

Ю.И. Сухарев, Л.П. Ларионов, И.Ю. Анапикова, И.Ю. Лебедева,
И.В. Ковалёва, Н.В. Кузьмина, Е.В. Тарамина, А.Л. Кузнецов

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ОКСИГИДРАТОВ D- И F-ЭЛЕМЕНТОВ НА ФОНЕ ВКЛЮЧЕНИЙ УГЛЕРОДА

В работе представлены новые антибактериальные свойства гелей оксигидратов d- и f-элементов на фоне включений углерода. Антимикробную активность гелей оксигидратов циркония, железа, алюминия и иттрия можно использовать в антибактериальных бинтах нового поколения, в процессах водоподготовки и водоочистки. Отмечены следующие преимущества антибактериальных бинтов на основе оксигидратов железа и алюминия: нанокластерное антибактериальное воздействие ощутимо через 50 мин; погибает вся патогенная микрофлора; адсорбирующее, впитывающее, очищающее, дезодорирующее гелевое воздействие.

Ключевые слова: гель; оксигидратные системы; ток самоорганизации; динамическая вязкость; антимикробная активность; наномикроскопия; конформация; аттрактор.

Введение

Антимикробная активность гелей оксигидратов циркония, железа и иттрия представляет большой интерес. Литературные данные свидетельствуют о том, что тяжелые металлы вообще, например медь, кадмий и другие, угнетают процессы жизнедеятельности бактерий. Хорошо известно обеззараживающее действие серебра на воду [1]. Соединения циркония и других тяжелых металлов обладают известным антимикробным воздействием сами по себе. В данной работе мы в этом также убедились. Частицы оксигидрата циркония, например в той или иной активной форме, могут включаться в жизненный цикл бактерий, нарушая процесс их жизнедеятельности. С чисто практической (экологической и медицинской) точки зрения была бы интересна возможность применения их гидроксидных осадков или оксигидратных коллоидных нанокластеров для обеззараживания водных сред от таких групп условно патогенных бактерий, как кишечная палочка (*Escherichia coli*), стафилококк золотистый (*Staphylococcus aureus*), синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) и др. [2, 3].

Постановка задачи исследования

В гелевых оксигидратных системах формируются нанокластеры, имеющие высокие положительные или отрицательные заряды, которые разряжаются на графитовых электродах [2–4]. При прохождении нанотока в этой системе удалось сделать вывод об обнаружении данных наночастиц. Сам гель в силу диссоциативно-полимеризационной организации структурных фрагментов изменяется во времени. Не всякие частицы геля могут свободно перемещаться в дисперсной среде. Следовательно, существуют условия для возникновения локального осмотического давления в геле (а следовательно и разности потенциалов), воздействующего на ионы и заряженные кластеры и, вероятно, колонии бактерий. Итак, постоянные пульсации ДЭС в диссипирующей среде (их глубокие почти периодические изменения или «дрожание») – вот физическая картина шума и формирование на его основе шумового пьедестала в гелевых оксигидратных системах с участием бактериальных

сред [5]. Здесь кроется и механизм запуска управления процессами оксигидратного формообразования.

Процессы рекомбинации оксигидратных частиц, т.е. полимеризации, при этом носят основополагающий характер. Следует иметь в виду, что для многоатомных частиц, т.е. наносистем, реакции рекомбинации в принципе не могут быть двухчастичными, но должны реагировать между собой по крайней мере трехчастично. При этом третьи частицы, по нашей терминологии – нанокластеры, катализируют стохастический процесс диссипации энергии [6]. Бимолекулярные реакции характерны для классической гомогенной кинетики, но совершенно отсутствуют в кластерных реакциях (системах). Таким образом, спонтанный выплеск нанокластеров – термодинамически вполне объективный процесс для кластерных систем, в которых идет периодическая трансформация ДЭС в среде сообщества бактерий.

В ходе эволюции гели оксигидрата циркония, олова и других оксигидратов претерпевают целый ряд структурных превращений, вызывающих смену интенсивности действующих в оксигидрате ионно-кластерных потоков. Такие нанокластерные потоки разряжаются на графитовых электродах.

