

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-50-59>

УДК 541.64; 579.66

## **Перспектива применения биогенных квантовых точек наночастиц сульфидов серебра, кадмия и цинка для создания полимерных бионанокompозитных материалов**

**О.А. Журавлева<sup>1</sup>\*, Т.А. Воейкова<sup>1</sup>, С.А. Кедик<sup>2</sup>, И.А. Грицкова<sup>2</sup>, С.А. Гусев<sup>3</sup>, В.М. Ретивов<sup>4</sup>, Е.И. Кожухова<sup>4</sup>, В.Г. Дебабов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва 117545, Россия

<sup>2</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

<sup>3</sup>Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА России, Москва 119435, Россия

<sup>4</sup>Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва 107076, Россия

\*Автор для переписки, e-mail: zhuravlevaolgga@gmail.com

Исследована возможность применения наночастиц сульфида серебра, кадмия и цинка ( $n\text{rAg}_2\text{S}$ ,  $n\text{rCdS}$  и  $n\text{rZnS}$ ), полученных с использованием бактериальных культур *Shewanella oneidensis* MR-1 и *Bacillus subtilis* 168, для создания нового класса полимерных бионанокompозитных материалов. Биогенные наночастицы, полученные в водных растворах соответствующих солей в присутствии различных типов микроорганизмов, характеризуются наличием на их поверхности белковых молекул, состав которых определяется бактериальной культурой. Белки стабилизируют наночастицы и позволяют им ковалентно присоединяться к активным группам полимерных носителей. В качестве полимерных матриц использовали аминированные хлорметилированные полистирольные микросферы, а также ионообменные смолы различных типов. Анализ взаимодействия с ними может быть использован в качестве метода изучения свойств биогенных наночастиц сульфидов металлов для последующего успешного выбора полимерного носителя. Установлено, что иммобилизация биогенных наночастиц сульфидов металлов на поверхности аминированных хлорметилированных полистирольных микросфер зависит от уровня стабильности водных суспензий наночастиц и определяется отрицательным зарядом биогенных  $n\text{rAg}_2\text{S}$ ,  $n\text{rCdS}$  и  $n\text{rZnS}$ , что предполагает ковалентное связывание и электростатическое взаимодействие компонентов в составе полимерного бионанокompозита. Проведен сравнительный анализ параметров наночастиц в зависимости от штамма, используемого в биосинтезе. Анализ основных физико-химических характеристик  $n\text{rCdS}$  и  $n\text{rZnS}$  показал, что небольшие размеры наночастиц ( $n\text{rCdS}$  – 5 нм,  $n\text{rZnS}$  – до 2 нм) и наличие люминесцентных пиков на длинах волн менее 400 нм, что относит их к синей области спектра флуоресценции, позволяет классифицировать их как квантовые точки. Таким образом, была продемонстрирована возможность введения флуоресцентных квантовых точек наночастиц сульфидов металлов биогенного происхождения в различные полимерные матрицы, что способствует расширению горизонтов использования нового класса наночастиц для создания полимерных бионанокompозитов.

**Ключевые слова:** биосинтез, *Shewanella oneidensis* MR-1, *Bacillus subtilis* 168, биогенные наночастицы сульфидов металлов, квантовые точки, белковое покрытие, полимерные микросферы, ионообменные смолы.



## Prospects of Applying Biogenic Quantum Dots of Silver, Cadmium and Zinc Sulfides Nanoparticles to Create Polymeric Bionanocomposite Materials

Olga A. Zhuravliova<sup>1,@</sup>, Tatiana A. Voeikova<sup>1</sup>, Stanislav A. Kedik<sup>2</sup>,  
Inessa A. Gritskova<sup>2</sup>, Sergey A. Gusev<sup>3</sup>, Vasilii M. Retivov<sup>4</sup>,  
Evgeniya I. Kozhukhova<sup>4</sup>, Vladimir G. Debabov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms of National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow 117545, Russia

<sup>2</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>3</sup>Federal Research and Clinical Center of Physico-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency of Russia, Moscow 119435, Russia

<sup>4</sup>Research Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemical Substances of National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow 107076, Russia

@Corresponding author e-mail: zhuravlevaolgga@gmail.com

The possibility of applying silver, cadmium and zinc sulfide nanoparticles (npAg<sub>2</sub>S, npCdS and npZnS) obtained using *Shewanella oneidensis* MR-1 and *Bacillus subtilis* 168 bacterial cultures for the creation of a new class of polymeric bionanocomposite materials was investigated. Biogenic nanoparticles obtained in aqueous solutions of the corresponding salts in the presence of various types of microorganisms are characterized by the presence of protein molecules on their surface. The molecules composition is determined by the bacterial culture. Proteins stabilize them and allow the nanoparticles to covalently join the active groups of polymeric carriers. Aminated chloromethylated polystyrene microspheres, as well as ion-exchange resins of various types, were used as polymeric matrices. Analysis of interaction with them can be used as a method for studying the properties of biogenic nanoparticles of metal sulfides for subsequent successful selection of a polymeric carrier. The immobilization of biogenic nanoparticles of metal sulfides onto the surface of aminated chloromethylated polystyrene microspheres was found to depend on the level of stability of aqueous nanoparticle suspensions and is determined by the negative charge of biogenic npAg<sub>2</sub>S, npCdS and npZnS, which suggests covalent binding and the electrostatic interaction of the components in the composition of the polymer bionanocomposite. A comparative analysis of the parameters of nanoparticles depending on the strain used in the biosynthesis was carried out. Analysis of the main physicochemical characteristics of npCdS and npZnS showed that the small size of nanoparticles (npCdS – 5 nm, npZnS – up to 2 nm) and the presence of luminescence peaks at wavelengths less than 400 nm classify them in the blue region of the fluorescence spectrum and identify them as quantum dots. Thus, the possibility of introducing fluorescent quantum dots of nanoparticles of metal sulfides of biogenic origin into various polymeric matrices has been demonstrated, which contributes to the expansion of the horizons for using a new class of nanoparticles to create polymeric bionanocomposites.

