

А.В. Полякова<sup>1</sup>, Т.В. Яковенко<sup>1</sup>, Ю.С. Горяшник<sup>1</sup>, А.А. Кривушина<sup>1</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА МИКРОМИЦЕТЫ-БИОДЕСТРУКТОРЫ

*Проведено исследование влияния наночастиц серебра на жизнеспособность микроорганизмов-биодеструкторов. Выставлены на испытания образцы текстильных материалов на основе натуральных волокон, обработанные препаратами с наночастицами серебра и без обработки, в условиях микологической площадки, расположенной в теплом влажном климате. С поверхности наиболее пораженных образцов материалов выделены микромицеты, которые в дальнейшем использовали для исследования грибостойкости образцов текстильных материалов (бязь, тик, брезент, марля) в лабораторных условиях. Разработаны способы защиты текстильных материалов на основе натуральных волокон от микробиологического поражения с применением наночастиц серебра.*

**Ключевые слова:** биоповреждения, текстильные материалы, биоцидные препараты с наночастицами серебра, грибостойкость, биодеструкторы.

A.V. Polyakova<sup>1</sup>, T.V. Yakovenko<sup>1</sup>, J.S. Goryashnik<sup>1</sup>, A.A. Krivushina<sup>1</sup>

## INVESTIGATION OF AN EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON MICROMYCETES-BIODESTRUCTORS

*An effect of silver nanoparticles on viability of micromycetes-biodestructors was studied. Samples of textile materials on the basis of natural fibers impregnated with silver nanoparticle substance and samples without impregnation were exposed for testing on mycological test site under conditions of warm damp climate. Micromycetes were extracted from the surface of the most affected material samples and then they were used for fungi resistance tests of different textile samples (coarse calico, tick, tarpaulin, gauze) under laboratory conditions. Some techniques for protection of textile materials on the basis of natural fibers against biodeterioration by impregnation with silver nanoparticle substances were developed.*

**Keywords:** biodeterioration, textile materials, biocide substances with silver nanoparticles, fungi resistance test, biodestructors.

---

<sup>1</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Материалы технического назначения на основе природных целлюлозных волокон находят широкое применение в авиационной промышленности благодаря своим высоким гигиеническим, эксплуатационным свойствам, способности обеспечивать человеку высокий уровень комфортности [1]. Однако, обладая низкой биологической устойчивостью, такие материалы подвержены деструкции при эксплуатации в различных климатических зонах, особенно с влажным теплым климатом [2–4]. Имели место случаи поражения микроорганизмами материалов, из которых изготовлены комплекты трапов самолета Ту-204. В области биоповреждений активно ведутся работы по изучению биоцидных свойств препаратов с наночастицами металлов, перспективных для защиты материалов различного назначения. Частицы серебра воздействуют на различные элементы клеток микроорганизмов и препятствуют возникновению новых устойчивых штаммов [5]. Биоцидные препараты с наночастицами серебра могут быть использованы для защиты от микробиологического поражения неметаллических материалов [6]. Они

являются эффективными, малотоксичными, экологически чистыми и не влияют на рабочие характеристики материалов.

Поэтому целью данной работы было исследование влияния наночастиц серебра на микромицеты-биодеструкторы, разработка способов защиты неметаллических материалов от поражения микромицетами с применением наночастиц серебра.

Для расширения спектра применяемых биоцидных препаратов и подбора более эффективных и безопасных способов биоцидной обработки текстильных материалов технического назначения проведены испытания фунгицидной активности препаратов, содержащих наночастицы серебра.

В работе тестировали препараты, предоставленные Институтом химии растворов РАН (г. Иваново), отличающиеся концентрацией наночастиц, их размерами, природой стабилизирующих реагентов, которые синтезированы в различных условиях:

- препарат 1 – с содержанием наночастиц серебра 0,4% (по массе);
- препарат 2 – с содержанием наночастиц серебра 0,07% (по массе) с добавлением компонента биоцидной композиции (КБК) из состава композиционного препарата «Комбатекс»;
- препарат 3 – с содержанием наночастиц 0,25% (по массе);
- препарат 4 – с содержанием наночастиц 0,25% (по массе) с добавлением компонента композиции, усиливающей действие биоцидной композиции (БК).