Таким образом, в гелевых неравновесных образцах наблюдается сложная система кластерного движения – как их линейных перемещений и колебаний, так и движения крупных оксооловых молекул (микроэлектрофорез [7, 8]). При этом самопроизвольно возникают электрические поля, если справедливы предположения об осмотическом выплеске заряженных частиц нанокластеров. Следовательно, возможна и экспериментальная регистрация микротоков в системе во времени на выраженном шумовом пьедестале [8]. Такая динамическая система со временем будет также эволюционировать вследствие развития в оксигидратном геле процессов полимеризации – деструкции и оксоляции. Отметим, что геометрическая форма геля (конфигурация электрохимической ячейки) очень сильно влияет на характер нанокластерных выплесков.

Область применения, т.е. использование оксигидратных гелей циркония, железа и иттрия и других для обеззараживания водных сред от бактериальной компонен-

ты, практически не исследована. Этими прогнозными задачами положено начало изучению бактерицидного действия гелей оксигидрата циркония, железа, иттрия на кишечную и синегнойную палочки, а также стафилококк золотистый. В дальнейшем эксперименты могут быть продолжены с использованием других групп патогенных и условно патогенных бактерий. Данная работа выполнялась в течение нескольких лет на кафедре коллоидной и когерентной химии Челябинского государственного университета и на базе специализированных баклабораторий г. Челябинска и области при специализированных лечебных заведениях.

Экспериментальная часть

Прибор для измерения импульсного поляризационного электрического тока оксигидратных гелей состоит из полой трубки или прямоугольной ячейки, на концах которой закреплены платиновые или графитовые электроды [4] (см. рис. 2). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку (если это было необходимо). Свежеприготовленный гель вместе с бактериальной средой помещали в такую ячейку. Расстояние между электродами составляло 70 мм или меньше.

Методика бактериологических исследований

Для бактериологических исследований использовали такие культуры условно патогенных бактерий, как *Escherichia coli* (кишечная палочка), *Shigella Flexneri* (шигелла Флекснера) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка).

Определение количества засеваемых бактериальных клеток проводилось по оптическому стандарту мутности. Сущность метода заключается в сравнении мутности используемой бактериальной взвеси с мутностью контрольного оптического стандарта. Сравнимые взвеси находились в пробирках с одинаковым внутренним диаметром, толщиной и цветом стекла. В каждой исходной культуре содержалось условно 105 микробных тел в 1 мл взвеси (м.т./мл).

Из этой суспензии выполняли последовательные 10-кратные разведения в стерильной дистиллированной воде. Для этого брали 3 стерильные пробирки, помечали их Д/В № 1, Д/В № 2, Д/В № 3 и в каждую наливали по 9 мл стерильной дистиллированной воды. В пробирку Д/В № 1 вносили 1,0 мл из пробирки со стотысячной взвесью микробных клеток по оптическому стандарту, взвесь тщательно перемешивали. Для дальнейшего разведения из пробирки Д/В № 1 переносили 1,0 мл во Д/В № 2, тщательно перемешивали и отсюда 1,0 мл переносили в следующую пробирку.

Схема разведения культуры по стандарту от 105 микробных клеток представлена в табл. 1.

Далее производили посев 0,02 мл бактериальных взвесей в стерильной дистиллированной воде из пробирок Д/В № 1 – Д/В № 3 через 2, 4 и 6 ч роста бактерий в питательную среду и затем подсчитывали количество колоний.

Затем готовили соответствующие разведения бактериальной взвеси в оксигидратных гелях. Для этого 9

мл геля помещали в 3 пробирки (Г № 1 – Г № 3), и затем проводили следующие операции: 1 мл бактериальной взвеси из пробирки с концентрацией бактерий 105 м.т./мл добавляли в пробирку с гелем (Г № 1) и получали соответственно разведение 10–1. Затем 1 мл бактериальной взвеси из пробирки Д/В № 1 с разведением 10–1 добавили в пробирку с гелем (Г № 2) и получали соответственно разведение 10–2. То же делали с пробиркой Д/В № 2 для получения разведения 10–3 в геле кюветы (Г № 3). Эти операции разведения показаны на рис. 1.