**Keywords:** biosynthesis, *Shewanella oneidensis* MR-1, *Bacillus subtilis* 168, biogenic nanoparticles of metal sulfides, quantum dots, capping agents, polymeric microspheres, ion-retardation resin.

### Введение

Полимерные композиционные наноматериалы находят широкое применение в различных областях промышленности, медицины, биологии. Методы их получения предполагают введение наноразмерного наполнителя в полимерные матрицы, в частности, иммобилизацию на полимерные микросферы различной природы, которые обладают поверхностью, модифицированной различными функциональными группами, и характеризуются узким распределением

по размерам. Чаще всего в качестве нанонаполнителя выбирают наночастицы, получаемые физико-химическими методами. Однако процессы получения наночастиц могут быть трудоемкими, энергозатратными и осложняться токсичностью отходов, а также проблемой стабилизации синтезируемых наночастиц в водных растворах, которая решается применением разнообразных стабилизаторов, импрегнирующих их поверхность, или использованием полимерных микросфер, оказывающих стабилизирующее воздействие. Интересно, что последние также могут

выполнять роль носителей биополимеров, что открывает возможность создания нанокомпозитов полимер/наночастица, полимер/наночастица/биополимер для их дальнейшего применения в качестве диагностических тест-систем [1], для маркировки, визуализации ферментов и белков, вызывающих аллергические реакции, инфекционные заболевания [2].

На сегодня одним из перспективных классов наноматериалов являются полупроводниковые нанокристаллы, которые благодаря своему малому диаметру могут использоваться в качестве квантовых точек (КТ). Среди них особое место занимают квантовые точки наночастиц (np) сульфидов серебра, кадмия и цинка (далее  $npAg_2S$ ,  $npCdS$  и  $npZnS$ ), характеризующихся малыми размерами (до 10 нм) и свойствами флуорофоров, что делает их доступными для практического применения. Так, наночастицы  $Ag_2S$  используются в промышленности в ИК-детекторах, топливных элементах, в качестве фотокатализаторов, в устройствах с оперативной памятью. Наночастицы  $CdS$  и  $ZnS$  находят применение в оптоэлектронике [3], лазерной технике, а также в биомедицине в качестве флуоресцентных меток для прижизненной визуализации различных биопроцессов [4]. Способность наночастиц сульфидов металлов к фотокаталитическому окислению органических и биологических молекул может быть использована для охраны окружающей среды с целью разрушения токсичных производственных отходов [5].

В последние годы активно проводятся исследования по получению наночастиц металлов и их сульфидов методом «зеленого синтеза» в водных средах, содержащих соли – источники ионов металла, серы, в присутствии биологических компонентов: микроорганизмов, водорослей, грибов, дрожжей, растительных экстрактов [6]. Биосинтез наночастиц может являться альтернативой и дополнением к физико-химическим методам, поскольку он экологически безопасен, дешев, осуществляется при нормальных температуре и давлении, в аэробных условиях, легко масштабируется и дает возможность получать наноструктуры различной формы с узким распределением по размеру. Главной особенностью биогенных наночастиц является наличие на их поверхности биомолекул – белков, полисахаридов, что обеспечивает высокую стабильность нанообъектов в водных растворах и делает их биосовместимыми. Это особенно важно для биомедицинских приложений таких биогенных наночастиц [7].

Следует отметить, что биогенные наночастицы сульфидов металлов во многом не уступают по своим свойствам аналогам, полученным физико-химическими методами [8, 9], что, несомненно, делает их привлекательными для иммобилизации на полимерные носители [10]. Преимуществом использования

биогенных наночастиц в качестве наполнителя при создании полимерных композиционных материалов является наличие на поверхности наночастиц белковых молекул с функциональными фрагментами, позволяющими белкам ковалентно присоединиться к активным группам полимерных носителей (например, микросфер). Уровень значимости и научная новизна разработок в этой области чрезвычайно высоки, поскольку позволяют решить вопрос о возможности применения биогенных наночастиц в биомедицине, промышленности наряду с наночастицами, полученными традиционными физико-химическими способами.

Целью работы являлось создание и анализ свойств модельных полимерных бionанокompозитов с использованием биогенных наночастиц  $Ag_2S$ ,  $CdS$  и  $ZnS$  в качестве наноапполнителей, а также характеристика и оценка физико-химических, оптических и биологических параметров  $npAg_2S$ ,  $npCdS$  и  $npZnS$ , синтезированных с использованием микроорганизмов различных видов.

### Экспериментальная часть

Для синтеза биогенных  $npAg_2S$ ,  $npCdS$ ,  $npZnS$  применяли штаммы микроорганизмов *Shewanella oneidensis* MR-1 (№ В-9861) и *Bacillus subtilis* 168 (№ В-7360), предоставленные НБЦ ВКПМ НИЦ «Курчатовский институт» – ГосНИИГенетика. Методики бактериального синтеза  $npAg_2S$ ,  $npCdS$ ,  $npZnS$  подробно изложены в [11, 12].

Форму, размер и элементный состав биогенных  $npAg_2S$ ,  $npCdS$ ,  $npZnS$  оценивали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM2100 с катодом из гексаборида лантана (JEOL, Япония) и рентгеновским детектором X-Max, управляемым программным пакетом INCA (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для вычисления размеров наночастиц применяли прикладные программы Image J и Origin 8.5.

Измерение  $\zeta$ -потенциала и эффективного диаметра биогенных наночастиц проводили на анализаторе  $\zeta$ -потенциала ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation, США). Для обработки данных использовали программное обеспечение Brookhaven 90Plus.

