_l^{(k)}, \rho_l^{(k+1)}) = \int_0^R [\rho_l^{(k)}(r) - \rho_l^{(k+1)}(r)]^2 r^2 dr / \int_0^R [\rho_l^{(k)}(r)]^2 dr,$$

где k – число итераций.

Кривая рассеяния от раствора НЧ серебра с концентрацией $c=0,016$ м% представлена на рисунке 5а, вычисленное из неё распределение частиц по размерам представлено на рисунке 5б. Как мы видим, основной вклад в рассеяние дают две компоненты 1 и 2.

Вычисление радиуса инерции частицы из модели «ядро-оболочка» со ступенчатым профилем плотности можно получить из приближения Гинье для интенсивности рассеяния рассчитанной по формуле:

$$I_{mod}(q, R_0, R_{core}, \eta) = \langle n_e \rangle^2 \frac{\langle [R_0^3 \Phi(qR_0) + (\eta-1)R_{core}^3 \Phi(qR_{core})]^2 \rangle_\Omega}{[R_0^3 + (\eta-1)R_{core}^3]^2}. \quad (9)$$

Здесь $\Phi(qR_0)$, $\Phi(qR_{core})$ – формфактор шара с соответствующей амплитудой рассеяния для оболочки радиуса R_0 и ядра радиуса R_{core} ; $\langle n_e \rangle^2$ – квадрат среднего числа электронов, участвующих в рассеянии; $\eta = \Delta\rho_{cor} / \Delta\rho_{shell}$ – отношение рассеивающего контраста плотности ядра и оболочки. Сравнивая с приближением Гинье (Guinier) [15]:

$$I(q)|_{qR \ll 1} = (\Delta n_e)^2 \exp(-(q^2 R_g^2 / 3)) \approx (\Delta\rho)^2 V^2 (1 - (q^2 R_g^2 / 3)) \quad , \quad (10)$$

где R_g – радиус инерции частицы; $\Delta\rho$ – её рассеивающий контраст; V – объём частицы, получим:

$$I_{mod}(q)|_{qR_0 \ll 1} \approx \langle n_e \rangle^2 \left(1 - \frac{1}{5} \cdot \frac{R_0^5 + (\eta-1)R_{core}^5}{R_0^3 + (\eta-1)R_{core}^3} \cdot q^2 \right). \quad (11)$$

Следовательно, радиус инерции для двухступенчатой модели НЧ «ядро-оболочка» можно из соотношения:

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5} \cdot \frac{R_0^5 + (\eta-1)R_{core}^5}{R_0^3 + (\eta-1)R_{core}^3}}. \quad (12)$$

Расчет радиусов инерции по формуле (12) для ступенчатой модели ядра и оболочки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры профиля плотности и расчет радиуса инерции НЧ

(R_{cor} – радиус ядра; R_0 – радиус оболочки; $\eta = \Delta\rho_{cor} / \Delta\rho_{shell}$ – отношение рассеивающего контраста плотности ядра и оболочки)

N	R_{cor} , нм	R_0 , нм	η	R_g , нм
1	2,2	4,9	3,0	3,6
2	1,2	5,5	2,1	4,2

На рисунке 6а представлены изображения поверхности образцов Ag ~0,016 м%, на рисунке 6б – соответствующие им рассчитанные гистограммы распределения частиц по радиусам. Из гистограммы рассчитывалось две модели распределения частиц: логнормальное

распределение и кривая сглаживания гистограммы, последняя раскладывалась на гауссовы компоненты: со средним значение радиуса R (нм) каждой компоненты и её стандартным отклонением (STD) σ (нм).

