

**О. А. Журавлева, А. Ю. Власова,
А. И. Килочек, Е. А. Никулина,
Н. В. Цирульникова, А. С. Егоров,
Т. А. Воейкова**

Биогенные наночастицы серебра и хелатные соединения меди и цинка как биоцидные продукты для защиты объектов культурного наследия от микробной колонизации

Введение

В настоящее время биологическое разрушение художественных и архитектурных объектов представляет собой серьезную проблему, ставящую под угрозу сохранение уникальных артефактов культурного наследия во всем мире. Потенциальную роль в процессах биоразрушения различных типов поверхностей играют бактерии, водоросли, грибы и лишайники¹.

Установлено, что большинство микробов, населяющих поражаемые объекты, преимущественно обитают в сложных сообществах — биопленках, высокоструктурированных скоплениях микробных клеток, прикрепленных к поверхности и вплетенных в матрицу из секретируемых ими внеклеточных полимерных веществ, EPS. Основными компонентами EPS являются

полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты, липиды, способствующие формированию трехмерной гелеобразной матрицы. Биопленки обладают высокой устойчивостью к стрессам окружающей среды и средствам защиты как на уровне отдельных микроорганизмов, так и биопленки в целом². Микроорганизмы внутри биопленки могут выживать в суровых условиях: при высыхании, низкой концентрации питательных веществ, перепадах температуры, ветре, УФ-излучении, физических повреждениях, под действием противомикробных препаратов³.

На рис. 1 схематически представлен процесс микробной колонизации каменной поверхности, в которой обычно участвуют автотрофные и гетеротрофные микроорганизмы⁴. Цианобактерии и микроводоросли часто являются первыми колонизаторами каменных поверхностей, образуя фототрофные биопленки в виде зеленого, серого, черного, коричневого и оранжевого порошкообразного налета и студенистого слоя. Помимо эстетических нарушений, вызванных цветным налетом, водоросли и цианобактерии вызывают задержку воды и повреждения из-за циклов замораживания — оттаивания. Накопление слоя биоорганических молекул улучшает бактериальную адгезию, способствуя прикреплению грибов и бактерий на втором этапе колонизации.

Развитие многовидовой биопленки начинается с формирования микроколоний, состоящих из различных микроорганизмов, клетки которых прочно прилипают к поверхности и друг к другу, тем самым внедряясь в матрицу, состоящую из EPS и пенополистирола, доля которого, как правило, варьируется

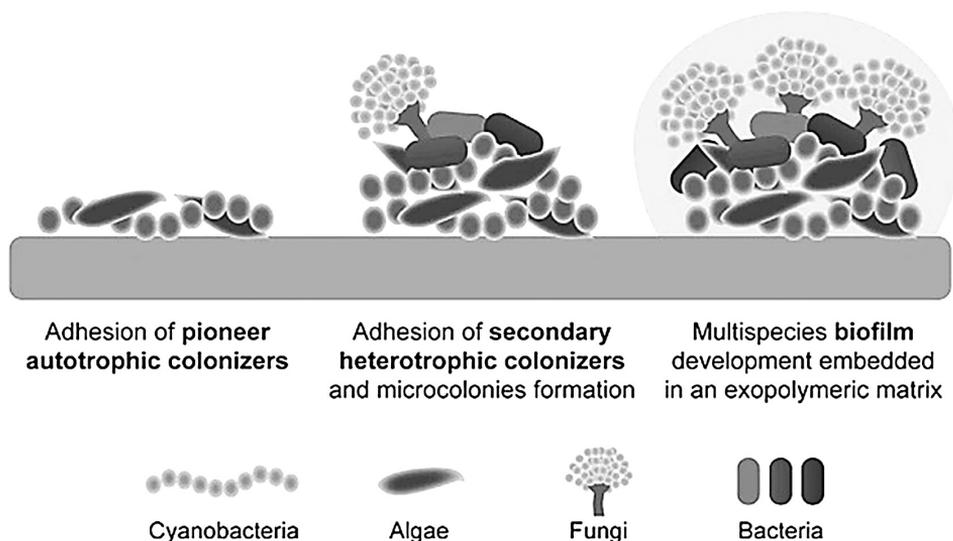


Рис. 1. Схема процесса микробной колонизации каменной поверхности

~50–90% от общего количества органического вещества. Пенополистирол играет важную роль в прикреплении микроорганизмов к минеральным поверхностям и защите микробного сообщества от токсичных соединений. Таким образом, среда биопленки представляет собой богатый слой питательных веществ, который может поддерживать быстрый рост микроорганизмов внутри нее. В зрелой биопленке сложные диффузионные каналы транспортируют питательные вещества, кислород и другие необходимые клеткам элементы и удаляют продукты метаболизма. Последней стадией жизнедеятельности биопленки является расселение клеток из колонии, что позволяет микроорганизмам распространяться и заселять новые участки поверхности⁵ (рис. 2).