Люминесценцию биогенных  $npAg_2S$ ,  $npCdS$ ,  $npZnS$  проявляли воздействием УФ-облучения с длиной волны 365 нм. Спектры люминесценции биогенных наночастиц регистрировали при длине волны 270 нм с помощью спектрофлуориметра «Флюорат-02-Панорама» (Люмэкс, Россия).

В качестве полимерных матриц модельных бionанокompозитных материалов использовали аминированные хлорметилированные полистирольные микросферы (5 мкм, +3.3 мВ, угол смачивания 12°) [13]. Иммобилизацию биогенных наночастиц сульфидов

металлов на полистирольные микросферы проводили путем смешения равного объема (250 мкл) водной суспензии наночастиц и полимерной суспензии с последующей инкубацией при комнатной температуре в течение 48 ч. Непрореагировавшие с полимерной поверхностью наночастицы осаждали на центрифуге MiniSpin Plus (Eppendorf, Германия) в режиме 3 мин – 3000 об./мин. Введение  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \text{oneidensis}$  MR-1 в ионообменные смолы различных типов производили пропусканием водной суспензии наночастиц через хроматографические колонки объемом 5 мл, высоконаполненные выбранными ионитами: слабокислотный катионит (Amberlite IRC-50  $\text{H}^+$ -ионная форма), сильноосновные аниониты Dowex 1×1 (Cl-ионная форма) и Dowex 1×1 (OH-форма) и слабоосновный анионит Dowex 44, среднеосновные иониты Sephadex DEAE и Sepharose DEAE [14].

Для оценки результатов иммобилизации биогенных наночастиц на поверхность полистирольных микросфер использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-570 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Для идентификации  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \text{oneidensis}$  MR-1 на ионитах применяли метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии (далее РФА), осуществляемый на многоканальном аналитическом рентгеновском комплексе МАРК (ФИАН им. П.Н. Лебедева РАН, Россия).

## Результаты и их обсуждение

### Характеристики биогенных наночастиц сульфидов серебра, кадмия и цинка

Биогенные  $\text{npAg}_2\text{S}$ ,  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$ , синтезированные с использованием бактерий *S. oneidensis*

MR-1 и *B. subtilis* 168 [11], имеют изотропную форму, близкую к сферической (рис. 1, А, Б). Далее будет использовано обозначение –  $\text{npAg}_2\text{S}$ ,  $\text{npCdS}$ ,  $\text{npZnS}/S. \text{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168. Наличие пиков элементов металлов серебра, кадмия и цинка, а также серы на энергодисперсионных рентгеновских спектрах подтверждает элементный состав исследуемых биогенных  $\text{npAg}_2\text{S}$ ,  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$  (рис. 1). На ЭДС-спектрах в разных вариациях выявлены пики N, P, Ca, C, O, что свидетельствует о наличии органического матрикса (покрывного слоя) на поверхности биосинтезированных наночастиц. Отметим, что малый размер (до 2 нм) и плотный биополимерный слой на поверхности  $\text{npZnS}/S. \text{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168 затрудняет получение четких ПЭМ-изображений и, как следствие, дальнейший расчет размеров данных наночастиц (рис. 1).

Ранее нами было установлено [11], что набор белков, составляющих покрывной слой  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \text{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168, сугубо индивидуален и строго зависит от бактериального штамма, применяемого для получения  $\text{npAg}_2\text{S}$ . Это же условие действует в случае использования определенного штамма микроорганизма в синтезе наночастиц различного химического состава –  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$ : каждый бактериальный штамм «отдает» на поверхность биогенных наночастиц определенный набор белковых молекул [12].

Размеры биогенных  $\text{npAg}_2\text{S}$ ,  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}/S. \text{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168 внесены в таблицу. Также в ней представлены значения  $\zeta$ -потенциала поверхности биогенных наночастиц и эффективного диаметра, величина которого учитывает толщину белкового слоя, покрывающего наночастицы.

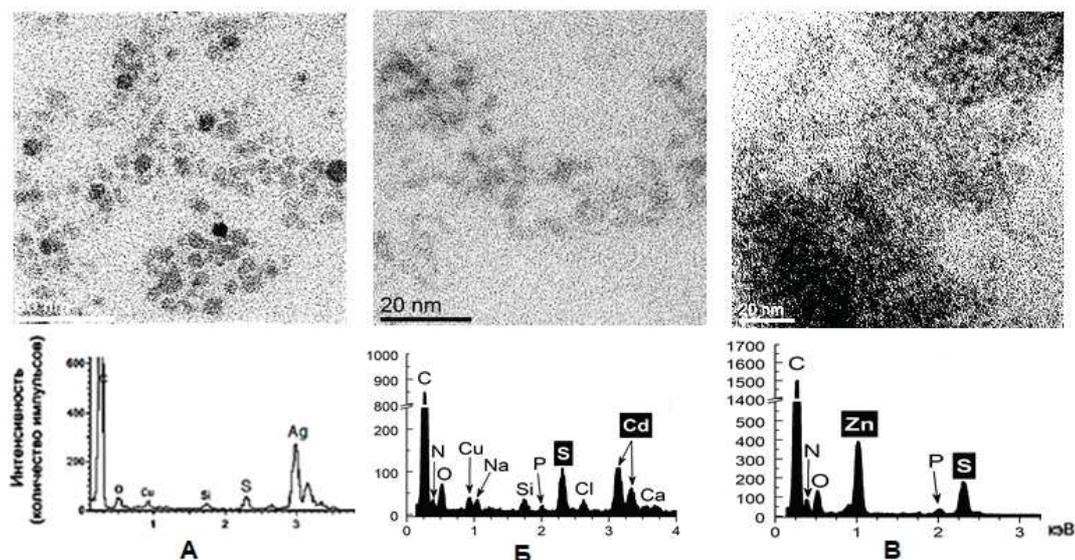


Рис. 1. ПЭМ-изображения и ЭДС-спектры: А –  $\text{npAg}_2\text{S}/B. \text{subtilis}$  168; Б –  $\text{npCdS}/S. \text{oneidensis}$  MR-1; В –  $\text{npZnS}/B. \text{subtilis}$  168. Для ПЭМ-изображений величины масштабной метки составляют 50 и 20 нм, соответственно. Для ЭДС-спектров по оси абсцисс указана энергия характеристического рентгеновского излучения (кэВ), по оси ординат – интенсивность рентгеновского излучения (количество импульсов).