Для исследования фунгицидной активности выбраны образцы текстильных материалов на основе натуральных волокон, различающиеся волокнистым составом, сорбционной способностью и степенью очистки от природных примесей, обработанные биоцидными растворами с наночастицами серебра и без обработки:

- суровая и отваренная льносодержащая ткань – брезент (по основе – хлопковая нить, по утку – нить из льна) поверхностной плотностью 500 г/м<sup>2</sup>;
- отваренная хлопкополиэфирная ткань – тик «Радуга» (40% ПЭФ) с поверхностной плотностью 160 г/м<sup>2</sup>;
- отбеленные хлопчатобумажные ткани – бязь и марля с поверхностной плотностью соответственно 140 и 26 г/м<sup>2</sup>;
- нетканый материал с поверхностной плотностью 60 г/м<sup>2</sup> на основе отбеленных волокон льна (60% лен), изготовленный гидроструйным способом скрепления на оборудовании компании ERKO Truetzschler GmbH (г. Дулмен, Германия);
- войлок технический.

Иммобилизацию наночастиц серебра в целлюлозной матрице осуществляли:

– *методом пропитки* текстильных материалов в пропиточной ванне при температуре 22±1°C в течение 10 мин при жидкостном модуле рабочих растворов 3:10, отжим материалов осуществляли до 100% привеса, сушка пропитанных образцов производилась на воздухе;

– *аэрозольным нанесением* растворов биоцидных препаратов с наночастицами серебра, дозированно, путем поверхностного распыления через форсунку до привеса 100%, раствор равномерно распределяется по поверхности с помощью ракля с последующей сушкой на воздухе;

– *магнетронным напылением* серебра на лабораторной установке МИР-2 в вакууме ~5·10<sup>-5</sup> мм рт. ст., что позволяет наносить на ткани тонкие пленки металлов (время напыления 180 с); нанесение наночастиц серебра происходит на поверхность тканей с содержанием серебра 27,8·10<sup>-2</sup> мг/см<sup>2</sup>.

Образцы текстильных материалов на основе натуральных волокон, обработанные препаратами с наночастицами серебра и без обработки, были выставлены на испытания в условиях микологической площадки, расположенной в теплом влажном климате в районе г. Сочи (рис. 1).



Рис. 1. Микологическая площадка в условиях теплого влажного климата (г. Сочи)



Рис. 2. Образец текстильного материала без биоцидной обработки после 3 мес экспозиции

После 3 мес экспозиции на микологической площадке с поверхности наиболее пораженных образцов материалов (рис. 2) выделены микромицеты: *Penicillium funiculosum* Thom; *Aspergillus brasiliensis* Varga, Frisvad et Samson; *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) G.A. de Vries; *Acrodontium crateriforme* (van Beyma) de Hoog; *Alternaria alternata* (Fr.) Keissl.; *Phialophora europaea* de Hoog et al.; *Ulocladium chartarum* (Preuss) E.G. Simmons; *Rhizopus stolonifer* (Ehrenb.ex Fr.)Vuill. При этом на образцах брезента, обработанных биоцидными препаратами с наночастицами серебра, преобладает вид *Cladosporium cladosporioides* (Fresen.) G.A. de Vries. Для выделения микромицетов использованы методы разведений и прямого посева на среды Чапека и сусло–агар.

На первом этапе исследований для оценки фунгицидной активности препаратов с наночастицами серебра использовали методы №2 и №3 (отличаются составом питательной среды) с тест-культурами, рекомендованными ГОСТ 9.049 (суспензия 1):

- *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn.;
- *Aspergillus niger* van Tieghem;
- *Aspergillus terreus* Thom;
- *Chaetomium globosum* kunze;
- *Paecilomyces varioti* Bainer;
- *Penicillium funiculosum* Thom;
- *Penicillium chrysogenum* Thom;
- *Penicillium cyclopium* Westling;
- *Trichoderma viride* Pers ex Fr.

Затем использовали культуры микромицетов, выделенных с текстильных материалов в естественных условиях теплого влажного климата (суспензия 2). Полоски фильтровальной бумаги пропитывали растворами биоцидных препаратов с наночастицами серебра, высушивали и помещали:

- по методу №2 – в эксикатор над зеркалом воды;
- по методу №3 – в чашки Петри на питательную среду сусло–агар.

После инокуляции суспензиями спор грибов эксикаторы и чашки Петри помещали в термостат и выдерживали при влажности  $98\pm 2\%$  и температуре  $28\pm 2^\circ\text{C}$  в течение 14 сут. По шестибальной шкале, отражающей наличие зон подавления роста, оценивали фунгицидную активность препарата, нанесенного на фильтровальную бумагу. Результаты испытаний представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Фунгицидная активность препаратов с наночастицами серебра

