

УДК 543.4:(546.3/9:678.7):001

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ОЦЕНКЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

¹Андрусина И.Н., ²Горчев В.Ф., ³Громовой Т.Ю., ⁴Курапов Ю.А.

¹ГУ "Институт медицины труда АМН Украины", Киев

²Институт биохимии им. А.В.Палладина НАН Украины

³Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

⁴Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины

e-mail:irina-andrei@voliacable.com

В настоящее время разработан ряд общих методов получения наночастиц. С точки зрения возможностей промышленного производства наноматериалов на Украине наиболее развитыми сегодня являются нанотехнологии, которые базируются на физических методах их получения. Поэтому актуальной сегодня является проблема поиска стабильных органических коллоидных дисперсий стабилизированных поверхностно-активными веществами. В данной работе изучены физико-химические свойства наночастиц оксидов серебра, железа и меди в коллоидных растворах альбумина, поливинилпирролидона, декстрана. Показано, что подбором коллоидной системы, а также поэтапным «растворением» конденсата НЧ металла/оксида металла в жидкой среде, которая содержит ВМС или низкомолекулярные вещества, которые модифицируют поверхность НЧ, можно менять гидродинамический размер НЧ металла/оксида и повышать их концентрацию до уровня, который обеспечивает биологическую активность.

Ключевые слова: наночастицы металлов, физико-химические свойства, методы исследования.

Нанотехнологии и связанные с ними знания в последнее время выходят на передовой фланг научно-технического прогресса, обещая стать в обозримом будущем одним из ведущих направлений мировой науки и экономики [1-4]. Сегодня во всем мире быстрыми темпами развиваются технологии направленного получения наночастиц (НЧ) металлов. Они уже находят применение в самых разнообразных областях промышленности (при создании катализаторов, нового поколения сенсорной и конструкционной керамики, сорбентов, тепловой изоляции, при производстве солнечных батарей и фотоэкранных, в системах магнитного охлаждения, компьютерных технологиях и пр.). Хорошие перспективы открываются и для применения НЧ металлов в биологии, медицине и сельском хозяйстве, быту [5-11].

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, особенностями биологического действия, которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий [8, 9, 11]. К сожалению, большинство известных на сегодняшний день физических или химических методов позволяют получать НЧ с широким распределением по размерам и форме.

Дизайн наноматериалов для биологии и медицины является естественным шагом и это уже сейчас предопределяет несомненные перспективы их практического применения. Поэтому классификацию объектов нанохимии проводят по разным признакам [3, 4, 8]. Классификация нанообъектов по их размерности важна не только с формаль-

ной точки зрения, ведь геометрия существенно влияет на их физико-химические свойства. По геометрическому признаку (мерности) нанобъекты можно классифицируют на наносферы, нановиксеры, нанотрубки, нанопленки, квантовые точки и корралы.

Круг объектов, исследуемых нанохимией, непрерывно расширяется. Химики стремятся понять, в чем состоят особенности тел нанометровых размеров. Это привело к бурному развитию коллоидной и макромолекулярной химии [8-12]. В отношении наночастиц металлов полученных физическими методами встал вопрос поиска стабильных органических коллоидных дисперсий стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Поэтому методы получения НЧ нельзя отделять от методов их стабилизации. Один из наиболее перспективных методов получения наноматериалов со стабильными свойствами является введение наночастиц в матрицы различных типов. Для этих целей часто используются неорганические или органические матрицы: цеолиты и молекулярные сита, стекло, ксерогель, силикагель, ионообменные смолы, органические полимеры (декстран, полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, полиакриловая или олеиновая кислота, политетрафторэтилен, диметилсульфоксид, а также биологические молекулы – белки, РНК, ДНК, рибосомы и др.) [8-9, 11, 13-15, 35]

Современная технология столкнулась с проблемой, связанной с возникновением аномальных свойств материалов при переходе от макрообъектов к наноразмерным. Возможность исследовать материю на наноуровне появилась благодаря появлению сканирующей туннельной микроскопии, атомно-силовой микроскопии. Сегодня не существует единственного метода, способного решить все структурные проблемы, существующие в этой области; как правило, используют комп-

лекс методов, чаще всего – AFM, XRD, EC-MS SEM, ICP-MS, SEC и ряд других [20, 26, 36] позволяющих оценить физические свойства и размера НЧ и их химический состав (см. таблицу 1).

Наиболее распространённым методом определения размеров НЧ служит просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ). Сведения о составе НЧ часто извлекают из электроннограмм. [8-9]. Определение размеров НЧ проводят методами спектроскопии, например лазерно-корреляционной (10 нм–250 мкм в жидкости). Весьма эффективны и оптические методы изучения коллоидных растворов НЧ [10-12].

Сегодня, благодаря методам электронной, атомно-силовой и туннельной микроскопии, удалось наблюдать за поведением нанокристаллов металлов и их неорганических солей. Изучить их некоторые физико-химические свойства в растворах с помощью методов спектроскопии, хроматографии и др.

В плане разработки лекарственных препаратов на основе нанотехнологий актуальными являются две проблемы. Первая – поиск коллоидных дисперсий, стабилизированных высокомолекулярными соединениями (ВМС), в случае использования физических методов получения НЧ, и вторая – стандартизация методик экспериментов *in vivo* и *in vitro*, разработка критериев безопасности и допустимых порогов токсичности НЧ металлов [13-17].

Целью работы было исследовать структуру и свойства НЧ оксидов Ag, Al, Cu и Fe полученных методом электронно-лучевого испарения, изучить возможности их диспергирования в гидрофильной среде и стабильность в полученных коллоидных системах.

Материалы и методы

В данном исследовании были использованы порошки НЧ металлического Ag и Fe, полученные в Институте электросварки им. Е.О. Патона НАНУ

[18, 19]. Конденсаты НЧ Ag, Al, Cu и Fe получали из смешанных молекулярных потоков Ag или Fe и натрия хлорида (NaCl) в вакуумной установке методом электронно-лучевого испарения и осаждения паровой фазы. Температура конденсации составляла 25-45°С. Структура исходных порошков исследовалась с помощью растрового сканирующего электронного микроскопа Cam Scan 4D в режиме вторичной эмиссии упруго-отраженных электронов.