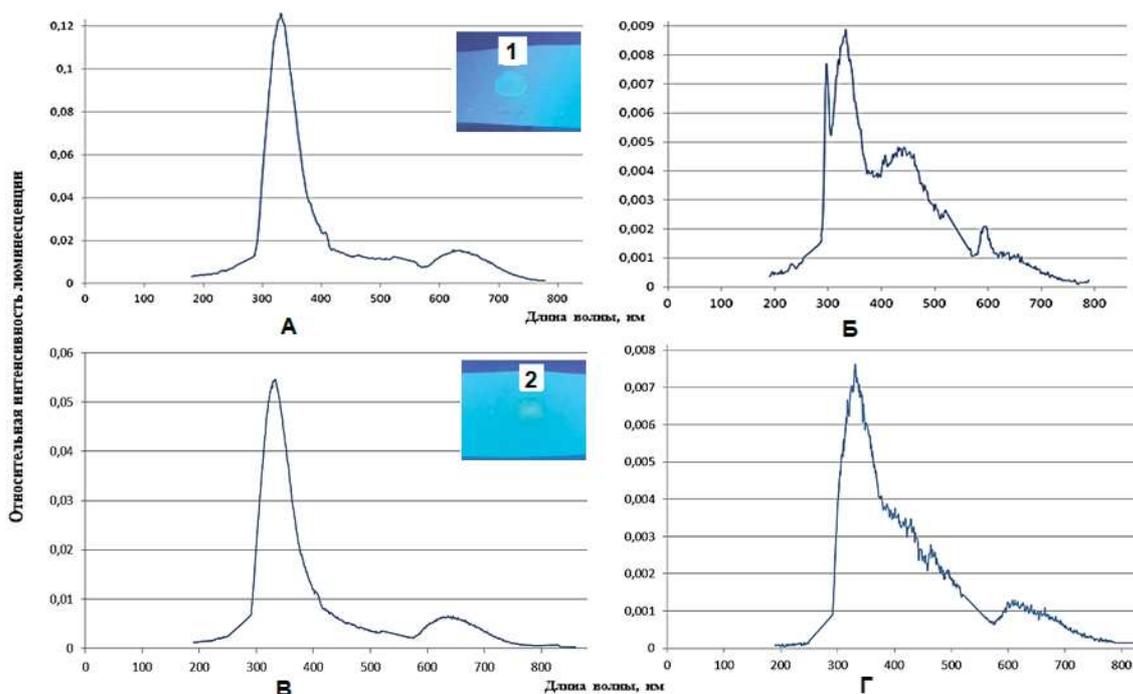
Параметр	<i>S. oneidensis</i> MR-1			<i>B. subtilis</i> 168		
	npAg <sub>2</sub> S	npCdS	npZnS	npAg <sub>2</sub> S	npCdS	npZnS
Диаметр (ПЭМ), нм	8±2	5±1	1–2	10±3	5	1–2
Эффективный диаметр, нм	107	160	220	164	250	480
ζ-потенциал, мВ	-21.82	-22.43	-31.46	-37.82	-20.5	-11.1

Как видно из таблицы, наибольшее значение эффективного диаметра у npZnS/*B. subtilis* 168, составляющее 480 нм, свидетельствует или о значительной толщине белкового слоя на поверхности данных наночастиц, или, скорее всего, об агрегации npZnS в водной суспензии, поскольку отрицательная величина ζ-потенциала составляет всего -11.1 мВ. Известно, что стабильность коллоидной системы можно оценить по значению ее ζ-потенциала. Принято считать, что система стабильна, если ее ζ-потенциал меньше -30 мВ или больше +30 мВ [15]. Таким образом, можно сказать, что npZnS/*B. subtilis* 168 практически нестабильны и склонны к агрегации, что также подтверждается соответствующим ПЭМ-изображением (рис. 1, В). Для npCdS/*B. subtilis* 168 ситуация другая: при эффективном диаметре 250 нм величина ζ-потенциала равна -20.5 мВ, т. е. водная суспензия npCdS характеризуется большей стабильностью и менее склонна к агрегации по срав-

нению с npZnS, полученными в тех же условиях. Если говорить о сравнении npAg<sub>2</sub>S, npCdS и npZnS, синтезированных с применением двух разных штаммов, то при использовании *S. oneidensis* MR-1 коллоидная система наночастиц более стабильна: значения ζ-потенциала близки к пороговому -30 мВ, при этом параметр эффективного диаметра в 1.5 раза (на примере npAg<sub>2</sub>S и npCdS) уступает аналогичной характеристике для наночастиц, синтезированных с помощью *B. subtilis* 168.

Несмотря на разницу в показателях ζ-потенциала, исследуемые биогенные наночастицы являются носителями отрицательного заряда, что послужило индикатором в дальнейшем подборе полимерных матриц для создания модельного полимерного бионаноконструкта.

Ниже представлены спектры люминесценции npCdS, npZnS/*S. oneidensis* MR-1/*B. subtilis* 168, которым свойственно яркое свечение при УФ-облучении с длиной волны 365 нм (рис. 2, А (1) и В (2)).



**Рис. 2.** Спектры люминесценции при длине волны возбуждения 270 нм: А – npCdS/*S. oneidensis* MR-1; Б – npCdS/*B. subtilis* 168; В – npZnS/*S. oneidensis* MR-1; Г – npZnS/*B. subtilis* 168. По оси абсцисс указана относительная интенсивность люминесценции, по оси ординат – длина волны (нм). На врезках представлены результаты УФ-облучения npCdS (1) и npZnS (2) при длине волны 365 нм.