Биоцидные препараты с наночастицами серебра (ПНС)	Содержание наночастиц серебра на материале, % (по массе)	Содержание компонентов в 100 мл рабочего раствора ПНС, мл	Условия нанесения рабочих растворов на ткань: пропитка при жидком модуле	Грибостойкость, балл, материалов, выдержанных в питательной среде			
				по методу №2		по методу №3	
				суспензия 1	суспензия 2	суспензия 1	суспензия 2
Контрольный образец	–	–	–	4	4	5	5
1	0,4	100	10	1	2	2	4
2	0,07+КБК	15	10	1	2	2	3
3	0,25	100	–	1	2	2	4
4	0,25+БК	100	3	1–2	1	3	4

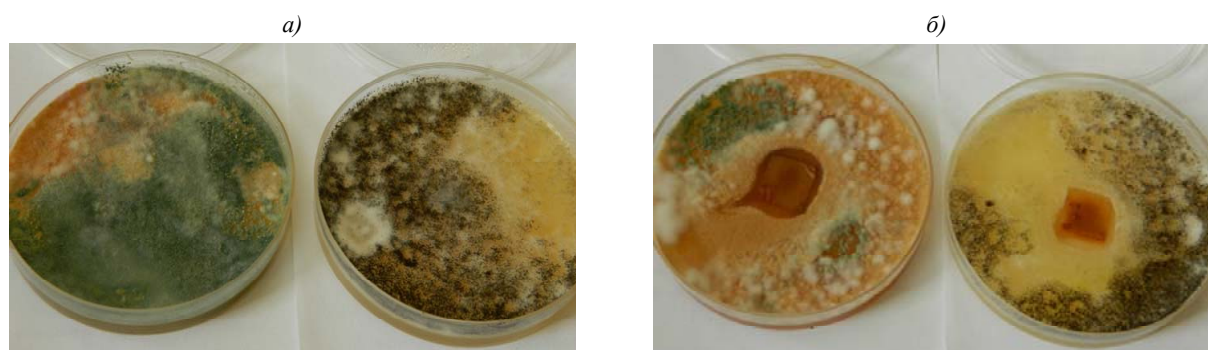


Рис. 3. Образцы фильтровальной бумаги без биоцидной обработки (а) и обработанные препаратом 2 (б)

При инокуляции суспензией 1 по методу №2 все растворы показали абсолютное подавляющее действие на тест-культуры – от 4 (исходный образец) до 1–2 балл (пропитанный), при использовании суспензии 2 – микромицеты, выделенные с материалов, оказались наиболее устойчивыми к воздействию препаратов с наночастицами серебра (1–2 балл).

По методу №3 при инокуляции суспензией 2, учитывая жесткость метода, микромицеты, выделенные с материалов, также оказались наиболее устойчивыми к воздействию препаратов с наночастицами серебра.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемые биоцидные препараты угнетают микромицеты. По чувствительности к препаратам наиболее уязвимыми оказались микромицеты, которые рекомендованы ГОСТ 9.049. Выявление активных видов микроорганизмов-биодеструкторов, которые могут использоваться при проведении ускоренных испытаний, позволяет оценить сохранность защитных средств.

На *втором этапе* проводили испытания в лабораторных условиях по методам №2 и №3 с тест-культурами, рекомендованными ГОСТ 9.049. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Установлено, что препараты с применением наночастиц серебра обладают биоцидным эффектом, увеличивая грибостойкость тканей на основе натуральных волокон.

Таким образом, биоцидный эффект усиливается при добавлении к препарату с наночастицами серебра компонента биоцидной композиции (КБК) из состава композиционного препарата «Комбатекс». В результате проведенных исследований для защиты тканей на основе натуральных волокон может быть рекомендован препарат 2 (раствор наночастиц серебра и КБК). Расход растворов биоцидов с содержанием наночастиц серебра значительно меньше при аэрозольном нанесении (в 10 раз), чем при пропитке; поэтому пропитку тканей препаратом 2 целесообразно использовать при изготовлении

опытных партий, обработку тканей аэрозольным напылением раствором 2 – при эксплуатации изделий.

Таблица 2

**Грибостойкость тканей на основе натуральных волокон, обработанных препаратами с наночастицами серебра методом пропитки и аэрозольным методом**