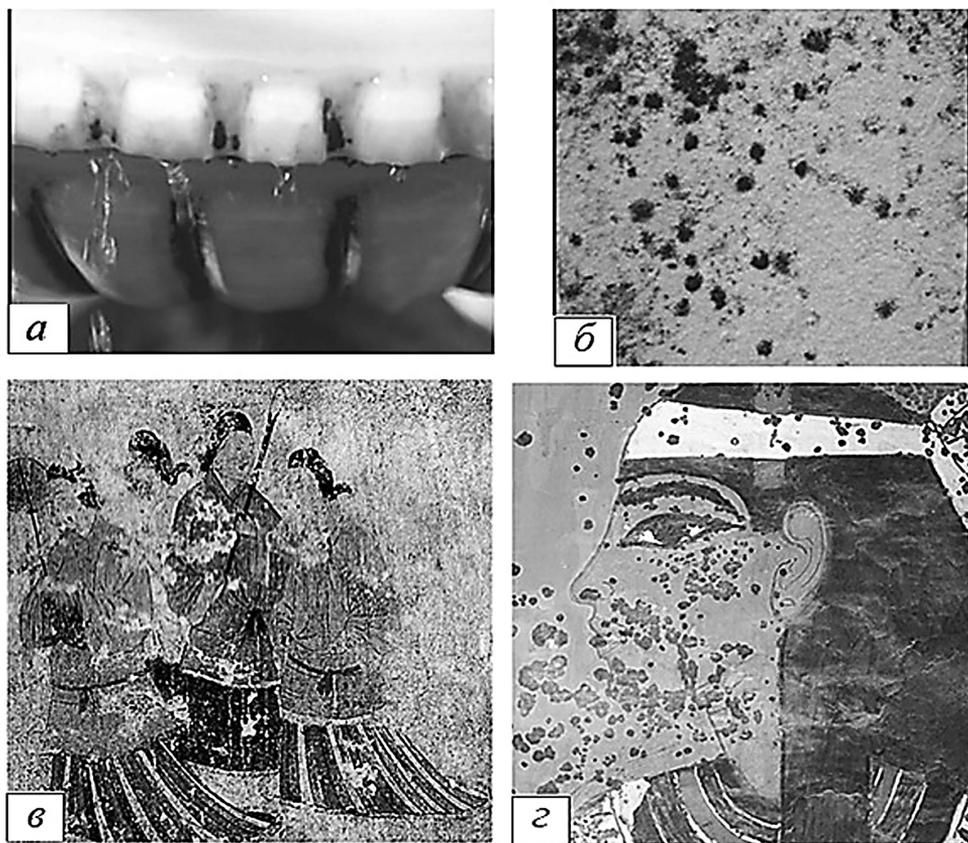


Рис. 2. Примеры микробной колонизации на различных поверхностях: а — пустилы зеленых водорослей на художественном фонтане комплекса Альгамбра, Гранада (Испания); б — рост микроколониальных грибов на мраморном камне Монументального кладбища, Флоренция (Италия)⁶; в — плесень на фреске из погребального зала Такамацузука в Асуке (Япония)⁷; г — плесень и грибок на настенных росписях гробницы царя Тутанхамона (Египет)⁸

Основной группой грибов, населяющих каменные памятники, являются ги́фомицеты, широко известные как плесень и черные меристематические грибы⁹. Многие ги́фомицеты, особенно рода *Aspergillus*, *Fusarium* и *Penicillium*, образуют темно-серые, коричневые или черные колонии и продуцируют токсичные метаболиты (микотоксины), а также органические кислоты — щавелевую, лимонную, уксусную, муравьиную, глюконовую, глиоксильную, фумаровую, яблочную, янтарную и пировиноградную. Например, щавелевая кислота, выделяемая поверхностной микрофлорой, способна разлагать минералы вследствие присущих ей комплексообразующих и кислотных свойств.

Черные меристематические грибы принадлежат к родам *Hortaea*, *Sarcinomyces*, *Coniosporium*, *Capnobotryella*, *Exophiala*, *Knufia* и *Trimmatostroma*, которые образуют медленно расширяющиеся колонии, похожие на цветную капусту. В ответ на недостаток органических питательных веществ и стрессы внешней среды многие черные грибы демонстрируют микроколониальный и дрожжеподобный рост, что повышает их выживаемость в биопленках. Микроколониальные грибы, цианобактерии, водоросли и лишайники обладают устойчивостью к экстремальным условиям, включая облучение, температуру, соленость, pH и влажность. Грибы способны вырабатывать пигменты, в том числе каротиноиды и меланины, которые защищают их от УФ-излучения и фотоокисления. Меланин также отвечает за механическую прочность ги́фов, способствуя прорастианию в трещины камня. Так, рост микроорганизмов в межкристаллических пространствах мрамора приводит к разрыхлению и отслоению кристаллов с образованием биопиттинга (biopitting) — изменения в виде небольших отверстий, расположенных близко друг к другу, и вызванных в основном действием цианобактерий, грибов (11%), лишайников (10%) и водорослей (5%). Биопиттингу часто подвержены мрамор (53%), карбонатные породы (44%), гранит и бетон (3%).