Как видно из рис. 2, для  $\text{npZnS}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168 характерно наличие одного пика люминесценции, находящегося в близких значениях: 340 и ~350 нм, соответственно. В случае  $\text{npCdS}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168 показания немного отличаются:  $\text{npCdS}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1 имеют один пик люминесценции при 340 нм, в то время как  $\text{npCdS}/B. \textit{subtilis}$  168 «дают» сразу два пика со значениями 300 и 330 нм. Такой результат может говорить о возможном присутствии агломератов в исследуемой водной суспензии наночастиц, что также подтверждается большим эффективным диаметром  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$  (см. таблицу). Поскольку пики люминесценции со значением максимума менее 400 нм относятся к синей области флуоресцентного спектра  $\text{npCdS}$ ,  $\text{npZnS}$  [16], то биогенные  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$  с размерами 5 и ~2 нм, соответственно, можно охарактеризовать как квантовые точки. Характер пиков люминесценции  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$ , полученных с использованием *B. subtilis* 168, отличается от пиков этих же частиц, полученных с помощью *S. oneidensis* MR-1. Вопрос о влиянии состава белкового покрытия на люминесцентные свойства заявленных наночастиц требует дальнейшего исследования, возможно с использованием известных модельных протеинов.

#### **Создание и характеристика модельных полимерных бионаноконструктов**

Для модификации полистирольных микросфер применяли  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168 и  $\text{npCdS}$ ,  $\text{npZnS}/B. \textit{subtilis}$  168. Как видно из рис. 3, наночастицы сульфидов металлов, синтезированные с использованием *B. subtilis* 168, склонны к образованию более неравномерного покрытия полимерной поверхности и формированию агрегированных «участков». Причиной этого может быть нестабильность коллоидных систем, выбранных для иммобилизации биогенных наночастиц на полимерные микросферы. Так, иммобилизация  $\text{npZnS}/B. \textit{subtilis}$  168, характеризующихся низким значением  $\zeta$ -потенциала (-11.1 мВ), приводит к слипанию полистирольных микросфер друг с другом вследствие насаивания крупных агрегатов  $\text{npZnS}$ . Похожее поведение проявляют  $\text{npAg}_2\text{S}/B. \textit{subtilis}$  168 и  $\text{npCdS}/B. \textit{subtilis}$  168 (рис. 3, Б, В). Несмотря на существенные различия по стабильности данных водных суспензий наночастиц ( $\zeta$ -потенциалы -20.5 и -37.82 мВ, таблица), они обладают немалым эффективным диаметром, который может являться причиной агломерации наночастиц в водной суспензии, что приводит к неудовлетворительному результату иммобилизации.

Лучшие показатели иммобилизации продемонстрировали  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1 (рис. 3, А). Величина их  $\zeta$ -потенциала (-21.82 мВ) и относительно небольшой эффективный диаметр (107 нм) способствовали более равномерному покрытию полистирольных микросфер. Таким образом, при выборе биогенных наночастиц сульфидов металлов для создания полимерного бионаноконструктивного материала следует ориентироваться, во-первых, на стабильность водной суспензии наночастиц и только потом на бактериальную культуру, поставляющую на поверхность биогенных наночастиц определенный набор белков. Подтверждением таких выводов являются более ранние результаты иммобилизации  $\text{npAg}_2\text{S}$ ,  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1 на аминокислотосодержащие полиглицидилметакрилатные микросферы [12], где  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1 также продемонстрировали наилучшую фиксацию на поверхности полимерного носителя.

Одним из методов изучения свойств биогенных наночастиц для последующего успешного выбора полимерного материала является оценка характера взаимодействия наночастиц и ионообменных смол различных типов. Нами проанализированы результаты иммобилизации  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1, полученные для ряда ионообменных смол, выбранных нами в качестве полимерных матриц. Из всех представленных ионитов (см. раздел «Экспериментальная часть») удовлетворительный результат иммобилизации продемонстрировали только сильноосновные аниониты Dowex 1×1 в обеих ионных формах, а также среднеосновные иониты Sephadex DEAE и Sepharose DEAE. Это свидетельствует об избирательной сорбции данных наночастиц на определенные типы смол, характеризующихся положительным зарядом поверхности, что обуславливает электростатическое взаимодействие с отрицательно заряженными  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1 (см. таблицу). Доказательством наличия  $\text{npAg}_2\text{S}$  в составе бинаноконструктивных систем  $\text{npAg}_2\text{S}/\text{Dowex } 1 \times 1$  ( $\text{Cl}^-$ -ионная форма) и  $\text{npAg}_2\text{S}/\text{Dowex } 1 \times 1$  ( $\text{OH}^-$ -форма) служит рис. 4.

Так, на РФА-спектрах исходной водной суспензии  $\text{npAg}_2\text{S}$  (рис. 4, А) и после их введения в соответствующий анионит Dowex 1×1 (рис. 4, Б) наблюдаются два пика элементного серебра (Ag) при одних и тех же значениях энергии фотонов: ~22000 и 25000 эВ, что наглядно демонстрирует присутствие данных биогенных наночастиц в составе исследуемого бионаноконструктива.