Были подготовлены коллоидные растворы НЧ металлов на основе растворов сывороточного альбумина человека (САЧ «Биофарма» Украина, м.м. 66 000 Да), декстрана 70 (Fluka, Швеция, м.м. 45 000 Да) и поливинилпирролидона (ПВП фирмы Merks, Германия, м.м. 40 000 Да) с концентрацией 0,1–3,0 %.

Распределение НЧ по размерам в коллоидной системе определяли методом фотонкорреляционной спектроскопии [20, 21] на лазерном корреляционном спектрометре Zeta Sizer-3 (Malvern, Великобритания).

Масс-спектры коллоидных растворов НЧ Ag, Al, Cu и Fe с альбумином были получены на приборе Autoflex II (Bruker). Анализировали суммарные спектры положительных ионов, которые получали путем накопления 600 одинарных спектров. Исследования проводили в массовом диапазоне 8–300 кДа [22].

Концентрации Ag, Al, Cu и Fe в коллоидных растворах, а также состав при-

Таблица 1

Методы определения и оценка характеристик НЧ

Метод	Диапазон размеров (нм)	Предел определения	Характеристика НЧ
AFM (АСМ- атомно-силовая микроскопия)	0,5 > 1000	мкг-мг	Диаметр, площадь, состояние агрегации
Центрифугирование	10- 1000	Предел определения	Разделение
ЕМ-EELS/-EDX (дифракционная рентгеновская спектроскопия)	Анализ размера ?1 нм	мг в одной частице	Размер
ICP-MS (МС-ИСП-масс-спектрометрия), ICP-OES (АЕС-ИСП-атомно-эмиссионная спектрометрия)	Зависит от фракции частиц	нг-мкг	Элементный состав
LIBD (РЛД-разрушающее лазерное детектирование)	5 to > 1000	нг	Химия поверхности, размеры
SLS (ССР-спектроскопия статического светорассеяния)	50 to > 1000		Размеры
Спектрометрия		мкг-мг	Растворение, состав поверхности

месей других химических элементов в конденсатах НЧ были определены с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЕС-ИСП) на приборе Optima 2100 DV фирмы Perkin Elmer (США) согласно методам [23, 24].

Водородный показатель (рН) в дисперсных системах исследовали с помощью рН-метра 150МА в соответствии с методикой [4]. Результаты описаны с учетом диаграмм Пурбе [5].

Исследование распределения НЧ по размерам выполняли в день приготовления жидкостей, определение концентрации металлов и рН производили два или три раза: через 1 сутки после приготовления дисперсных систем, а также через 5 и 12-14 суток их пребывания при комнатной температуре (+20°С).

Математическую обработку полученных результатов осуществляли, используя методы вариационной статистики, с помощью программ статистического анализа Microsoft Excel [27].

Таблица 2

Элементный состав конденсатов НЧ серебра, железа и меди (масс. %)

Химический элемент	Содержание элементов в конденсате оксида серебра	Содержание элементов в конденсате оксида железа	Содержание элементов в конденсате оксида меди
Al	0,059 ± 0,007	0,002 ± 0,00002	0,001 ± 0,0006
Ag	12,0 ± 0,078	0,00002 ± 0,000007	0,005 ± 0,0005
Ca	0,13 ± 0,07	0,00043 ± 0,00001	0,006 ± 0,002
Cd	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Cu	0,0045 ± 0,0004	0,0005 ± 0,0004	11,3 ± 0,044
Cr	0,0064 ± 0,003	0,0015 ± 0,00002	<0,0002
Fe	0,34 ± 0,06	8,6 ± 0,005	0,01 ± 0,008
Mg	0,16 ± 0,042	0,0001 ± 0,00004	0,0001 ± 0,0001
Mn	0,0065 ± 0,002	0,0033 ± 0,0001	0,0004 ± 0,0001
Na	0,033 ± 0,004	0,25 ± 0,002	0,14 ± 0,054
Ni	<0,0005	<0,000003	0,001 ± 0,0004
P	<0,005	<0,002	<0,005
Pb	0,0026 ± 0,0005	<0,001	<0,001
S	2,0 ± 0,40	0,3 ± 0,06	0,33 ± 0,08
V	<0,0005	<0,0005	0,001 ± 0,0001
Zn	0,013 ± 0,0012	<0,00001	0,0002 ± 0,0001

лов считается более чистым, однако, даже эталонные слитки могут иметь незначительные включения химических элементов. Поэтому был оценен и элементный состав конденсатов Ag-NaCl, Fe-NaCl и Cu-NaCl. В таблице 1 приведены результаты оценки элементного состава конденсатов полученные с помощью метода АЕС-ИСП. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном содержании примесей химических элементов в конденсатах Ag, Fe и Cu.

Таблица 3

Концентрации металлов в коллоидных растворах, определенные методом АЕС-ИСП

Наименование пробы	Концентрация Ag, мг/л	Концентрация Fe, мг/л	Концентрация Cu, мг/л
0,1 % САЧ	2,15 ± 0,14	1,60 ± 0,02	11,42 ± 0,13
1,0 % САЧ	16,4 ± 0,33	10,48 ± 0,37	36,18 ± 1,33
1 % декстран	0,41 ± 0,01	4,25 ± 0,15	10,97 ± 0,05
3 % декстран	0,56 ± 0,01	30,05 ± 0,12	36,48 ± 0,94
1 % ПВП	46,6 ± 2,17	1,53 ± 0,42	14,28 ± 0,19
3 % ПВП	50,3 ± 0,17	2,60 ± 0,10	41,26 ± 0,10

Примечание: Выделенные значения приближаются к расчетным концентрациям (для НЧ металлов).