Пигменты, продуцируемые цианобактериями, приводят к образованию розовых пятен на настенных росписях. Покрытые розовой пудрой участки на фресках часовни кафедрального собора Орвието (Италия) содержали красный фотосинтетический пигмент фикоэритрин, вырабатываемый кокковидными цианобактериями, росшими даже в темных условиях часовни и способными использовать органические соединения, присутствующие на поверхности фрески. Схожее изменение, вызванное бактерией *Micrococcus roseus*, присутствует на настенных росписях двух церквей в Грузии¹⁰.

Подземные среды пещер и катакомб также представляют собой экосистемы с уникальными микробными сообществами, живущими на поверхностях и наскальных рисунках. Сохранение культурного наследия является сложной задачей в условиях высокой (~90%) относительной влажности, выброса CO₂ посетителями, низкой циркуляции воздуха. Так, большой наплыв посетителей (до 1800 чел./день) и искусственное освещение, установленное для обеспечения обзора пещеры Ласко (Франция), способствовали появлению

на всемирно известных доисторических рисунках биопленки из зеленых водорослей *Chlorophyta*, черных пятен дематиевых грибов и белых полос мицелия *Fusarium solani*, что в итоге привело к закрытию пещеры в 1963 г. Активной микробной колонизации настенных росписей кургана Такамацузука в Асуке (Япония), обнаруженных в 1972 г., также способствовало повышение температуры гробницы до 20 °С вследствие открытия публичного доступа¹¹ (рис. 2, в). Когда в 1922 г. была обнаружена гробница царя Тутанхамона (Долина царей, Луксор, Египет), на ее настенных росписях было несколько коричневых пятен (рис. 2, г). Анализ методом газовой хромато-масс-спектрометрии показал, что пятна содержали 16% (по массе) яблочной кислоты, позволив предположить об участии микроорганизмов в их образовании. Несмотря на то что данный объект расположен в пустыне, на протяжении веков периодически происходили наводнения, приведшие к проникновению влаги в камеры гробницы и размножению микрофлоры. Пот и дыхание посетителей также были источником влаги, что подтвердил отчет Института охраны природы Гетти (GCI, Калифорния), показавший, что дыхание шести человек в камере гробницы в течение часа повышало уровень относительной влажности на 3%.

Таким образом, в мире существует спрос на разработку эффективных методов борьбы с образованием и распространением биопленок и уменьшением их негативного последствия для объектов культурного наследия. Основным средством защиты от биоповреждений являются биоцидные продукты, которые, согласно регламенту Европейского парламента и Совета № 528/2012 от 22 мая 2012 г., представляют собой «любое вещество или смесь в том виде, в каком они предоставляются пользователю, состоящие, содержащие или генерирующие одно или несколько активных веществ, с целью уничтожения, сдерживания, обезвреживания, предотвращения действия или иного контролирующего воздействия на любой вредный организм любыми другими средствами, чем простое физическое или механическое воздействие»¹². Однако опыт прошлого показал, что бесконтрольное использование биоцидов привело к развитию устойчивости целевых микроорганизмов и перекрестной резистентности к антибиотикам с риском для окружающей среды и людей. В результате были установлены строгие правила и процедуры для оборота, применения и утилизации биоцидных продуктов. При этом большинство биоцидных средств являются неэффективными, особенно при реставрации объектов в условиях внешней среды. Эффективность противомикробных препаратов зависит от множества факторов, таких как концентрация и стабильность компонентов биоцида, продолжительность и способ нанесения, тип растворителя, pH раствора, тип обрабатываемого материала и наличие в нем трещин, погодные условия во время и после обработки, температура окружающей среды, интенсивность освещения¹³.

В последнее время наблюдается стремление к использованию в качестве биоцидных средств металлосодержащих наночастиц (NPs) — TiO₂, Ag, Cu, MgO, ZnO, противомикробные свойства которых усиливаются с уменьшением

размера до наномасштаба. Так, высвобождение ионов Ag^+ из NPsAg усиливает окислительный стресс в клетках за счет образования активных форм кислорода, препятствуя переносу питательных веществ в цитоплазматических мембранах и нарушая метаболические процессы. Происходит потеря репликации ДНК, ингибирование синтеза белков, ферментов и, как итог, гибель микроорганизма¹⁴.