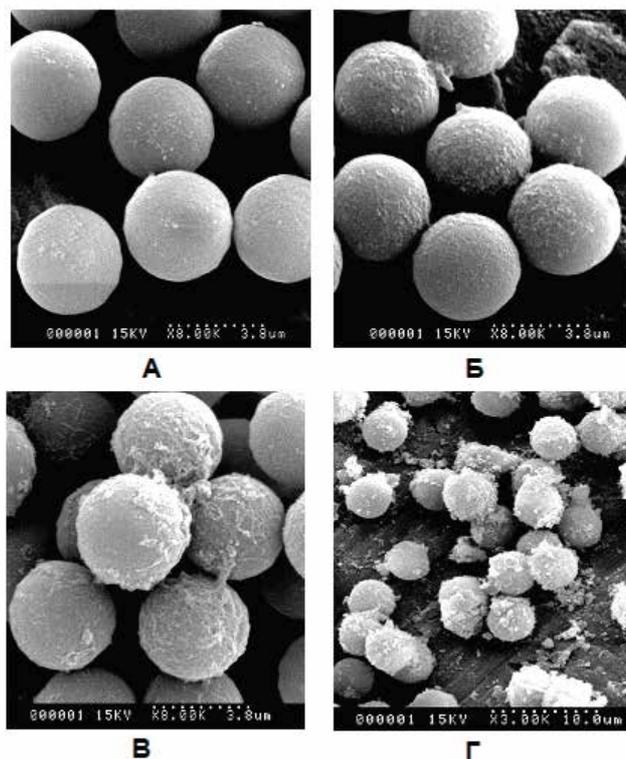


Рис. 3. СЭМ-изображения: А –  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1; Б –  $\text{npAg}_2\text{S}/B. \textit{subtilis}$  168; В –  $\text{npCdS}/B. \textit{subtilis}$  168; Г –  $\text{npZnS}/B. \textit{subtilis}$  168.

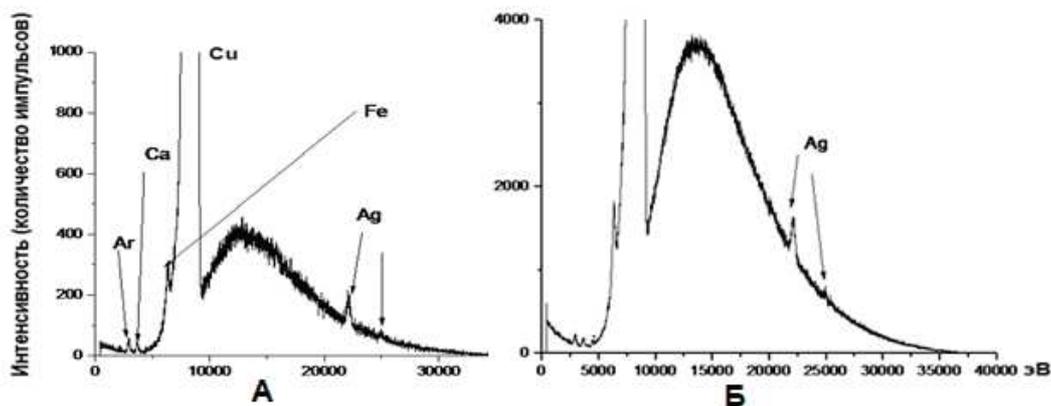


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентные спектры: А –  $\text{npAg}_2\text{S}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1; Б – бионанокompозита  $\text{npAg}_2\text{S}/\text{Dowex } 1 \times 1$  (ОН<sup>-</sup>-форма). Для РФА-спектров по оси абсцисс указана энергия фотонов (эВ), по оси ординат – интенсивность рентгеновского излучения (количество импульсов).

### Заключение

Таким образом, первые результаты иммобилизации  $\text{npAg}_2\text{S}$ ,  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}/S. \textit{oneidensis}$  MR-1/*B. subtilis* 168 на поверхность полимерных носителей различной природы доказали возможность создания модельных систем, представляющих собой полимерные матрицы, модифицированные наночастицами сульфидов металлов биогенного происхождения. Важно, что основополагающую роль в иммобилизации на полимерные носители играет отрицательный поверхностный заряд рассмотренных биосинтезированных наночастиц, позволяющий предположить ковалентное связывание

и электростатическое взаимодействие компонентов в составе полимерного бионанокompозита. Тот факт, что нанокристаллические  $\text{npCdS}$  и  $\text{npZnS}$  характеризуются малыми размерами (до 5 нм), люминесцируют в синей области спектра флуоресценции, позволяет отнести их к квантовым точкам, введение которых в полимерные материалы будет способствовать внедрению нового класса наночастиц для создания полимерных бионанокompозитов.

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-04-00088.