Учитывая, что характерными особенностями наноматериалов для биотехнологии есть их исключительное специфическое действие на живой организм,

Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, частицы конденсатов имели близкую к сферической форму и размеры в нанодиапазоне от 30 до 50 нм. В ходе разработки коллоидных систем наносеребра и наномеди были получены удовлетворительные результаты при растворении их в альбумине, ПВП и декстране. Для наножелеза были получены удовлетворительные результаты при диспергировании конденсатов в растворах ПВП, декстрана. Наночастицы алюминия имели самую низкую растворимость. Известно, что наноматериалы, полученные с помощью химических способов, могут иметь примеси использованных исходных соединений [2-4, 14-17]. Хотя физический способ получения НЧ метал-

что обусловлено их корпускулярно-волновыми и квантовыми особенностями [28-32], важным моментом в процессе дальнейших исследований был выбор дисперсной системы.

Метод получения НЧ металлов требовал выбора коллоидных растворов, которые имели бы стабильные характеристики размеров и концентрации во времени, что является определяющим для использования НЧ металлов в биологии и медицине.

Были проведены исследования по изучению возможностей образования стабильных во времени коллоидных растворов НЧ Ag и Cu. В качестве модельной дисперсионной среды использовали растворы САЧ, ПВП и декстра-

на. Как известно, раствор альбумина используется для инфузий в гематологии, а растворы ПВП и декстрана – как гемодинамические и детоксикационные средства. В то же время они представляют комфортную модель для изучения молекулярных взаимодействий НЧ [3-4, 11-12].

Были подготовлены коллоидные системы с внесением 45–50 мг/л (расчетная концентрация) НЧ Ag и Cu в растворах 0,1 и 1,0 % САЧ, в 1,0 и 3,0 % растворах ПВП и декстрана соответственно. Исследовали также стабильность коллоидных растворов НЧ серебра и меди во времени. Полученные окончательные результаты представлены в табл. 3.

Выявлено, что НЧ серебра хорошо «растворяются» в водных растворах САЧ и ПВП. Для железа удовлетворительных результатов достигали при использовании больших концентраций альбумина и декстрана (1 %- и 3 %-е растворы соответственно). Для меди удовлетворительных результатов достигали при использовании больших концентраций альбумина, декстрана и ПВП (1 %- и 3 %-е растворы соответственно).

Важным моментом исследований был контроль pH растворов. Установлено, что в зависимости от величины pH может меняться скорость протекания химических реакции, токсичность растворов также обусловлена этим показателем [25, 26]. Таким образом, pH среды является определяющим показателем комплексообразования, солюбилизации или мицеллообразования коллоидов на основе НЧ Ag и Cu. Во всех исследуемых растворах pH увеличивался, что свидетельствует о наличии основных оксидов на поверхности НЧ (табл. 4)

Методом масс-спектрометрии также было установлено, что НЧ серебра в 1,0 %-м растворе САЧ и ПВП находились в форме оксидов Ag и Cu. Этот факт подтверждает и термогравиметрический анализ самих конденсатов Ag и Cu. При сравнении масс-спектров альбумина, инкубированного в присутствии обычных макрочастиц серебра, а также НЧ оксида Ag, отмечали следующие изменения: в случае серебра относительная интенсивность однозарядного пика альбумина (66 200 Да) практически не отличалась от контроля, однако, наблюдалось уменьшение относительной интенсивности пика, соответствующего димеру альбумина (122 400 Да) по отношению к молекулярному иону. В случае НЧ оксида Ag наблюдалось существенное уменьшение этого значения на фоне снижения интенсивности всех пиков в масс-спектре. Эти факты указывают на взаимодействие НЧ оксида Ag с альбумином. Относительно НЧ оксида Cu такой эффект не наблюдался (рис. 1). Инкубация ПВП с НЧ металлов также приводила к увеличению молекулярной массы ПВП. НЧ Ag в 1 % растворе ПВП находится в виде оксидов, что подтверждается и результатами pH-метрии (см. табл. 4).

Распределение НЧ металлов по размерам в коллоидной системе определяли с помощью метода фотон-корреляционной спектроскопии [20, 21]. Данные ЛКС представлены на рис. 4. Исследование размерных характеристик НЧ в исследуемых коллоидных растворах показало, что в альбумине раз-

Таблица 4

Колебания pH в коллоидных растворах НЧ металлов

Наименование пробы	pH исходного раствора	pH раствора Ag	pH раствора Fe	pH раствора Cu
0,1 % САЧ	7,28 ± 0,08	7,78 ± 0,1	7,21 ± 0,2	7,88 ± 0,1*
1,0 % САЧ	7,20 ± 0,02	7,24 ± 0,05	7,53 ± 0,3	8,11 ± 0,09*
1 % декстран	6,50 ± 0,05	7,50 ± 0,03*	6,54 ± 0,5	6,44 ± 0,05
3 % декстран	6,52 ± 0,02	7,02 ± 0,04*	6,34 ± 0,05	6,30 ± 0,05
1 % ПВП	3,62 ± 0,06	7,56 ± 0,06*	5,45 ± 0,04*	7,92 ± 0,12*
3 % ПВП	3,70 ± 0,03	8,06 ± 0,1*	6,45 ± 0,05*	7,09 ± 0,11*

Примечание. * – p < 0,05 по отношению к дисперсной системе на основе исходного раствора без внесения НЧ металлов