При этом важно, чтобы наноматериал обладал цитотоксичностью в отношении нецелевых объектов окружающей среды, что представляет технологическую задачу для разработки новых биоцидов на основе NPs . Кроме того, существует экологический запрос на упрощение методов получения наноматериалов, снижение энергозатрат и цены на сырье. Растет потребность в поиске новых подходов к синтезу функциональных наноматериалов, пригодных для применения в качестве биоцидов, отвечающих требованиям экологической безопасности.

В связи с этим все большую популярность набирает зеленая технология биосинтеза наноматериалов, основанная на использовании различных видов микроорганизмов, грибов, водорослей, растений как биовосстановителей и стабилизаторов ионов металлов до NPs . Процесс получения биогенных NPs проводят в водной среде, при атмосферном давлении и температуре, оптимальной для роста биосубстрата. В присутствии биосубстанций, их метаболитов и растворов металлсодержащих солей происходит формирование кристаллических наноструктур определенного размера и морфологии, с адсорбцией на их поверхности стабилизирующего слоя белков, полисахаридов, липидов, аминокислот. Природоподобный подход предлагает экологически чистый, простой, неэнергоемкий и легко масштабируемый процесс получения биосовместимых коллоидных суспензий биогенных NPs , сопоставимых по своим характеристикам с химически синтезированными аналогами. Большую нишу занимают работы по микробному синтезу NPs , что обусловлено разнообразием штаммов бактерий и их доказанной эффективностью в восстановлении широкого спектра металлсодержащих нанокристаллов, наличием коллекций микроорганизмов во многих странах мира, возобновляемостью биоресурсов и простотой утилизации биомассы¹⁵.

Биогенные NPs , имеющие на поверхности функциональные группы биослоя, могут динамически связываться с молекулами клеточных структур, способствуя проявлению высокого уровня противомикробной активности наноматериала¹⁶. Биогенные NPs подавляют рост микроорганизмов с множественной лекарственной устойчивостью, тогда как резистентности к наноматериалу практически не возникает. Этот фактор позволяет рассматривать биогенные NPs в качестве биоцидных агентов нового поколения с широким профилем применения.

В настоящей статье приводятся данные по оценке противомикробной активности образцов биогенных NPsAg и химически синтезированных хелатных соединений меди и цинка в отношении широкого круга микроорганизмов с целью дальнейшего создания нового биоцидного комплекса для защиты обрабатываемых материалов от биоповреждения.

Эксперимент

В Курчатовском комплексе НБИКС-природоподобных технологий НИЦ «Курчатовский институт» разработан эффективный метод получения биогенных NPsAg с использованием модельного штамма металл-восстанавливающей бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1 (B-9861). Биосинтез осуществляли путем введения водного раствора азотнокислого серебра (AgNO_3) в объем культуральной жидкости, содержащей бактериальные клетки и выделяемые ими в процессе роста биомолекулы. Последующие этапы синтеза, выделения и очистки NPs изложены в опубликованной нами статье¹⁷.

Биогенные NPsAg были охарактеризованы как отрицательно заряженные кристаллические структуры с размером 10–15 нм и формой, близкой к сферической. Анализ биослоя, адсорбированного на поверхности NPs, показал наличие белков в широком интервале молекулярных масс, принадлежащих бактерии *S. oneidensis* MR-1.

Методом диффузии наноматериала в агаризованную среду, разработанным в соответствии с методикой определения чувствительности микроорганизмов к антибиотикам¹⁸, была проведена оценка уровня биоцидной активности NPsAg в отношении тест-культур грам(+) бактерий *Bacillus licheniformis* (B-10956), *Streptococcus salivarius* (B-5994) и грам(–) *Pseudomonas putida* (B-4492), *S. oneidensis* MR-1 (B-9861), дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (Y-3251) и плесневых грибов *Aspergillus niger* (F-1057), *Cladosporium cucumerinum* (F-1081), *Fusarium graminearum* (F-877). Концентрация исследуемых образцов водных суспензий NPsAg составляла 3 и 8 мг/мл. Параметром определения степени воздействия образцов NPsAg на тест-культуры служила величина диаметра зоны ингибирования, измеряемая в миллиметрах, с пороговым значением 12 мм.

Результаты экспериментов представляли в виде гистограмм (рис. 3) зависимости величины зон ингибирования тест-культур образцами NPsAg.

Установлено, что наиболее восприимчивыми к действию NPsAg оказались грам(+) бактерии, тогда как грам(–) бактерии были более устойчивыми (рис. 3, а). Примечательно, что в присутствии образцов NPsAg происходило угнетение роста грибов *A. niger* и *C. cucumerinum* (рис. 3, б), участвующих в разрушении объектов культурного наследия и архитектуры и наиболее распространенных из более чем 30 изученных видов плесневых грибов¹⁹.