Т а б л и ц а 1
Схема приготовления тест-культуры по оптическому стандарту

Номера пробирок	Количество стерильной дистиллированной воды, мл	Объем вносимой взвеси культуры из исходной, мл	Разведение	Примерное количество микробов в 1 мл взвеси, м.т./мл
Д/В № 1	9,0	1,0 из фракции, содержащей 105 м.т./мл	10–1	10 000
Д/В № 2	9,0	1,0 из Д/В № 1	10–2	1 000
Д/В № 3	9,0	1,0 из Д/В № 2	10–3	100

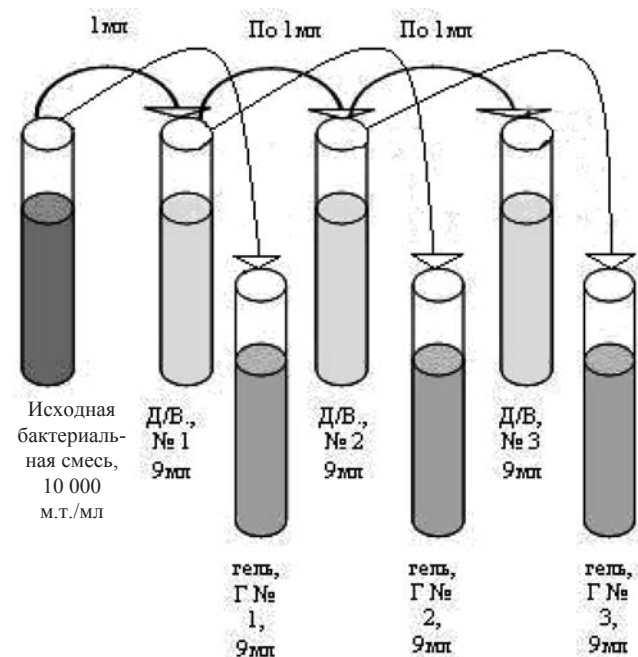


Рис. 1. Схема процесса разведения микробной культуры в стерильной дистиллированной воде и геле

Посев 0,02 мл бактериальных взвесей из каждой пробирки с гелем и из пробирок сравнения осуществляли через 2, 4 и 6 ч. Затем готовили бактериальные среды в оксигидратных гелях, исследуя влияние электрохимической ячейки. Для этого 9 мл геля помещали в 3 кюветы прибора (П № 1 – П № 3) и проделывали следующие процедуры: 1 мл бактериальной взвеси из пробирки с концентрацией бактерий 105 м.т./мл добавляли в ячейку с гелем (П № 1), т.е. получали разведение 10–1. Затем 1 мл бактериальной взвеси из пробирки Д/В № 1 с разведением 10–1 добавили в кювету прибора с гелем

(П № 2), получая разведение 10–2. То же проделывали с пробиркой Д/В № 2 и получали разведение 10–3 в ячейке прибора (П № 3).

Затем проводили посев 0,02 мл бактериальных взвесей из каждой кюветы прибора с гелем через 2, 4 и 6 ч. Посев проводили на питательной среде Эндо в чашках Петри. Чашки термостатировали в течение суток при температуре 37°C и подсчитывали количество выросших бактериальных колоний (КОЕ).

При анализе влияния гелей оксигидратов на бактерии, а также действия прибора с гелем оксигидрата на бактерии сравнивали количества выросших колоний соответственно из проб Д/В № 1 – Г № 1 – П № 1, Д/В № 2 – Г № 2 – П № 2, Д/В № 3 – Г № 3 – П № 3. Электрохимическая ячейка (прибор), используемая в исследованиях, показана на рис. 2.

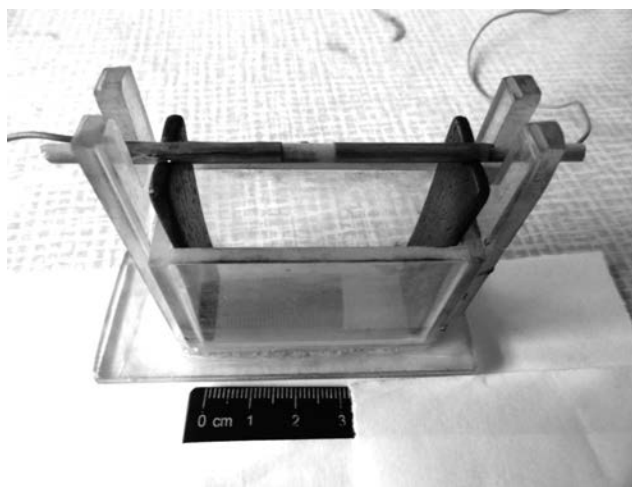


Рис. 2. Экспериментальная коллоидно-химическая ячейка с графитовыми электродами для исследования спайковых выделков нанокластеров (тока самоорганизации) оксигидратных гелей в бактериальной среде

Описание используемых в исследовании бактерий

Синегнойная палочка (Pseudomonas aeruginosa)

Pseudomonas aeruginosa – грамотрицательная палочка, занимает особое место среди возбудителей инфекций мочевыводящих путей. *Pseudomonas aeruginosa* характеризуется значительной природной устойчивостью к большинству антимикробных препаратов, применяемых в клиниках, что обуславливает появление тяжелых осложнений после инфицирования мочеполовой системы.