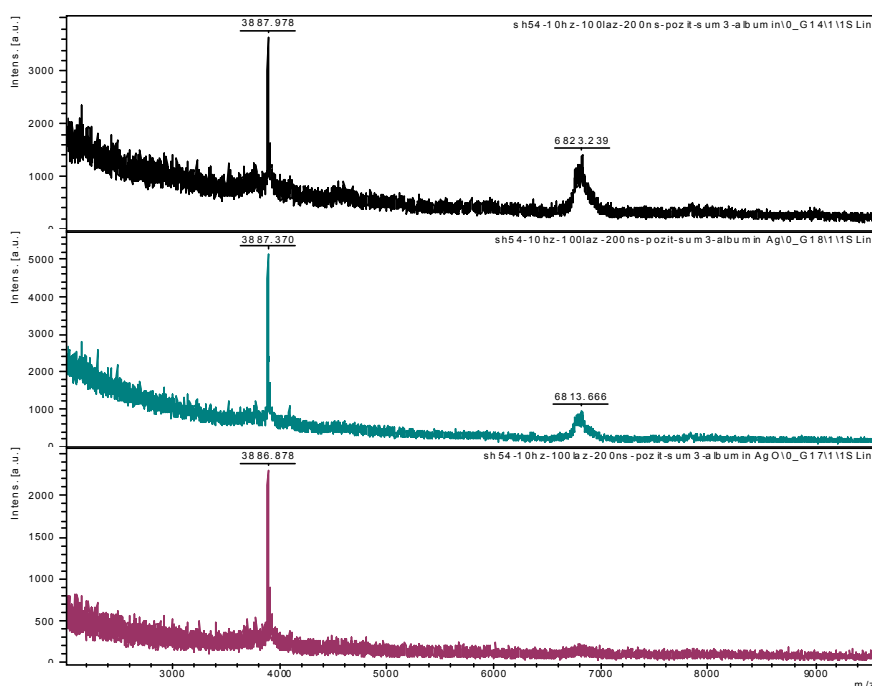


Рис. 1. Масс-спектры альбумины (А), дисперсной системы альбумин +Ag (Б) и дисперсной системы альбумин+Cu (В)

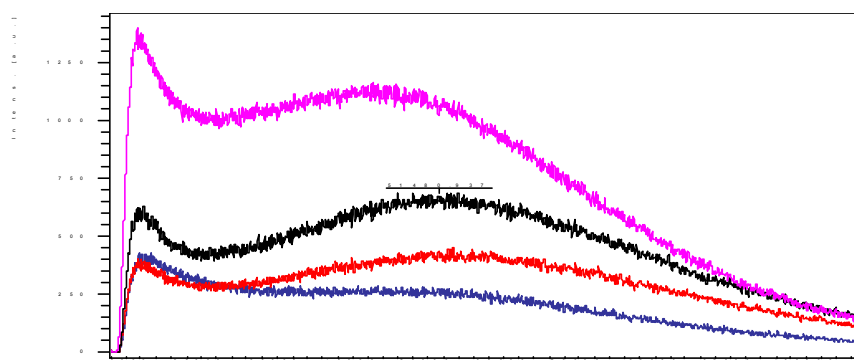


Рис. 2. Масс-спектры 1 % раствора ПВП с НЧ металлов

мер НЧ Ag_2O составил 32–34 нм, в ПВП – 32 нм, в декстране – 38 нм; НЧ CuO – 42 нм в альбумине, 20 – в декстране и в ПВП – 6–30 нм. Для НЧ оксида Fe этот показатель равен- 45 нм в альбумине, 92 нм в ПВП, 100 нм – в декстране.

Результаты метода ЛКС свидетельствуют, что полученные дисперсные системы являются коллоидными растворами и могут быть охарактеризованы как наножидкости.

Таким образом, подбором коллоидной системы, а также поэтапным «растворением» конденсата НЧ металла/оксида металла в жидкой среде, содержащей ВМС или определенные низко-

молекулярные вещества, модифицирующие поверхность НЧ, можно изменять гидродинамический размер НЧ металла/оксида и повышать их концентрацию до уровня, обеспечивающего биологическую активность.

Как упоминалось ранее, в ряде опубликованных работ детально проанализированы аспекты физической химии металлов в ультрадисперсном состоянии [8-10, 28-39], однако фундаментальными задачами на сегодняшний день остаются установление электронной структуры, характера взаимодействия со средой, изучение состояния поверхности и устойчивость НЧ в коллоидных средах. Мы надеемся, что настоящая работа дополняет сведения о

физико-химических свойствах НЧ оксидов серебра и железа в водных растворах, столь важных для их дальнейшего использования в медицине.

Выводы

1. При диспергировании конденсатов наночастиц оксидов металлов, полученных с помощью электронно-лучевой технологии в вакууме, в жидких модельных средах происходит увеличение рН, что свидетельствует о присутствии оксидов исследуемых металлов в использованных нанопорошках.
2. На переход НЧ металлов фазу дис-

персной системы влияет как концентрация внесенного конденсата, так и характер растворителя с наличием стабилизирующих (ПВП, декстран) и модифицирующих (альбумин) веществ.

- Наличие в изученных дисперсных системах частиц размерами менее 100 нм позволяет характеризовать их как коллоидные растворы, стабилизированные и/или модифицированные наночастицами оксидов Ag, Fe и Cu.

- Подбором коллоидной системы, а также поэтапным «растворением» конденсата НЧ металла/оксида металла в жидкой среде можно изменять гидродинамический размер НЧ металла/оксида и повышать их концентрацию до уровня, обеспечивающего биологическую активность.

- Спектральные методы – ЛКС, АЕС-ИСП и МС-спектрометрия достаточно точно характеризуют физико-химические свойства НЧ металлов в дисперсных системах, что дает возможность исследователям изучать биологическую активность таких растворов.

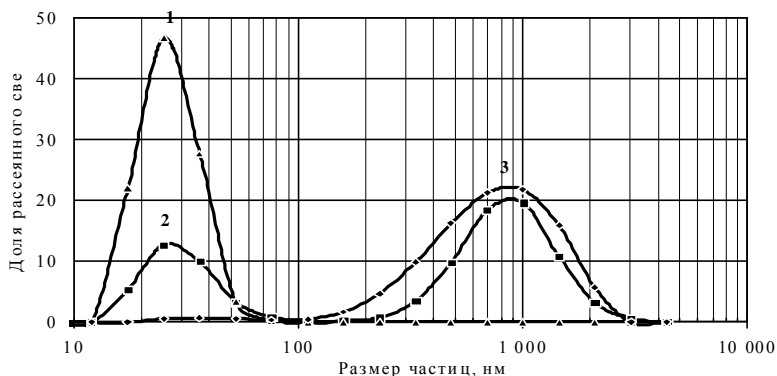


Рис. 3. Количественное (1) и объемное (2) распределение частичек Ag по размерам в дисперсной системе 3 % ПВП. Для сравнения приведена кривая распределения частичек размерам и интенсивности (3).