С целью создания нового биоцидного комплекса в Курчатовском комплексе химических исследований НИЦ «Курчатовский институт» были синтезированы посредством реакций комплексообразования хелатные соединения меди и цинка на основе лигандов оксиэтилидендифосфоновой (ОЭДФ) и нитрилотриуксусной кислоты (НТА). В работе обозначены как Cu- и Zn-ОЭДФ/НТА.

Представляло практический интерес оценить уровень биоцидной активности исходных хелатных комплексов металлов в отношении различных видов микроорганизмов (рис. 4).

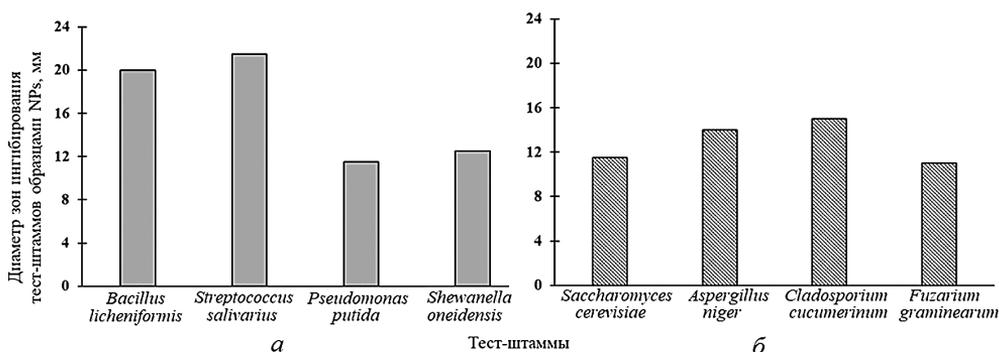


Рис. 3. Противомикробная активность биогенных NP_sAg в концентрациях 3 мг/мл (а) и 8 мг/мл (б)

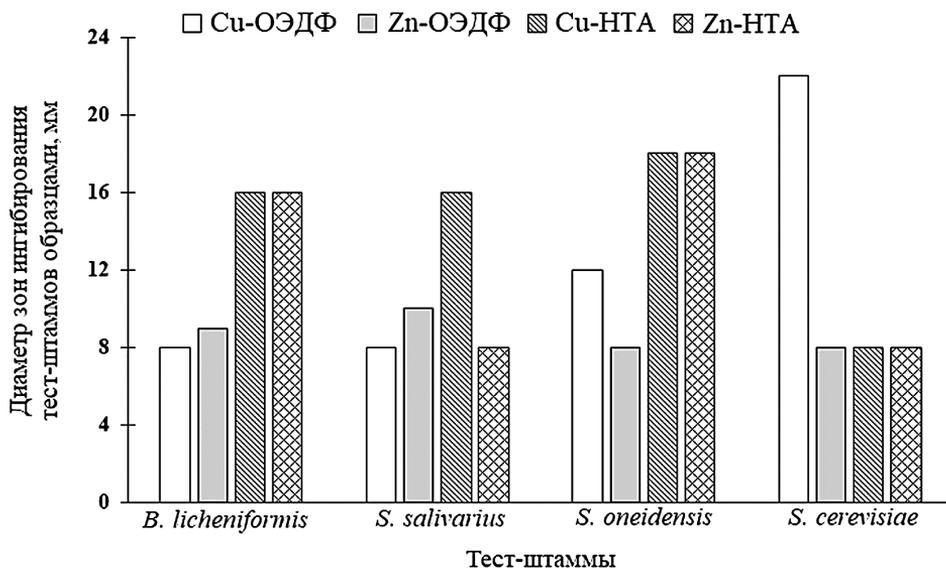


Рис. 4. Противомикробная активность исходных хелатных соединений металлов Cu- и Zn-ОЭДФ/НТА

Анализ биоцидной активности исследуемых хелатных соединений металлов показал, что образцы хелатов Cu-ОЭДФ/НТА интенсивнее угнетали рост тест-культур, чем образцы Zn-ОЭДФ/НТА. Кроме того, образец Cu-НТА проявлял повышенную биоцидную активность в отношении обеих тест-культур грам(+) бактерий и грам(-) *S. oneidensis* MR-1, тогда как образец Zn-ОЭДФ оказался менее активным ко всем видам исследуемых тест-штаммов.

Выявлена различная чувствительность штаммов к действию хелатных соединений металлов. Так, наиболее устойчивым к действию исходных образцов Cu-НТА и Zn-ОЭДФ/НТА была дрожжевая тест-культура *S. cerevisiae*. Таким образом, наблюдается штамм-специфичность, что необходимо в дальнейшем учитывать при подборе компонентов биоцидного продукта.

На примере наиболее восприимчивых бактериальных тест-культур *B. licheniformis*, *S. salivarius* выявлено, что уровень биоцидной активности биогенных NPsAg выше в ~1,3 раза, чем для обоих образцов Cu- и Zn-НТА. Это также подтверждает необходимость подбора химических соединений для создания противомикробного средства нового поколения.