В мазке, приготовленном из чистой культуры, палочки могут располагаться одиночно, парами или образовывать короткие цепочки. Они хорошо растут на искусственных средах, не ферментируют лактозу и образуют гладкие круглые колонии флуоресцирующего зеленоватого цвета со сладковатым запахом.

Характерный биологический признак *P. aeruginosa* – способность синтезировать водорастворимый феназиновый пигмент – пиоцианин, окрашивающий питательную среду в сине-зеленый цвет. Это значительно упрощает идентификацию (70–80%) штаммов синегнойной палочки.

Культуральная диагностика с последующей бактериоскопией не представляет трудностей, поскольку синегнойная палочка хорошо растёт на различных питательных средах. С помощью серологической диагностики в относительно короткие сроки можно правильно поставить диагноз путём выявления как антигенов возбудителя инфекции, так и антител, вырабатываемых в ответ на антигенную стимуляцию иммунной системы [2].

Стафилококк золотистый (Staphylococcus aureus)

С медицинской точки зрения наиболее важное семейство рода микрококков (Micrococaceae) – это стафилококки (*Staphylococcus*). Своё название стафилококки получили за сходство скоплений микробных тел с виноградной гроздью.

Стафилококки – грамположительные сферические клетки, обычно располагающиеся в виде скоплений, неподвижны, не образуют спор, легко окрашиваются всеми анилиновыми красителями. Продуцируют энтеротоксин, способный вызывать тяжёлые пищевые отравления, и лейкоцидин – токсин, разрушающий лейкоциты и приводящий к образованию гнойников.

Стафилококковые инфекции представляют собой группу болезней, вызываемых патогенными стафилококками.

Стафилококковые инфекции (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus albus*) устойчивы к антибиотикам. У стафилококков сравнительно легко развивается устойчивость ко многим противомикробным препаратам, что создаёт большие трудности при лечении больных.

Быстрое развитие устойчивости обуславливает применение при стафилококковых инфекциях комбинаций антибактериальных препаратов (канамицин и фурагин, эритромицин и тетрацилин и др.). При вялотекущих хронических, рецидивирующих процессах, наличии осложнений прибегают к иммунотерапии.

Одним из серьёзнейших осложнений стафилококковой инфекции является синдром токсического шока (Toxic shock syndrome, TSS) – острое системное заболевание, связанное с выработкой *Staphylococcus aureus* [2].

Антитела к шигеллам Флекснера – показатель бактериальной дизентерии, вызванной одним из видов бактерий семейства Enterobacteriaceae рода *Shigella*.

Дизентерия (шигеллез) – инфекционное заболевание, вызываемое бактериями рода шигелл, протекающее с преимущественным поражением слизистой оболочки толстого кишечника, с общей инфекционной интоксикацией. Инфицирование шигеллой Флекснера происходит чаще через воду и бытовым путем (в отличие от шигелл Зонне, для которых характерно инфицирование в основном через продукты).

Возбудителем дизентерии является группа микроорганизмов семейства Enterobacteriaceae рода *Shigella*, включающая 4 вида.

Шигеллы Флекснера и Зонне наиболее устойчивы в окружающей среде и могут сохраняться в течение нескольких суток, в воде – до 2 мес. При кипячении гибнут немедленно.

Шигеллы – грамтрицательные неподвижные аэробные бактерии палочковидной формы, спор не образуют. Названы в честь выделившего их в 1897 г. японского микробиолога К. Шига (Kiyoshi Shiga). Исследователи выделяют 4 вида бактерий:

1. Группа А – шигелла дизентерии (*Shigella dysenteriae*), в том числе палочки Григорьева – Шига (*Sh. Dysenteriae* 1), Штуцера – Шмица (*Sh. Dysenteriae* 2) и Лардж-Сакса (*Sh. Dysenteriae* 3–7).
2. Группа В – шигелла (бактерия) Флекснера (*Shigella flexneri*) с подвидом Ньюкастл (*Sh. flexneri* 6).
3. Группа С – шигелла (бактерия) Бойда (*Shigella boydii*).
4. Группа D – шигелла (бактерия) Зонне (*Shigella sonnei*).