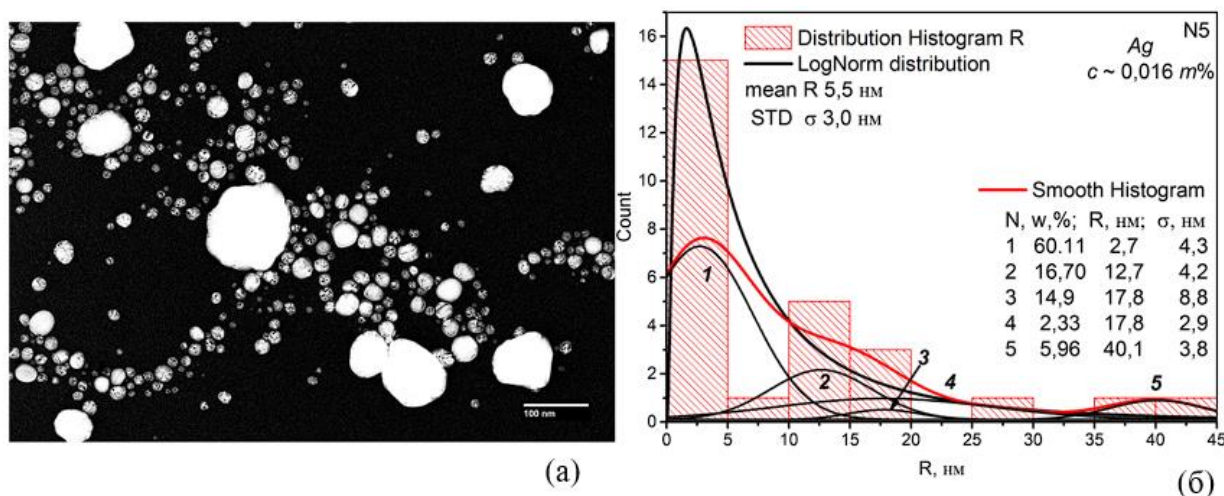


Рисунок 6 – Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), прибор JEM-2100Plus: (а) – изображение поверхности; (б) – соответствующая (а) гистограмма распределения с разложением её на $N = 5$ компонент

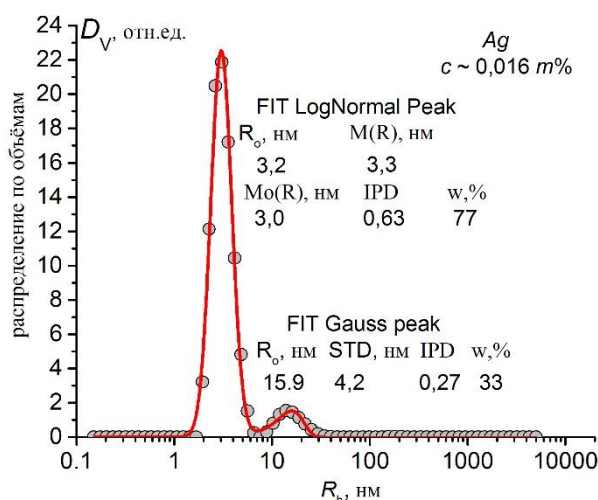


Рисунок 7 – Распределение частиц по объёмам, полученное методом ДРС

На рисунке 7 показано распределение частиц по объёмам, полученное методом ДРС. Оно содержит две фракции. Основная с весом w 77% с логнормальным распределением имеет среднее значение гидродинамического радиуса $M(R_h) = 3.3$ нм и моду $Mo(R_h) = 3.0$ нм, индекс полидисперсности IPD 0,63. Вторая фракция с весом 33% соответствует агрегатам с гауссовым распределением частиц радиуса $R_h = 15.9$ нм и IPD 0,27. Как видно из рисунка 7, в растворе преимущественно зафиксированы наночастицы диаметром 5,4 нм ($R = 2.7$ нм) (60,11 %). Наночастицы диаметром 25,4 нм составляют 16,7 %, наночастицы диаметром 35,6 нм – 17,23 %.

Методом динамического лазерного светорассеяния ДРС (DLS) было получено распределение частиц по объемам в зависимости от их гидродинамического радиуса, вычисленного из коэффициента поступательной диффузии по формуле Стокса-Эйнштейна. Эксперимент был проведен на приборе Zetasizer Pro фирмы Malvern Panalytical, угол рассеяния 173° , рабочая длина волны лазерного излучения 632,8 нм.