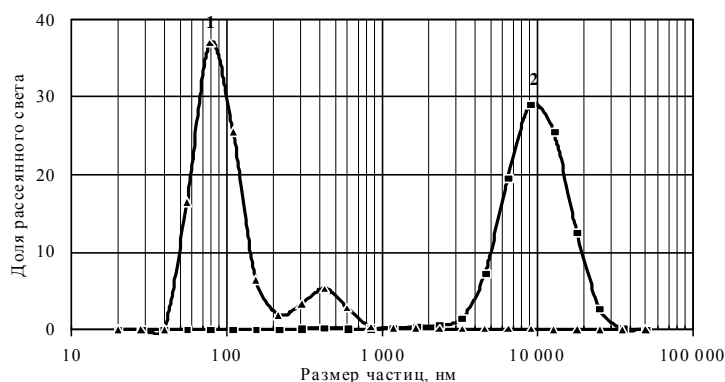


Рис. 4. Количественное (1) и объемное (2) распределение частичек Fe по размерам в дисперсной системе 3 % ПВП. Для сравнения приведена кривая распределения частичек размерам и интенсивности (3).

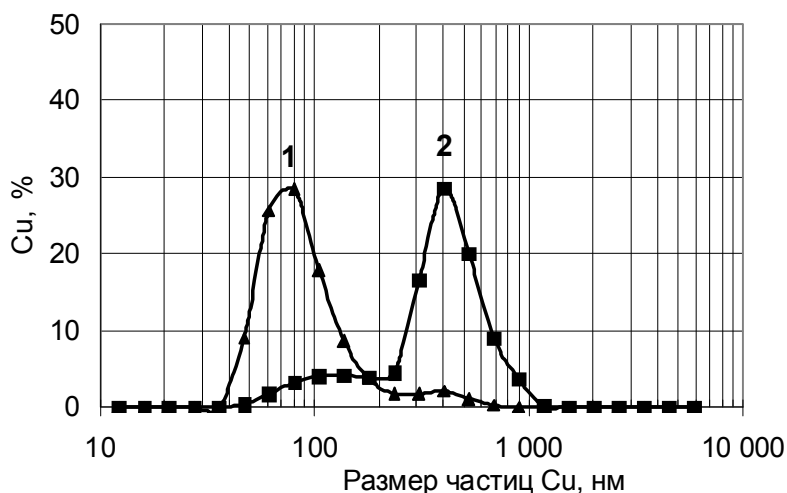


Рис. 5. Количественное (1) и объемное (2) распределение частичек Cu по размерам в дисперсной системе 3 % ПВП. Для сравнения приведена кривая распределения частичек по размерам и интенсивности (3).

Литература

- Фостер Л. Нанотехнологии, наука, инновации и возможности.-Пер. с англ.- М.:Техносфера,2008-352 с.
- Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию.

- М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. с.134.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия.-2-е изд.- М.:Изд-во МГУ,2007.-148с.
 4. Данилов А. Дуализм наночастиц / А.Данилов // Журнал «Российские нанотехнологии». – 2009, Т.41, №5.- с.20-21.
 5. Проданчук Н.Г. Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований/ Н.Г.Проданчук, Г.М. Балан //Современные проблемы токсикологии.-2009, №3-4.- С.4-18.
 6. Демецкая А.В. Частицы нанодиапазона: возможный вклад в развитие профессионально обусловленной патологии / А.В.Демецкая, Т.К.Кучерук, В.А.Мовчан //Український журнал з проблем медицини праці.- 2006, №1.- С.62-67.
 7. Чекман І.С. Нанотоксикологія: напрямки досліджень/ І.С.Чекман, А.М.Сердюк, Ю.І.Кундієв, І.М. Трахтенберг, С.П. Каплінський, В.Ф. Бабій //Довкілля та здоров'я.- 2009, №7.- С.3-7.
 8. Губин С.П. Магнитные наночастицы методы получения, строение, свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю. Юрков //Научная сессия МИФИ.- 2007,Т.9.- С.210-395.
 9. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза/ Д.А.Баранов, С.П.Губин //Успехи химии.- 2009, №6.- С.539-574.
 10. Шуленбург М. Нанотехнологии. Новинки завтрашнего дня. Люксембург Служба по официальным изданиям ЕС, 2006.-60с.
 11. Laurent S., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications/ S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.Elst, R. Muller //Chem. rev., 2008.- Vol.108.-P. 2064-2110.
 12. Silva G.A. Introduction to nanotechnology and its applications to medicine/ G.A. Silva //Surg. Neurol.- 2004.- Vol. 61.-P. 216-220.
 13. Чекман І.С. Наносеребро: технологии получения, фармакологические свойства, показания к применению/ И.С.Чекман, Б.А. Мовчан, М.И. Загородный, Ю.В. Гапонов, Ю.А. Курапов, Л.А. Крушинская, М.В. Кардаш //Препарати і технології.- 2008, №5(51).- С.32-40.
 14. Александрова Г.П. Дизайн наноразмерных биоконструкций серебра для создания новых антимикробных средств/ Г.П.Александрова, Л.А.Грищенко, Т.В. Фадеева, Б.Г.Сухов, Б.А.Трофимов //Второй Санкт-Петербургский международный экологический форум «Окружающая среда и здоровье человека».-2008.- С.6.
 15. Борисевич В.Б. Нанотехнологія у ветеринарній медицині (впровадження інноваційних технологій)/під ред. В.Б.Борисевич, Б.В.Борисевич, В.Г.Каплуненко.-К.:ТОВ»-Наноматеріали і нанотехнології.- 2009.- 232 с.
 16. Филатов Б.Н. Токсиколого-гигиенические аспекты проблемы безопасности производства продукции на основе наночастиц золота / Б.Н.Филатов, Л.П.Точилкина, Л.Ю.Бочарова, А.А.Масленникова, А.Я.Почепцов, М.М.Тобольская-Поспелова// Токсикологический вестник.- 2010, №3.- С.30-33.
 17. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. МУ1.2.2520-09.-М, 2009.- 43 с.
 18. Пат. 92556 Україна, МПК В82В 3/00, С23С 14/24, С23С 14/54. Спосіб одержання наночастинок системи метал-кисень із заданим складом електронно-променевим випаровуванням і конденсацією у вакуумі / Б.Є. Патон, Б.О. Мовчан, Ю.А. Курапов, К.Ю. Яковчук. Опубл. 10.11.10, бюл. №21.
 19. Патент України № 75670. Спосіб одержання колоїдного розчину срібла. / Мовчан Б. О., Ульберг З. Р., Черних В.П., Прокopenко В.А., Коваленко С.М. Діідкіін Г.Г.
 20. Лебедев А. Д., Левчук Ю. Н., Ломакин А. В., Носкин В. А. Лазерная корреляционная спектроскопия и биология. – К.: Наук. думка, 1987. – 256 с.
 21. Лебедев А. Д., Ломакин А. В., Носкин В. А. Применение лазерной корреляционной спектроскопии для ЭФ биологических объектов в растворах // Инструментальные методы в физиологии и биофизике. – Л.: Наука, 1987. – С. 90–95.
 22. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в токсикологических исследованиях // Токсикологический вестник. – 2010. – № 4 (103). – С. 2–12.
 23. Методические указания 4.1.1482-03 «Определение химических элементов в биологических средах и препаратах методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой». – М.: Минздрав России, 2003.