Энтеробактерии (Enterobacteriaceae)
Escherichia coli (кишечная палочка)

Кишечная палочка (*Escherichia coli*) – один из представителей нормальной кишечной флоры, является сапрофитом толстого кишечника.

Условно патогенные и патогенные серотипы кишечной палочки вызывают различные формы инфекционного процесса. Нередки случаи, когда кишечная палочка в ассоциациях со стафилококком или некоторыми грамтрицательными бактериями (протей, синегнойная палочка) является причиной внутрибольничных инфекций, в частности в гинекологических клиниках, в отделениях для новорождённых [2].

Обсуждение результатов исследования

Для изучения антимикробного действия геля оксигидрата циркония использовали культуры таких бактерий, как *Escherichia coli* (кишечная палочка), *Shigella Flexneri* (шигелла Флекснера) и *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка). Экспериментальные результаты исследования представлены в табл. 2–7.

На рис. 3 показаны характерные выплески нанотока (нанокластеров) оксигидрата циркония, полученные в электрохимической ячейке с углеграфитовыми электродами.

Таблица 2.

Количество выросших колоний бактерий синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*)

Исходная концентрация (количество бактерий в 1 мл раствора)	Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл			Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл			Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл		
	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч
104	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост
103	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост
102	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	688	540	282

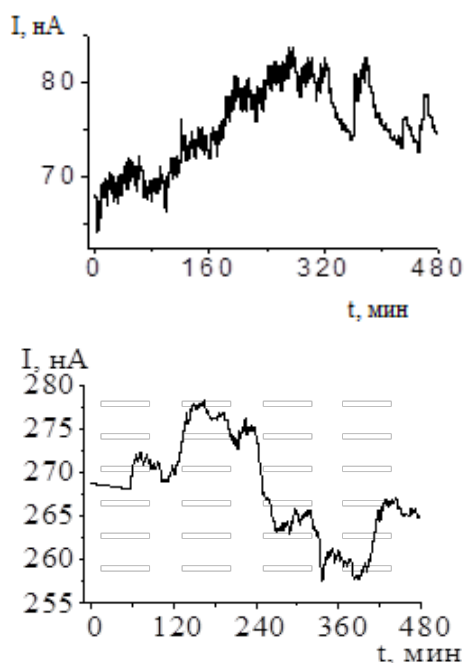


Рис. 3. Характерные выплески нанотока (нанокластеров) оксигидрата циркония

Известно, что синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) имеет низкую чувствительность к большинству антибиотиков. Как видно из табл. 2, исследуемый

гель оксигидрата циркония не обладает сильным антимикробным действием против данной культуры бактерий. Численность колоний с течением времени нахождения в геле существенно уменьшается по сравнению с исходными концентрациями 104; 103 м.т./мл отмечено лишь для самой маленькой концентрации 102 под действием импульсного тока самоорганизации в электрохимической ячейке. Во всех остальных случаях наблюдается сплошной рост бактерий.

В табл. 3 приводятся результаты влияния геля (в том числе в электрохимической ячейке) на бактерии *Escherichia coli*.

Анализ табл. 3 показал, что кишечная палочка *Escherichia coli* очень чувствительна к действию на нее геля оксигидрата циркония как в чистом виде, так и при помещении бактериальной культуры в прибор с электрохимической ячейкой, т.е. при обработке бактерий частицами оксигидратных нанокластеров.

Антимикробная эффективность геля в электрохимической ячейке наблюдается для всех исходных концентраций бактерий. В то же время антимикробная активность одного чистого геля отмечена только при самой малой концентрации бактерий. В геле оксигидрата циркония под воздействием импульсных частичных нанокластеров оксигидрата циркония концентрация бактерий уменьшилась в 10 раз и более, а в последнем разведении роста колоний бактерий вообще не наблюдается.

В табл. 4 содержатся результаты исследования антимикробной активности геля оксигидрата циркония по отношению к культуре бактерий шигеллы Флекснера.

В геле оксигидрата циркония в электрохимической ячейке рост бактерий шигеллы Флекснера существенно замедляется и практически полностью прекращается после длительного (шестичасового) воздействия на от-

носительно малые исходные концентрации бактерий. Однако антимикробный эффект действия чистого геля оксигидрата циркония на культуру шигеллы Флекснера меньше по сравнению с его действием на кишечную палочку в сотни раз. Электрохимическая ячейка и в данном случае резко усиливает антимикробное действие оксигидрата циркония.