Результаты исследований раствора НЧ серебра ($c = 0,016$ мас. %), проведенных тремя различными методами, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сводная таблица характерных радиусов НЧ серебра

Метод	Радиус НЧ R, нм	Стандартное отклонение STD, нм	Полидисперсность IPD
МУРР/SAXS	4,9	2,3	0,46
	5,5	2,5	0,26
ДРС/DLS	3,3	2,6	0,63
ПЭМ/ТЕМ	2,7	2,7	0,30

Из таблицы 2 можно сделать вывод, что наименьшее значение радиуса НЧ дает метод ПЭМ, наибольший – метод SAXS, а метод ДРС дает промежуточное значение. Такое различие между ТЕМ и SAXS говорит о существенной неоднородности плотности внутри частицы. Поскольку электроны в методе ТЕМ более сильно взаимодействуют, чем рентгеновские лучи в методе SAXS, то можно предположить, что НЧ серебра имеют структуру вида «ядро-оболочка» с плотным ядром и менее плотной оболочкой. Из проведенного расчета радиальной плотности внутри частиц следует, что в растворе, в основном, присутствуют две компоненты НЧ с приблизительно равными размерами около 5 нм, но с разным распределением плотности внутри них. В первой компоненте в объеме частицы преобладает более плотное ядро (Рис. 6в), во второй компоненте – наоборот больший объем занимает оболочка (Рис. 5г). Более рыхлая оболочка, переходящая в приповерхностный слой, создает для него более высокую шероховатость поверхности НЧ, следовательно, увеличивает площадь контакта с микроорганизмами, что повышает эффективность взаимодействия НЧ с ними.

Кристаллическая структура синтезированных наночастиц серебра определяет их физико-химические свойства, включая морфологию, распределение по размерам и наличие поверхностных дефектов. Эти параметры напрямую влияют на биологическую активность наночастиц серебра, в частности, на их антимикробные и противогрибковые свойства.

Одним из перспективных направлений применения наночастиц серебра является их использование в качестве противогрибковых агентов. Высокая удельная поверхность наночастиц способствует эффективному взаимодействию с клеточными мембранами микроорганизмов, генерация активных форм кислорода (АФК) индуцирует окислительный стресс, приводящий к гибели грибковых клеток.

В ходе исследований проведены испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов в течение 28 суток в соответствии с ГОСТ 9.048-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к

воздействию плесневых грибов». Для исследования был использован коллоидный раствор наночастиц серебра с концентрациями реагентов: L-лизин 0,14 моль/л; AgNO₃ 0,0007 моль/л. Исследуемый раствор объемом 1 мл помещали в центр чашки Петри на предварительно подготовленную питательную среду Чапека-Докса – распыленную суспензию спор грибов *Aspergillus terreus*. Затем чашку Петри ставили в инкубатор *Avantgarde.Line* с естественной конвекцией фирмы *Binder* (Германия), модель BD 56. Испытания проводились при температуре (29±2) °С и относительной влажности более 90% в течение 28 суток.

Эффективность фунгицидного действия коллоидного раствора серебра можно рассчитывалась по формуле:

$$\text{Эффективность} = \frac{\text{площадь контр.образца} - \text{площадь обраб.образца}}{\text{площадь контр.образца}} \cdot 100 \quad ,$$

$$\text{Эффективность} = \frac{90\% - 5\%}{90\%} \cdot 100\% \approx 94,4\% .$$

Результаты исследования коллоидного раствора на противогрибковую активность представлены на рисунке 8.

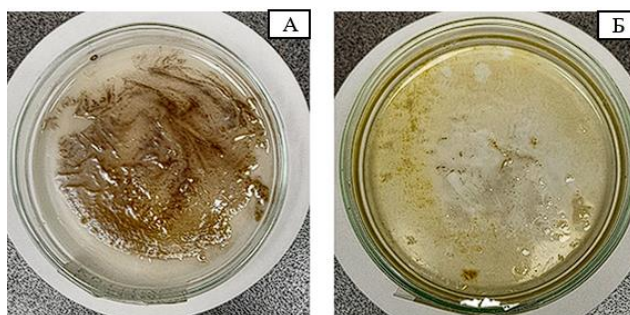


Рисунок 8 – Исследование на противогрибковую активность коллоидного раствора:
А – контрольный образец без добавления НЧ Ag; Б – 1 мл коллоидного раствора НЧС

Из рисунка 8 видно, что контрольный образец (Рис. 7А) покрыт плесенью на 90 % от общей площади, а содержащий 1 мл коллоидного раствора наночастиц серебра образец, (Рис. 7Б) – на 5 % от общей площади.