- 16 с.
24. Томсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
 25. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Пер. с англ. Л.: Химия, 1968. 398 с.
 26. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1973. Т.2. 624 с.
 27. Антомонов М.Ю. Математическая обработка и анализ медико-биологических данных. – К.: ФМД, 2006. — 558 с.
 28. Лопатыко К.Г. Получение и применение наночастиц, содержащих медь и серебро/ К.Г. Лопатыко, Е.Г., Афтандиянц, Я.В. Зауличный, М.В. Карпец // Труды института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. -2010, №1- С.232-243.
 29. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение /Е.М.Егорова // Нанотехнологии.- 2004, №1.- С.15- 27.
 30. Коваленко Л.В. Биологически активные нанопорошки железа/Л.В. Коваленко, Г.Э. Фолманис Г.Э. — М.: Наука, 2006.- 124с. Поповецкий П.С. Простой фотометрический метод определения электрофоретической подвижности наночастиц в средах с низкой диэлектрической проницаемостью // 2009 Электронный ресурс: <http://www.google.ua/rusnanotech09.rusnanotexforum.ru> > Public/Largedocs
 31. Hasselov M. Nanoparticles and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineering nanoparticles/ M. Hasselov, J.W. Readmen, J.F. Ranville, K. Tiede // Ecotoxicology.-2008, №14. –P.344-361.
 32. Christian P. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media/ P. Christian, V. Kammer, P. Balousha, Th. Hofman // Ecotoxicology, 2008.-v.17.-P.326-343.
 33. Manhong L. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations/ L. Manhong, Y. Xiaoping, L. Hanfan, Y. Weiyong // Reactive and functional polymers.-2000.- v.44 (1).- P.55-64.
 34. Song H.M. Elastomeric nanoparticle composites covalently bound to Al₂O₃/GaAs surfaces/ H.M Song., P.D. Ye, A. Ivanisevic // Langmir.-2007, №23.-P. 9472-9480.
 35. Bellantone M. Broad-spectrum bactericidal activity of Ag₂O-doped bioactive glass/ M. Bellantone, H.D. Williams, L. Hench // Antimicrobial agents and chemotherapy.- 2002.-Vol. 46, (6).-P. 1940-1945.
 36. Reynolds F. Method determining nanoparticle core weight/ F. Reynolds, T.O'Loughlin, R. Weissleder, L. Josephson // Anal chem.-2005.-Vol.77.-P.814-817.
 37. Kanno S. A murine scavenger receptor MARCO recognizes polystyrene nanoparticles/ S. Kanno, A. Furuyama, S. Hirano // Toxicol.science.- 2007.-Vol. 97, (2).-P. 398-406.
 38. Huo Q. A perspective on biconjugated nanoparticles and quantum dots/ Q. Huo // Colloids and surfaces.- 2007, 59.-P. 1-10.
 39. Chen J.Ch. One-dimensional nanostructures of metals: large-scale synthesis and some potential applications/ J.Ch. Chen, B.J. Wiley, Xia Yu. // Langmir.- 2007, 23. - P. 4120-4129.

References

1. L. Foster Nanotechnology, science, innovation and possibilities. Pere. with English ..- M.: Technosphere, with 2008-352.
2. Kobayashi N. Introduction to nanotechnology. TH. : Bean. Laboratory of Knowledge, 2007, p.134.
3. GB Sergeev Nanohimiya. -2nd izd. -Moscow: Moscow State University, 2007-148с.
4. Danilov Dualism nanoparticle / Danilov // Magazine "Russian nanotechnology." - 2009, V.41, №5.- s.20-21.
5. Prodanchuk NG Nanotoxicology: current status and future prospects / NG Prodanchuk, GM Balan // Modern problems toxicologii. 2009, №3-4.- S.4-18.
6. Demetskaya AV Nanoscale particles: a possible contribution to the development of a professional due to pathology / AV Demetskaya, T.K.Kucheruk, V.A.Movchan / Український magazine s medical problems pratsi.- 2006, №1.- S.62-67.
7. Chekman I.S. Nanotoksikologiya: napryamki doslidzhen / I.S.Chekman, A.M.Serdyuk, YU.I. Kundiev, I.M. Trachtenberg, SP Kaplinsky, VF Babiy // Dovkillya that healthy Ya 2009, №7.- S.3-7.
8. SP Gubin Magnetic nanoparticles preparation, structure, properties /S.P. Gubin, YA Koksharov G.B.Homutov, GY Jurkov // Scientific session MIFI.- 2007 T.9.- S.210-