Вид ткани/ условный номер образца	Биоцидный препарат с наночасти- цами серебра (ПНС)	Содержание наночастиц серебра на материале, % (по массе)	Содержание компонентов в 100 мл рабочего раствора ПНС, мл	Условие нанесения рабочих растворов на ткань		Грибостойкость, балл (ГОСТ 9.049), материалов, выдержанных в питательной среде	
				пропитка при жидком модуле	аэрозольное нанесение	по методу №2	по методу №3 (суспензия с сахарозой)
<i>Бязь отбеленная (100% хлопок)</i>							
В исходном состоянии	–	–	–	–	–	2	3–4
1	1	0,4	100	10	–	1	1
2	2	0,07	15	10	–	1	0
3	3	0,25	100	3	–	0–1	1–2
4	4	0,1	100	2	–	1	1
5	1	0,07	15	–	+	1	2–3
6	3	0,25	100	–	+	1	0–1
<i>Брезент суровый</i>							
В исходном состоянии	–	–	–	–	–	1	3
1	2	0,07	15	10	–	1	1
2	3	0,25	100	3	–	4	4
3	2	0,07	15	–	+	2	4
4	4	0,25	100	–	+	2	3
<i>Брезент отваренный</i>							
В исход- ном состо- янии	–	–	–	–	–	1	3
1	2	0,07	15	10	–	2	1
2	3	0,25	100	5	–	2	2
<i>Тик отваренный</i>							
В исход- ном состо- янии	–	–	–	–	–	1–2	3–4
1	2	0,07	15	10	–	1–2	1
2	4	0,25	100	5	–	1	1–2
Войлок технический	2	0,07	15	10	–	1–2	4
	3	0,25	100	5	–	1–2	5
	4	0,25	100	3	–	3	1
Нетканый материал	Серебро	27,8 мг/м <sup>2</sup>	–	Магнетронное напыление		2	3
Марля	Серебро	18 мг/м <sup>2</sup>	–			2	3

Образцы материалов, обработанные магнетронным напылением, имеют значительный привес по серебру (30–35%), при этом нанесение наночастиц серебра происходит на поверхность – частицы не проникают в структуру текстильного материала. Из-за технических трудностей нанесения наночастиц серебра на поверхность натуральных волокон целесообразно метод магнетронного напыления использовать для тканей на основе синтетических структурированных волокон (ткани из полиэфира или полиамида).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения: III. Значимые факторы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. №11. С. 34–40.

2. Каблов Е.Н., Полякова А.В., Васильева А.А., Горяшник Ю.С., Кириллов В.Н. Микробиологические испытания авиационных материалов //Авиационная промышленность. 2011. №1. С. 35–40.
3. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.
4. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–422.
5. Estrin Y., Khaydarov R.R., Khaydarov R.A., Gapurova O., Cho S., Scheper T., Endres C. Antimicrobial and antibacterial effects of silver nanoparticles synthesized by novel electrochemical method. Nanoscience and Nanotechnology /In.: ICONN-2008, Proceedings of 2008 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, 25–29 February 2008, Australia. 2008. P. 44–47.
6. Морыганов П.А., Галашина В.Н., Завадский А.Е. Изучение биодеструкции волокон льна в присутствии наночастиц серебра //Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. №9. С. 1517–1523.

#### REFERENS LIST

1. Kablov E.N., Starcev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Klimaticheskoe starenie kompozicionnyh materialov aviacionnogo naznachenija: III. Znachimye faktory starenija [Climatic aging of composite materials of aviation appointment: III. Significant factors of aging] //Deformacija i razrushenie materialov. 2011. №11. S. 34–40.
2. Kablov E.N., Poljakova A.V., Vasil'eva A.A., Gorjashnik Ju.S., Kirillov V.N. Mikrobiologicheskie ispytaniya aviacionnyh materialov [Microbiological tests of aviation materials] //Aviacionnaja promyshlennost'. 2011. №1. S. 35–40.
3. Kirillov V.N., Efimov V.A., Shvedkova A.K., Nikolaev E.V. Issledovanie vlijaniya klimaticheskikh faktorov i mehanicheskogo nagruzhenija na strukturu i mehanicheskie svojstva PKM [Research of influence of climatic factors and mechanical loading on structure and the PCM mechanical properties] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2011. №4. S. 41–45.
4. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A. Klimaticheskaja stojkost' i povrezhdaemost' polimernyh kompozicionnyh materialov, problemy i puti reshenija [Climatic firmness and damageability of polymeric composite materials, problems and solutions] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №5. S. 412–422.
5. Estrin Y., Khaydarov R.R., Khaydarov R.A., Gapurova O., Cho S., Scheper T., Endres C. Antimicrobial and antibacterial effects of silver nanoparticles synthesized by novel electrochemical method. Nanoscience and Nanotechnology /In.: ICONN-2008, Proceedings of 2008 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, 25–29 February 2008, Australia. 2008. P. 44–47.
6. Moryganov P.A., Galashina V.N., Zavadskij A.E. Izuchenie biodestrukcii volokon l'na v prisutstvii nanochastich serebra [Studying of biodestruction of fibers of flax in the presence of silver nanoparticles] //Zhurnal prikladnoj himii. 2010. T. 83. №9. S. 1517–1523.