Приведенные исследования доказывают, что наночастицы серебра могут эффективно замедлять рост плесневых грибов, что подтверждает их антимикробную активность.

Заключение

В ходе исследований осуществлен экологически безопасный синтез наночастиц серебра (НЧ Ag) с использованием L-лизина в качестве биосовместимого восстановителя и стабилизатора. Применение L-лизина позволило получить монодисперсные сферические частицы со средним размером (12 ± 2) нм, что подтверждено комплексом методов исследования, включая УФ-видимую спектроскопию ($\lambda_{\text{max}} = 415$ нм), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS). Анализ SAXS выявил узкое распределение частиц по размерам, а данные атомно-силовой микроскопии (ASM) подтвердили логнормальный характер распределения. Это свидетельствует о высокой

стабильности коллоидных систем при варьировании концентрации ионов серебра от 0,0015 моль/л до 0,003 моль/л.

Практическая значимость исследования подтверждена результатами испытаний на противогрибковую активность в отношении *Aspergillus terreus*. Введение коллоидного раствора НЧ Ag в питательную среду, зараженную плесневыми грибами, показало эффективность фунгицидного действия выше 90 %. Полученные результаты подтверждают возможность использования наночастиц серебра при создании антимикробных покрытий, в том числе для защиты материалов от биологического разрушения.

Работа проведена в рамках государственного проекта «Приоритет – 2030» и выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оленин, А.Ю. Получение и применение химически модифицированных наночастиц благородных металлов (обзор) / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 9. – С. 1219-1240.
2. Sulfanilamide and silver nanoparticles-loaded polyvinyl alcoholchitosan composite electrospun nanofibers: Synthesis and evaluation on synergism in wound healing / M. Ganesh, A.S. Aziz, U. Ubaidulla, P. Hemalatha, A. Saravanakumar, R. Ravikumar, M.M. Peng, E.Y. Choi, H.T. Jang // J. Ind. Eng. Chem. – 2016. – Vol. 39. – P. 127-135.
3. Биомедицинское применение наночастиц серебра (обзор) / Д.Т. Реджепов, А.А. Водяшкин, А.В. Сергородцева, Я.М. Станишевский // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2021. – Т. 10, № 3. – С. 176- 187.
4. Shenashen, M.A. Synthesis, Morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications / M.A. Shenashen, S.A. El-Safty, E.A. Elshehy // Particle and Particle Systems Characterization – 2014. – Vol. 31, No. 3. – P. 293-316.
5. Boeva, O. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles / O. Boeva, A. Antonov, K. Zhavoronkova // Catalysis Communications – 2021. – Vol. 148. – Art. No. 106173.
6. Hamza, M.E. Plasmonic Biosensors: Review / M.E. Hamza, M.A. Othman, M.A. Swillam // Biology. – 2022. – Vol. 11, No. 5. – Art. No. 621. – <https://doi.org/10.3390/biology11050621>.
7. Role of gold and silver nanoparticles in cancer nano-medicine / H. Chugh, D. Sood, I. Chandra, V. Tomar, G. Dhawan, R. Chandra // Artif. Cells Nanomed. Biotechnol. – 2018. – Vol. 46, No. sup 1. – P. 1210-1220.
8. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety / L. Xu, Y.Y. Wang, J. Huang, C.Y. Chen, Z.X. Wang, H. Xie // Theranostics – 2020. – Vol. 10, No. 20. – P. 8996-9031.
9. Dwivedi, A.D. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract / A.D. Dwivedi, K. Gopal // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – Vol. 369, Iss. 1-3. – P. 27-33.
10. Расмагин, С.И. Свойства наночастиц серебра в присутствии диспрозия / С.И. Расмагин, В.И. Крыштоб, И.К. Новиков // Журнал технической физики. – 2018. – № 12. – С. 1868-1872.