- 395.
9. Baranov D, A., SP Gubin Magnetic nanoparticles: achievements and problems of chemical synthesis / D.A. Baranov, SP Gubin // *Successes himii.* - 2009, №6. - S.539-574.
 10. Schulenburg M. Nanotechnology. Innovation for tomorrow. Luxembourg Office for Official Publications of the EU, 2006-60s.
 11. Laurent S., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications/ S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Elst, R. Muller // *Chem. rev.*, 2008. - Vol.108. - P. 2064-2110.
 12. Silva G.A. Introduction to nanotechnology and its applications to medicine/ G.A. Silva // *Surg. Neurol.* - 2004. - Vol. 61. - P. 216-220.
 13. IS Chekman Nanosilver: production technology, pharmacological properties, indications / I.S. Chekman, BA Movchan, MI Country, Y. Gaponov YA Kurapov, LA Krushinskaya, MV Kardash // *preparations i tehnologii.* 2008, №5 (51) . - S.32-40.
 14. Alexandrov GP Design of nanoscale silver biocomposites for new antimicrobial agents / G.P. Aleksandrova, L.A. Grischenko, TV Fadeev B.G. Suhov, B.A. Trofimov // *Second Saint-Petersburg International Ecological Forum "Environment and Human Health"* . - 2008. - C.6.
 15. Borisevich VB Nanotechnology in Veterinary medicine (introduction of innovative technologies) / ed. V.B. Borysevych, B.V. Borysevych, V.H. Kaplunenko. - K.: LLC "Nanomaterials and nanotehnolohiyi." - 2009. - 232 p.
 16. BN Filatov Toxicological and safety problems gigenicheskie aspekty production based on gold nanoparticles / BN Filatov, L.P. Tochilkina, L.Yu. Bocharova, A.A. Maslennikova, A.Ya. Pocheptsov, M.M. Tobolskaya-Pospelov // *Poison vestnik.* - 2010, №3. - S.30-33.
 17. Toxicological and hygienic evaluation of the safety of nanomaterials. MU1.2.2520-09.- M, 2009. 43.
 18. Pat. 92 556 Ukraine, IPC B82B 3/00, C23C 14/24, C23C 14/54. A method for producing nanoparticles of metal-oxygen with a given composition of electron-beam evaporation and condensation in vacuum / BE Paton, BA Movchan, YA Kurapov, KY Yakovchuk. Publ. 10.11.10, Bull. №21.
 19. Patent of Ukraine № 75670. method for producing colloidal silver solution. / Movchan BA, Ulberh SG, VP Chernykh, Prokopenko VA, Kovalenko SM Didikin GG
 20. Lebedev D., Liauchuk N., Lomakin A., Noskin VA Laser correlation spectroscopy and biology. - K. : Sciences. Dumka, 1987 - 256 p.
 21. D. Lebedev, AV Lomakin, Noskin VA Application of laser correlation spectroscopy of biological objects in the FE solutions // *Instrumental methods in physiology and biophysics.* - L. : Science, 1987 - S. 90-95.
 22. Lebedev T. Mass spectrometry in toxicological studies // *Poison Gazette.* - 2010. - № 4 (103). - P. 2-12.
 23. Guidelines 4.1.1482-03 "Determination of chemical elements in biological fluids and preparations by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma mass spectrometry with inductively coupled plasma." - M. : Russian Ministry of Health, 2003 - 16.
 24. M. Thompson, Walsh DN Manual spectrometric analysis by inductively coupled plasma. - Moscow: Nedra, 1988. - 288 p.
 25. R. Bates Determination of pH. Theory and practice. Lane. Translated from English. A. : Chemistry, 1968. 398 p.
 26. Gerasimov Frenkel, Dreving VP, EN Eremin and others. Course of Physical Chemistry / Ed. Frenkel Gerasimov. M. : Chemistry, 1973, Volume 2. 624.
 27. Antomonov M. Mathematical processing and analysis of medical and biological data. - K.: FMD, 2006 - 558 c.
 28. KG Lopatko Preparation and use of nanoparticles comprising copper and silver / KG Lopatko, EG, Aftandilyants, Y. Zaulichny, MV Karpets // *Proceedings of the Institute for Problems of Materials. I.N. Frantsevicha.* 2010, №1- S.232-243.
 29. EM Egorova Metal nanoparticles in solution: a biochemical synthesis, properties and applications / E.M. Egorova // *Nanotehnologii.* - 2004, №1. - S.15- 27.
 30. Kovalenko LV Dietary iron nanopowders / LV. Kovalenko, GE Folmanis GE - M. : Science, 2006-PS 124s. Popovetsky Simple photometric method for the determination of the electrophoretic mobility nayochastits in media with a low dielectric constant // 2009 Electronic resource: <http://www.google.ua/rusnanotech09.rusnanotexforum.ru> > Public / Largedocs
 31. Hasselov M. Nanoparticles and character-

- ization methodologies in environmental risk assessment of engineering nanoparticles/ M. Hasselov, J.W. Readmen, J.F. Ranville, K. Tiede // *Ecotoxicology*.-2008, №14. -P.344-361.
32. Christian P. Nanoparticles:structure, properties, preparation and behavior in environmental media/ P. Christian, V. Kammer, P. Balousha, Th. Hofman // *Ecotoxicology*, 2008.-v.17.-P.326-343.
33. Manhong L. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations/ L. Manhong, Y.Xiaoping, L. Hanfan, Y. Weiyong // *Reactive amd functional polymers*.-2000.- v.44 (1).- P.55-64.
34. Song H.M. Elastomeric nanoparticle composites covalently bound to Al₂O₃/GaAs surfaces/ H.M Song., P.D. Ye, A. Ivanisevic // *Langmir*.-2007, №23.-P. 9472-9480.
35. Bellantone M. Broad-spectrum bactericidal activity of Ag₂O-doped bioactive glass/ M. Bellantone, H.D. Williams, L. Hench // *Antimicrobial agents and chemotherapy*.-2002.-Vol. 46, (6).-P. 1940-1945.
36. Reynolds F. Method determinining nanoparticle core weight/ F. Reynolds, T.O'Loughlin, R. Weissleder, L. Josephson // *Anal chem*.-2005.-Vol.77.-P.814-817.
37. Kanno S. A murine scavenger receptor MARCO recognizes polystyrene nanoparticles/ S. Kanno, A. Furuyama, S. Hirano // *Toxicol.science*.- 2007.-Vol. 97, (2).-P. 398-406.
38. Huo Q. A perspective on biconugated nanoparticles and quantum dots/ Q. Huo // *Colloids and surfaces*.- 2007, 59.-P. 1-10.
39. Chen J.Ch. One-demensional nanostructures of metals:large-scale synthesis and some potential applications/ J.Ch. Chen, B.J. Wiley, Xia Yu. // *Langmir*.- 2007, 23. - P. 4120-4129.