## Список литературы:

## References:

1. Волкова Е.В., Лукашевич А.Д., Левачева И.С., Левачев С.М., Гусев С.А., Грицкова И.А. Выбор полимерных микросфер для проведения реакции латексной агглютинации в пласечном формате // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 68–72.
2. Бражник К.И., Барышникова М.А., Соколова З.А., Набиев И.Р., Суханова А.В. Новые направления в исследовании и ранней диагностике рака с применением детекционных систем на основе флуоресцентных нанокристаллов // Российский биотерапевтический журнал. 2013. Т. 12. № 3. С. 12–24.
3. Ali S.M., Ramay S.M., Aziz M.M., Ur-Rehman N., Al Garow M.S., Al Ghamad S.S., Machmood A., Al Khurajji T.S., Atig S. Efficiency enhancement of perovskite solar cells by incorporation of CdS quantum dot through fast electron injection // *Organic Electronics*. 2018. V. 62. P. 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.07.012>
4. Bouccara S., Sitbon G., Fragola A., Lorette V., Lequeny N., Pons T. Enhancing fluorescence in vivo imaging using inorganic nanoprobe // *Current Opinion in Biotechnology*. 2015. V. 34. P. 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.11.018>
5. Ye Z., Kong L., Chen F., Chen Z., Li Y., Lin C. A comparative study of photo catalytic activity of ZnS photo catalyst for degradation of various dyes // *Optik*. 2018. V. 164. P. 345–354. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.030>
6. Hosseini M.R., Sarvi M.N. Recent achievements in the microbial synthesis of semiconductor metal sulfide nanoparticles // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. V. 40. P. 293–301. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.003>
7. Suresh A.K., Doktycz M.J., Wang W., Moon J.-W., Gu B., Meyer III H.M., Hensley D.K., Allison D.P., Phelps T.J., Pelletier D.A. Monodispersed biocompatible silver sulfide nanoparticles: facile extracellular biosynthesis using  $\gamma$ -proteobacterium *Shewanella oneidensis* // *Acta Biomaterialia*. 2011. V. 7. № 12. P. 4253–4258. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.07.007>
8. Yue L., Qi S., Wang J., Cai J., Xin B. Controllable biosynthesis and characterization of  $\alpha$ -ZnS and  $\beta$ -ZnS quantum dots: Comparing their optical properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. V. 56. P. 115–118. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.015>
9. Qi P., Zhang D., Zeng Y., Wan Y. Biosynthesis of CdS nanoparticles: A fluorescent sensor for sulfate-reducing bacteria detection // *Talanta*. 2016. V. 147. P. 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.046>
10. Gao X., Levenson R. M., Chung L. W., Nie S. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots // *Nature Biotechnology*. 2004. V. 22. № 8. P. 969–976. <https://doi.org/10.1038/nbt994>
11. Воейкова Т.А., Журавлева О.А., Булушова Н.В., Вейко В.П., Исмагулова Т.Т., Лупанова Т.Н., Шайтан К.В., Дебабов В.Г. «Белковая корона» наночастиц сульфида серебра, полученных в присутствии грамотрицательных и грамположительных бактерий // Молекулярная генетика, микробиология, вирусология. 2017. Т. 35. № 4. С. 151–156. <https://doi.org/10.18821/0208-0613-2017-35-4-151-156>
12. Журавлева О.А., Воейкова Т.А., Хаддаж М.Х., Булушова Н.В., Исмагулова Т.Т., Бахтина А.В., Гусев С.А., Грицкова И.А., Лупанова Т.Н., Шайтан К.В., Дебабов В.Г. Бактериальный синтез наночастиц сульфидов кадмия и
1. Volkova E.V., Lukashevich A.D., Levacheva I.S., Levachev S.M., Gusev S.A., Gritskova I.A. Choosing polymer microspheres for carrying out the latex agglutination reaction in plates. *Vestnik MITHT = Fine Chemical Technologies*. 2013; 8(6):68-72. (in Russ.)
2. Brazhnik K.I., Baryshnikova M.A, Sokolova Z.A., Nabiev I.R., Sukhanova A.V. New method in the study and early diagnosis of cancer with the use of detection systems based on fluorescent nanocrystals. *Rossiiskij bioterapevticheskij zhurnal = Russian Journal of Biotherapy*. 2013; 12(3):11-24. (in Russ.)
3. Ali S.M., Ramay S.M., Aziz M.M., Ur-Rehman N., Al Garow M.S., Al Ghamad S.S., Machmood A., Al Khurajji T.S., Atig S. Efficiency enhancement of perovskite solar cells by incorporation of CdS quantum dot through fast electron injection. *Organic Electronics*. 2018; 62:21-25. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.07.012>
4. Bouccara S., Sitbon G., Fragola A., Lorette V., Lequeny N., Pons T. Enhancing fluorescence in vivo imaging using inorganic nanoprobe. *Current Opinion in Biotechnology*. 2015; 34:65-72. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.11.018>
5. Ye Z., Kong L., Chen F., Chen Z., Li Y., Lin C. A comparative study of photo catalytic activity of ZnS photo catalyst for degradation of various dyes. *Optik*. 2018; 164:345-354. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.030>
6. Hosseini M.R., Sarvi M.N. Recent achievements in the microbial synthesis of semiconductor metal sulfide nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015; 40:293-301. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.003>
7. Suresh A.K., Doktycz M.J., Wang W., Moon J.-W., Gu B., Meyer III H.M., Hensley D.K., Allison D.P., Phelps T.J., Pelletier D.A. Monodispersed biocompatible silver sulfide nanoparticles: facile extracellular biosynthesis using  $\gamma$ -proteobacterium *Shewanella oneidensis*. *Acta Biomaterialia*. 2011; 7(12):4253-4258. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.07.007>
8. Yue L., Qi S., Wang J., Cai J., Xin B. Controllable biosynthesis and characterization of  $\alpha$ -ZnS and  $\beta$ -ZnS quantum dots: Comparing their optical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016; 56:115-118. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.015>
9. Qi P., Zhang D., Zeng Y., Wan Y. Biosynthesis of CdS nanoparticles: A fluorescent sensor for sulfate-reducing bacteria detection. *Talanta*. 2016; 147:142-146. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.046>
10. Gao X., Levenson R. M., Chung L. W., Nie S. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nature Biotechnology*. 2004; 22(8):969-976. <https://doi.org/10.1038/nbt994>
11. Voeikova T.A., Zhuravliova O.A., Bulushova N.V., Veiko V.P., Ismagulova T.T., Lupanova T.N., Shaitan K.V., Debabov V.G. The «protein corona» of silver-sulfide nanoparticles obtained using Gram-negative and -positive bacteria. *Molekulyarnaya genetika, mikrobiologiya i virusologiya = Molecular Genetics, Microbiology and Virology*. 2017; 35(4):204-211.
12. Zhuravliova O.A., Voeikova T.A., Khaddazh M., Bulushova N.V., Ismagulova T.T., Bakhtina A.V., Gusev S.A., Gritskova I.A., Lupanova T.N., Shaitan K.V., Debabov V.G. Bacterial synthesis of cadmium and zinc sulfide nanoparticles: Characteristics and perspective of their application. *Molekulyarnaya genetika, mikrobiologiya i virusologiya = Molecular Genetics, Microbiology and Virology*. 2018;

цинка. Характеристика и перспектива их применения // Молекулярная генетика, микробиология, вирусология. 2018. Т. 36. № 4. С. 191–198. <https://doi.org/10.17116/molgen201836041191>

13. Бахтина А.В., Сиваев А.А., Левачев С.М., Гусев С.А., Лобанова Н.А., Лазов М.А., Грицкова И.А. Синтез аминокислотных полимерных микросфер затравочной сополимеризацией для применения в биотехнологии // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 4. С. 75–84. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-4-75-84>

14. Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972. 320 с.