11. Henglein, A. Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate / A. Henglein, M. Giersig // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 9533-9539.
12. Фейгин, Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Л.А. Фейгин, Д.И. Свергун. – Москва: Наука, 1986. – 280 с.
13. Dennis, J.E. Nonlinear least squares and equations / J.E. Dennis // *The state of the art in numerical analysis : proceedings of the Conference on the State of the Art in Numerical Analysis held at the University of York, April 12th-15th, 1976 / organized by the Institute of Mathematics and its Applications ; edited by D. Jacobs*. – London ; New York : Academic Press, 1977. – P. 269-312.
14. Dennis, J.E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm / J.E. Dennis, D.M. Gay, R.E. Welsch // *ACM Transactions on Mathematical Software*. – 1981. – Vol. 7, No. 3. – P. 348 – 368.
15. Glatter, G. Small angle x-ray scattering / O. Glatter, O. Kratky. – London ; New York : Academic Press, 1982. – 515 p.

REFERENCES

1. Olenin, A.Yu. Production and application of chemically modified nanoparticles of noble metals (review) / A.Yu. Olenin, G.V. Lisichkin // *Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91, No. 9. – P. 1219-1240.
2. Sulfanilamide and silver nanoparticles-loaded polyvinyl alcoholchitosan composite electrospun nanofibers: Synthesis and evaluation on synergism in wound healing / M. Ganesh, A.S. Aziz, U. Ubaidulla, P. Hemalatha, A. Saravanakumar, R. Ravikumar, M.M. Peng, E.Y. Choi, H.T. Jang // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2016. – Vol. 39. – P. 127-135.
3. Biomedical application of silver nanoparticles (review) / D.T. Redzhepov, A.A. Vodyashkin, A.V. Sergorodtseva, Ya.M. Stanishevsky // *Development and registration of drugs*. – 2021. – Vol. 10, No. 3. – P. 176-187.
4. Shenashen, M.A. Synthesis, Morphological control, and properties of silver nanoparticles in potential applications / M.A. Shenashen, S.A. El-Safty, E.A. Elshehy // *Particle and Particle Systems Characterization* – 2014. – Vol. 31, No. 3. – P. 293-316.
5. Boeva, O. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles / O. Boeva, A. Antonov, K. Zhavoronkova // *Catalysis Communications* – 2021. – Vol. 148. – Art. No. 106173.
6. Hamza, M.E. Plasmonic Biosensors: Review / M.E. Hamza, M.A. Othman, M.A. Swillam // *Biology*. – 2022. – Vol. 11, No. 5. – Art. No. 621. – <https://doi.org/10.3390/biology11050621>.
7. Role of gold and silver nanoparticles in cancer nano-medicine / H. Chugh, D. Sood, I. Chandra, V. Tomar, G. Dhawan, R. Chandra // *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* – 2018. – Vol. 46, No. sup 1. – P. 1210-1220.
8. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety / L. Xu, Y.Y. Wang, J. Huang, C.Y. Chen, Z.X. Wang, H. Xie // *Theranostics* – 2020. – Vol. 10, No. 20. – P. 8996-9031.
9. Dwivedi, A.D. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract / A.D. Dwivedi, K. Gopal // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 369, Iss. 1-3. – P. 27-33.

10. Rasmagin, S.I. Properties of silver nanoparticles in the presence of dysprosium / S.I. Rasmagin, V.I. Kryshchob, I.K. Novikov // Journal of Technical Physics. – 2018. – No. 12. – P. 1868-1872.
11. Henglein, A. Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate / A. Henglein, M. Giersig // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – P. 9533-9539.
12. Feigin, L.A. X-ray and neutron small-angle scattering / L.A. Feigin, D.I. Overthorpe. – Moscow: Nauka, 1986. – 280 p.
13. Dennis, J.E. Nonlinear least squares and equations / J.E. Dennis // The state of the art in numerical analysis : proceedings of the Conference on the State of the Art in Numerical Analysis held at the University of York, April 12th-15th, 1976 / organized by the Institute of Mathematics and its Applications ; edited by D. Jacobs. – London ; New York : Academic Press, 1977. – P. 269-312.
14. Dennis, J.E. An adaptive nonlinear least-squares algorithm / J.E. Dennis, D.M. Gay, R.E. Welsch // ACM Transactions on Mathematical Software. – 1981. – Vol. 7, No. 3. – P. 348 – 368.
15. Glatter, G. Small angle x-ray scattering / O. Glatter, O. Kratky. – London ; New York : Academic Press, 1982. – 515 p.