Заключение

Определены функциональные свойства биогенных NPsAg и химически синтезированных хелатных соединений Cu и Zn как биоцидных агентов в отношении широкого круга микроорганизмов, представляющих опасность для объектов культурного наследия. Полученные результаты открывают возможность создания единого биоцидного комплекса, содержащего исследуемые компоненты, для защиты объектов культурного наследия от микробной колонизации.

Коллектив авторов выражает благодарность Национальному биоресурсному центру – Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов НИЦ «Курчатовский институт» за предоставление штаммов бактерий, дрожжей и грибов, использованных в работе.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

¹ Joseph E. Microorganisms in the Deterioration and Preservation of Cultural Heritage. Springer Nature, 2021. P. 367.

² Bridier A., Piard J.C., Pandin C. et al. Spatial organization plasticity as an adaptive driver of surface microbial communities // Frontiers in microbiology. 2017. Vol. 8. P. 1364.

³ Jacob J. M., Schull M., Villa F. Biofilms and lichens on eroded marble monuments // APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology. 2018. Vol. 49. № 2–3. P. 55–60.

⁴ Franco-Castillo I., Hierro L., de la Fuente J.M. et al. Perspectives for antimicrobial nanomaterials in cultural heritage conservation // Chem. 2021. Vol. 7, no. 3. P. 629–669.

⁵ Pinna D. Microbial growth and its effects on inorganic heritage materials // Microorganisms in the Deterioration and Preservation of Cultural Heritage. Springer Nature, 2021. P. 3.

⁶ Cuzman O.A., Tiano P., Ventura S. et al. Biodiversity on stone artifacts // The importance of biological interactions in the study of biodiversity. 2011. P. 367–390.

⁷ Progress seen in restoration of Takamatsuzaki mural. URL: <https://heritageofjapan.wordpress.com/2012/03/17/progress-seen-in-restoration-of-takamatsuzaki-mural/> (дата обращения 24.11.2023).

- ⁸ The New York Times. Getty Completes Study of Paintings at King Tut's Tomb. URL: <https://www.nytimes.com/2018/03/26/arts/design/king-tut-getty-egypt-conservation.html> (дата обращения 24.11.2023).
- ⁹ См.: *Salvadori O., Municchia A.C.* The role of fungi and lichens in the biodeterioration of stone monuments // *The Open Conference Proceedings Journal*. 2016. Vol. 7, no. 1. P. 39–54.
- ¹⁰ *Pinna D.* Op. cit.
- ¹¹ *Urzi C. et al.* Biodeterioration of paintings in caves, catacombs and other hypogean sites // *Biodeterioration and preservation in Art, Archaeology and Architecture*. Archetype Publications Ltd, 2018. P. 114–129.
- ¹² Regulation (EU) No 528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/> (дата обращения 25.11.2023).
- ¹³ *Franco-Castillo I., Hierro L., de la Fuente J.M. et al.* Perspectives for antimicrobial nanomaterials in cultural heritage conservation.
- ¹⁴ *Salleh A. et al.* The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: A mechanism of action // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 1566.
- ¹⁵ *Gahlawat G., Choudhury A.R. et al.* A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes // *RSC Adv*. 2019. Vol. 9, no. 23. P. 12944–12967.
- ¹⁶ *Hussain I., Singh N.B., Singh A. et al.* Green synthesis of nanoparticles and its potential application // *Biotechnol. Lett*. 2016. Vol. 38, no. 4. P. 545–560.
- ¹⁷ *Zhuravliova O.A., Voeikova T.A., Vlasova A.Yu. et al.* Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using the *Shewanella oneidensis* MR-1 Strain. Technological Approaches to Increasing the Production and Creating of Preparative Forms of Biogenic Nanomaterial // *Nanobiotechnology Reports*. 2023. Vol. 18, no. 3. P. 384–396.
- ¹⁸ Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар ОФС. 1.2.4.0010.18. М., 2018.
- ¹⁹ *Franco-Castillo I., Hierro L., de la Fuente J.M. et al.* Perspectives for antimicrobial nanomaterials in cultural heritage conservation.