15. Садовников С.И., Гусев А.И., Ремпель А.А. Полупроводниковые наноструктуры сульфидов свинца, кадмия и серебра. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. 428 с.

16. Здобнова Т.А., Лебедеко Е.Н., Деев С.М. Квантовые точки для молекулярной диагностики опухолей // Acta Naturae (русскоязычная версия). 2011. Т. 3. № 1. С. 30–50.

36(4):191-198. (in Russ.). <https://doi.org/10.17116/molgen201836041191>

13. Bakhtina A.V., Sivaev A.A., Levachev S.M., Gusev S.A., Lobanova N.A., Lazov M.A., Gritskova I.A. Synthesis of amino-containing polymeric microspheres by seed copolymerization for applications in biotechnology. *Tonkie khimicheskie tekhnologii = Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(4):75-84. (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-4-75-84>

14. Lur'e A.A. Sorbents and chromatographic bases. Moscow: Khimiya Publ., 1972. 320 p. (in Russ.)

15. Sadovnikov S.I., Gusev A.I., Rempel A.A. Semiconductor nanostructured lead, cadmium and silver sulfides. Moscow: FIZMATLIT Publ., 2018. 428 p. (in Russ.)

16. Zdobnova T.A., Lebedenko E.N., Deyev S.M. Quantum dots for molecular diagnostics of tumors. *Acta Naturae* (англоязычная версия). 2011; 3(1):29-47.

#### Об авторах:

**Журавлева Ольга Алексеевна**, младший научный сотрудник лаборатории белковой инженерии ФГБУ «Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (117545, Россия, Москва, 1-й Дорожный проезд, д. 1). <https://orcid.org/0000-0001-8751-8184>. ResearcherID: O-8437-2015.

**Воейкова Татьяна Александровна**, кандидат биологических наук, главный научный сотрудник лаборатории белковой инженерии ФГБУ «Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (117545, Россия, Москва, 1-й Дорожный проезд, д. 1). <https://orcid.org/0000-0001-8864-9266>

**Кедик Станислав Анатольевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). <https://orcid.org/0000-0003-2610-8493>

**Грицкова Инесса Александровна**, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Гусев Сергей Андреевич**, доктор медицинских наук, профессор, заведующий лабораторией морфологии ФГБУ «Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины ФМБА России» (119435, Россия, Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1А).

**Ретивов Василий Михайлович**, кандидат химических наук, заведующий аналитическим испытательным центром ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (107076, Россия, Москва, ул. Богородский вал, д. 3). <https://orcid.org/0000-0002-3649-2778>. ResearcherID: A-6077-2014.

**Кожухова Евгения Игоревна**, младший научный сотрудник ФГУП «Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (107076, Россия, Москва, ул. Богородский вал, д. 3).

**Дебабов Владимир Георгиевич**, академик РАН, доктор биологических наук, научный руководитель ФГБУ «Государственный научно-исследовательский институт генетики и селекции промышленных микроорганизмов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (117545, Россия, Москва, 1-й Дорожный проезд, д. 1). <https://orcid.org/0000-002-8441-1100>.

#### About the authors:

**Olga A. Zhuravliova**, Junior Researcher of the Laboratory of Protein Engineering, State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms of National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, 1-st Dorozhnyi proezd, Moscow 117545, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-8751-8184>. ResearcherID: O-8437-2015.

**Tatiana A. Voeikova**, Ph.D. (Biology), Chief Researcher of the Laboratory of Protein Engineering, State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms of National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, 1-st Dorozhnyi proezd, Moscow 117545, Russia). <https://orcid.org/0000-0001-8864-9266>

**Stanislav A. Kedik**, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the Chair of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). <https://orcid.org/0000-0003-2610-8493>

**Inessa A. Gritskova**, D.Sc. (Chemistry), Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

**Sergey A. Gusev**, D.Sc. (Medicine), Professor, Head of the Morphology Laboratory, Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency of Russia (1A, Malaya Pirogovskaya st., Moscow 119435, Russia). <https://orcid.org/0000-0002-3649-2778>. ResearcherID: A-6077-2014.

**Vasily M. Retivov**, Ph.D. (Chemistry), Head of the Analytical Testing Center, Federal State Unitary Enterprise «Research Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemical Substances» of National Research Centre «Kurchatov Institute» (3, Bogorodsky Val st., Moscow 107076, Russia).

**Evgeniya I. Kozhukhova**, Junior Researcher, Federal State Unitary Enterprise «Research Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemical Substances» of National Research Centre «Kurchatov Institute» (3, Bogorodsky Val st., Moscow 107076, Russia).

**Vladimir G. Debabov**, Academician of RAS, D.Sc. (Biology), Scientific Director of State Research Institute of Genetics and Selection of Industrial Microorganisms of National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, 1-st Dorozhniy proezd, Moscow 117545, Russia). <https://orcid.org/0000-002-8441-1100>

*Для цитирования:* Журавлева О.А., Воейкова Т.А., Кедик С.А., Грицкова И.А., Гусев С.А., Ретивов В.М., Кожухова Е.И., Дебабов В.Г. Перспектива применения биогенных квантовых точек наночастиц сульфидов серебра, кадмия и цинка для создания полимерных бионаноккомпозитных материалов // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 3. С. 50–59. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-50-59

*For citation:* Zhuravliova O.A., Voeikova T.A., Kedik S.A., Gritskova I.A., Gusev S.A., Retivov V.M., Kozhukhova E.I., Debabov V.G. Perspective of application of biogenic quantum dots of silver, cadmium and zinc sulfides nanoparticles to create polymeric bionanocomposite materials. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(3):50-59. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-50-59