Резюме

СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ В ОЦІНЦІ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОЛОЇДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ

*Андрусишина І.М., Горчев В.Ф.,
Громової Т.Ю., Курапов Ю.А.*

В даний час розроблений ряд загальних методів отримання наночастинок. З точки зору можливостей промислового виробництва наноматеріалів на Україні найбільш розвиненими сьо-

годні є нанотехнології, які базуються на фізичних методах їх отримання. Тому актуальною сьогодні є проблема пошуку стабільних органічних колоїдних дисперсій стабілізованих поверхнево-активними речовинами. У даній роботі вивчені фізико-хімічні властивості наночастинок оксидів срібла, заліза і міді в колоїдних розчинах альбуміну, полівінілпіролідону, декстрану. Показано, що підбором колоїдної системи, а також поетапним «розчиненням» конденсату НЧ металу / оксиду металу в рідкому середовищі, яка містить ВМС або нізколекулярние речовини, які модифікують поверхню НЧ, можна міняти гідрнаміческій розмір НЧ металу / оксиду і підвищувати їх концентрацію до рівня, який забезпечує біологічну активність.

Ключові слова: *наночастинки металів, фізико-хімічні властивості, методи дослідження.*

Summary

SPECTRAL METHODS IN THE EVALUATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF METAL NANOPARTICLES

*Andrusyshyna I.N., Gorchev V.F.,
Gromovoy T.Yu, Kurapov Y.A.,*

Currently, a number of general methods for nanoparticles synthesis have been created. In terms of opportunities for industrial production of nanomaterials in Ukraine today is the most advanced nanotechnology, which are based on physical methods of nanoparticles obtaining. Therefore, urgent problem today is finding a stable organic colloidal dispersions The development of safety criteria and thresholds for acceptable toxicity nanoparticles of metal oxides. Physicochemical properties of nanoparticles of silver, ferrum and copper oxides and their albumin, polyvinylpyrrolidone and dextran colloid solutions have been studied. Particles' size less than 100 nm make it possible to characterize given disperse systems as stable colloidal solutions with modified nanoparticles of Ag,Fe and Cu. So, the

choice of colloidal system and gradual “dissolving” NP condensate of the metal/metal oxide in the liquid medium can change the hydrodynamic size metal/oxide NP and increase their concentration to the level ensuring biological activity.

Key words: *metal nanoparticles, physicochemical properties, methods of investigation.*

Впервые поступила в редакцию 03.06.2014 г. Рекомендована к печати на заседании редакционной коллегии после рецензирования

УДК 615.9:599.323.4

ТРАНСГЕНЕРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ХЛОРИДА РТУТИ

Вокина В.А., Капустина Е.А., Якимова Н.Л.

ФГБУ “Восточно-Сибирский научный центр экологии человека» СО РАНН;
vokina.vera@gmail.com

Проведено исследование трансгенерационного влияния хлорида ртути на структуру поведения и нервно-мышечную проводимость задней конечности потомства белых крыс первого и второго поколения (F1 и F2). Установлено, что действие хлорида ртути на особей мужского пола вызывает в потомстве F1 и F2 снижение уровня двигательной активности и нарушение проведения импульса в нервно-мышечном аппарате задних конечностей.

Ключевые слова: *трансгенерационное действие, поведение, электронейромиография, хлорид ртути, белые крысы.*

Введение

В настоящее время проблема отдаленных эффектов химических веществ на последующие поколения является весьма актуальной. Химическая нагрузка на родителей приводит к переносу в эмбрион генетических и эпигенетических нарушений, которые могут проявляться не только в виде летальных мутаций, но и в виде различного рода патологических изменений органов и систем у потомства, а также их генетической нестабильности. Литературные данные свидетельствуют о том, что при производственном контакте родителей с различными токсичными веществами у детей повышается риск возникновения тяжелых онкологических заболеваний и поражений ЦНС [1, 2, 3, 4]. Одним из широко распространенных промышленных загрязнителей, оказывающих помимо общетоксического действия значительные нарушения генетического аппарата, является ртуть. Клинические данные свидетельствуют о репродуктивной токсичности данного соединения [5, 6, 7], в то время как сведения об

отдаленных последствиях ртутной интоксикации в последующих поколениях практически отсутствуют. Все вышеизложенное свидетельствует о необходимости расширять исследования по вопросам воздействия ртути и ее соединений на генеративные потенции родителей, а также на состояние здоровья их потомства. Целью настоящего исследования являлось изучение влияния интоксикации хлоридом ртути самцов белых крыс на функциональное состояние нервной системы их потомства в первом и втором поколениях.

Объекты и методы исследования

Эксперимент проведен на 15 аутбредных белых крысах-самцах, которым подкожно вводили раствор хлорида ртути ($HgCl_2$) из расчета 0,05 мг ртути на 100 г массы тела на протяжении 6-ти недель ежедневно, исключая выходные дни. Контрольные особи (n = 5) в аналогичном режиме получали инъекции физиологического раствора. Сразу после окончания экспозиции крыс-самцов спаривали с интактными самками для получения по-