References

- BRIDIER A., PIARD J. C., PANDIN C., LABARTHE S., DUBOIS-BRISSONNET F., BRIANDET R. *Spatial organization plasticity as an adaptive driver of surface microbial communities* // *Frontiers in microbiology*. 2017. Vol. 8. P. 1364.
- CUZMAN O. A., TIANO P., VENTURA S., FREDIANI P. *Biodiversity on stone artifacts* // The importance of biological interactions in the study of biodiversity. Norderstedt: Books on Demand GmbH, 2011. P. 367–390.
- FRANCO-CASTILLO I., HIERRO L., DE LA FUENTE J. M., SERAL-ASCASO A., MITCHELL S. G. *Perspectives for antimicrobial nanomaterials in cultural heritage conservation* // *Chem*. 2021. Vol. 7, no. 3. P. 629–669.
- GAHLAWAT G., CHOUDHURY A. R. *A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes* // *RSC Adv*. 2019. Vol. 9, no. 23. P. 12944–12967.
- Getty Completes Study of Paintings at King Tut's Tomb* // The New York Times. URL: <https://www.nytimes.com/2018/03/26/arts/design/king-tut-getty-egypt-conservation.html> (дата обращения 24.11.2023).
- HUSSAIN I., SINGH N.B., SINGH A., SINGH H., SINGH S. C. *Green synthesis of nanoparticles and its potential application* // *Biotechnol. Lett*. 2016. Vol. 38, no. 4. P. 545–560.
- JACOB J. M., SCHMULL M., VILLA F. *Biofilms and lichens on eroded marble monuments* // *APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology*. 2018. Vol. 49, no. 2–3. P. 55–60.
- JOSEPH E. *Microorganisms in the Deterioration and Preservation of Cultural Heritage*. Springer Nature, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-69411-1>

PINNA D. *Microbial growth and its effects on inorganic heritage materials* // Microorganisms in the Deterioration and Preservation of Cultural Heritage. Springer Nature, 2021. Vol. 3. P. 3–34.

Progress seen in restoration of Takamatsuzaki mural. URL: <https://heritageofjapan.wordpress.com/2012/03/17/progress-seen-in-restoration-of-takamatsuzaki-mural/> (дата обращения 24.11.2023).

Regulation (EU) No 528/2012 of the European Parliament and of the Council of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/> (дата обращения 25.11.2023).

SALLEH A., NAOMI R., UTAMI N.D., MOHAMMAD A.W., MAHMOUDI E., MUSTAFAN., FAUZI M.B. *The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: A mechanism of action* // Nanomaterials. 2020. Vol. 10, no. 8. P. 1566.

SALVADORI O., MUNICCHIA A.C. *The role of fungi and lichens in the biodeterioration of stone monuments* // The Open Conference Proceedings Journal. 2016. Vol. 7, no. 1. P. 39–54.

URZI C., BRUNO L., DE LEO F. *Biodeterioration of paintings in caves, catacombs and other hypogean sites* // Biodeterioration and preservation in Art, Archaeology and Architecture. London: Archetype Publications Ltd, 2018. P. 114–129.

ZHURAVLIOVA O. A., VOEIKOVA T. A., VLASOVA A. YU., MALAKHOV S.N., PATSAEV T.D., VASILIEV A.L., BULUSHOVA N.V., DEBABOV V.G. *Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using the *Shewanella oneidensis* MR-1 Strain. Technological Approaches to Increasing the Production and Creating of Preparative Forms of Biogenic Nanomaterial* // Nanobiotechnology Reports. 2023. Vol. 18, no. 3. P. 384–396.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ

О. А. Журавлева, А. Ю. Власова, А. И. Килочек, Е. А. Никулина, Н. В. Цирульникова, А. С. Егоров, Т. А. Воейкова. Биогенные наночастицы серебра и хелатные соединения меди и цинка как биоцидные продукты для защиты объектов культурного наследия от микробной колонизации // Петербургский исторический журнал. 2024. № 1. С. 147–159

Аннотация: Разработан эффективный метод микробного синтеза для получения функциональных биогенных наночастиц серебра с использованием модельного штамма металл-восстанавливающей бактерии *Shewanella oneidensis* MR-1 и водного раствора азотнокислого серебра. Данный природоподобный подход, использованный для получения наноматериала, предлагает экологически чистый, технологически простой, неэнергоёмкий и легко масштабируемый процесс создания биосовместимых коллоидных образцов биогенных нанокристаллических структур, сопоставимых по своим характеристикам с химически синтезированными аналогами. Проведена оценка функциональной характеристики биогенных наночастиц серебра как противомикробных агентов в отношении широкого круга микроорганизмов. Установлен высокий уровень биоцидной активности наночастиц серебра биогенного происхождения как ингибиторов роста бактерий различных систематических групп, а также плесневых грибов как наиболее распространенных и участвующих в разрушении объектов культурного наследия и архитектуры. В работе химически синтезированы хелатные соединения меди и цинка с разными типами лигандов с использованием реакций комплексообразования. Впервые приводятся данные по уровню противомикробной активности хелатных соединений меди и цинка, характеризующихся высоким уровнем биоцидной активности в отношении исследованных тест-культур. Установлено, что образцы хелатов, содержащие медь, более интенсивно подавляли рост тест-культур. Выявлена различная чувствительность штаммов к действию хелатных соединений металлов, что указывает на необходимость учета штамм-специфичности при подборе компонентов биоцидного продукта. Полученные результаты будут использованы для создания единого биоцидного комплекса, содержащего функциональный наноматериал биогенного происхождения и хелатные соединения металлов, с целью защиты объектов культурного наследия от биоповреждений, вызванных микробной колонизацией.

Ключевые слова: реставрация, объекты культурного наследия, биоразрушение, микробная колонизация, биоуплотнение, биосинтез наночастиц серебра, противомикробные биоцидные продукты.

FOR CITATION

O. A. Zhuravliova, A. Yu. Vlasova, A. I. Kilochek, E. A. Nikulina, N. V. Tsurulnikova, A. S. Egorov, T. A. Voelikova. Biogenic silver nanoparticles and chelated copper and zinc compounds as biocidal products to protect cultural heritage from microbial colonization // Petersburg historical journal, no. 1, 2024, pp. 147–159

Abstract: An effective method of microbial synthesis has been developed to obtain functional biogenic silver nanoparticles using a model strain of the metal-reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-1 and an aqueous solution of silver nitrate. This nature-like approach used to obtain nanomaterial offers an eco-friendly, technologically simple, non-energy intensive and easily scalable process for creating biocompatible colloidal samples of biogenic nanocrystalline structures comparable in their characteristics with chemically synthesized analogues. The functional characteristics of biogenic silver nanoparticles as antimicrobial agents against a wide range of microorganisms were evaluated. A high level of biocidal activity of biogenic silver nanoparticles has been established as inhibitors of bacterial growth of various systematic groups, as well as mold fungi as the most common and involved in the destruction of cultural heritage and architecture. In this work, chelated compounds of copper and zinc with different types of ligands were chemically synthesized using complexation reactions. For the first time, data on the level of antimicrobial activity of chelated compounds of copper and zinc characterized by a high level of biocidal activity against the studied test cultures, are presented. It was found that chelate samples containing copper suppressed the growth of test cultures more intensively. Different sensitivity of strains to the action of chelated metal compounds was revealed, which indicates the need to take into account strain specificity when selecting components of a biocidal product. The results obtained will be used to create a single biocidal complex containing a functional nanomaterial of biogenic origin and chelated metal compounds in order to protect cultural heritage objects from biodeterioration caused by microbial colonization.

Key words: restoration, cultural heritage, biodeterioration, microbial colonization, biofilms, biosynthesis of silver nanoparticles, antimicrobial biocidal products.

Автор: **Журавлева, Ольга Алексеевна** — к. х. н., старший научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт», ККНБИКСИПТ.

Author: **Zhuravliova, Olga Alekseevna** — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the NRC “Kurchatov institute”, KСNВIСSNT.

E-mail: zhuravlevaolgga@yandex.ru

Автор: **Власова, Анастасия Юрьевна** — лаборант-исследователь НИЦ «Курчатовский институт», ККНБИКСИПТ; магистр, МИРЭА-РТУ, ИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Author: **Vlasova, Anastasia Yurievna** — Laboratory researcher of the NRC “Kurchatov institute”, KСNВIСSNT; Master Degree Student, MIREA-RTU, Lomonosov IFCT.

E-mail: a.y.vlasova@yandex.ru

Автор: **Килочек, Анна Игоревна** — лаборант-исследователь НИЦ «Курчатовский институт», ККНБИКСИПТ; бакалавр Московского политехнического университета.

Author: **Kilochek, Anna Igorevna** — Laboratory researcher of the NRC “Kurchatov institute”, KСNВIСSNT; bachelor, MPU.

E-mail: avahuris@bk.ru

Автор: **Никulina, Елена Аркадьевна** — к. т. н., ведущий эксперт НИЦ «Курчатовский институт», ККХИ.

Author: **Nikulina, Elena Arkadyevna** — Candidate of Technical Sciences, leading expert of the NRC “Kurchatov institute”, KССR.

E-mail: nikulina@irea.org.ru

Автор: **Цирульникова, Нина Владимировна** — д. х. н., ведущий эксперт НИЦ «Курчатовский институт», ККХИ.

Author: **Tsirulnikova, Nina Vladimirovna** — Dr. of Chemical Sciences, leading expert of the NRC “Kurchatov institute”, KCCR.

E-mail: nv.tsir@mail.ru

Автор: **Егоров, Антон Сергеевич** — к. х. н., заместитель руководителя «Курчатовский институт», ККХИ.

Author: **Egorov, Anton Sergeevich** — Candidate of Chemical Sciences, deputy head of the NRC “Kurchatov institute”, KCCR.

E-mail: egorov@irea.org.ru

Автор: **Воейкова, Татьяна Александровна** — к. б. н., ведущий научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт», ККНБИКСПТ.

Author: **Voeikova, Tatyana Alexandrovna** — Candidate of Biological Sciences, Leading Researcher of the NRC “Kurchatov institute”, KСNВIСSNT.

E-mail: voeikova.tatyana@yandex.ru