Т а б л и ц а 3

Количество выросших колоний бактерий кишечной палочки

Исходная концентрация (количество бактерий в 1 мл исходного раствора)	Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл			Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл			Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл		
	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч
104	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	714	118
103	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	928	105	26
102	296	302	314	1	0	0	0	0	0

Т а б л и ц а 4

Количество выросших колоний бактерий шигеллы Флекснера

Исходная концентрация (количество бактерий в 1 мл исходного раствора)	Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл.			Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл.			Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл.		
	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч
104	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост
103	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	928	96
102	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	2300	640	140	4	0

Были проведены также исследования антимикробного действия геля оксигидрата железа на те же культуры бактерий, что и в случае геля оксигидрата циркония.

Результаты исследования действия геля на рост синегнойной палочки приведены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что рост колоний синегнойной палочки уменьшался под воздействием геля на протяжении всего времени исследования. Однако электрохимическая кювета с гелем оксигидрата желе-

за не привела к полному уничтожению (подавлению) синегнойной палочки. При более длительном воздействии и меньшей концентрации бактерий возможно добиться полного уничтожения бактериальной культуры в коллоидном растворе. В естественных даже самых жестких природных условиях концентрация колоний бактерий синегнойной палочки не достигает величин 102 м.т./мл. В наших же исследованиях использовались повышенные концентрации колоний синегнойной палочки.

Т а б л и ц а 5

Количество выросших колоний бактерий синегнойной палочки

Исходная концентрация (количество бактерий в 1 мл исходного раствора)	Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл			Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл			Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл		
	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч
104	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост
103	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	1918	1192	574
102	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	864	632	492	450	133	18

Результаты исследования антибактериального действия геля оксигидрата железа на культуру *Escherichia coli* представлены в табл. 6. На протяжении всего времени эксперимента рост колоний культуры *Escherichia coli* уменьшался (особенно в электрохимической ячейке). Можно полагать, что гель оксигидрата железа в ячейке также сильно подавляет развитие и рост бактерий данной культуры, но не столь эффективно, как гель оксигидрата циркония.

По данным развития бактериальных колоний шигеллы Флекснера можно заключить, что и в этом случае концентрация бактериальной культуры сильно уменьшается в ячейке с гелем при длительном (шестичасовом) воздействии геля оксигидрата железа в приборе с ячейкой.

На опыте наглядно продемонстрированы кинетики резкого уменьшения количества колоний кишечной палочки и шигеллы Флекснера в гелевой среде оксигидра-

Количество выросших колоний бактерий кишечной палочки

Исходная концентрация (количество бактерий в 1 мл раствора)	Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл			Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл			Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл		
	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч
104	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	908
103	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	1506	332	108
102	305	312	326	268	186	178	258	89	22

Таблица 7

Количество выросших колоний бактерий шигеллы Флекснера

Исходная концентрация (количество бактерий в 1 мл раствора)	Рост микробных тел в дистиллированной воде, м.т./мл			Рост микробных тел в геле без электрохимической ячейки, м.т./мл			Рост микробных тел в геле в электрохимической ячейке, м.т./мл		
	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч	Через 2 ч	Через 4 ч	Через 6 ч
104	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост
103	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	520
102	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	Сплошной рост	834	580	198

та циркония, помещенных в электрохимические ячейки прибора (см. рис. 2) при разных разведениях бактериальных культур. Прослеживается также уменьшение количества колоний синегнойной палочки (концентрация бактерий в исходном растворе была 102 м.т./мл) в гелях оксигидрата железа и циркония во времени, помещенных в электрохимическую ячейку прибора. Оксигидрат железа лучше нейтрализует бактерии синегнойной палочки, чем это фиксировалось для оксигидрата циркония.

Суммируя результаты исследований, можно констатировать, что действие нанокластеров геля оксигидрата циркония на синегнойную палочку относительно слабое, независимо от того, исследуем ли ее рост одиночно или в смеси с другими культурами бактерий. Антимикробное действие геля на кишечную палочку ухудшается, если она находится в смеси с другими родами бактерий. Для стафилококка золотистого действие геля зависит от того, с какими культурами бактерий он находится в смеси. Если с синегнойной палочкой, то действие прибора сильное и длительное, если с кишечной палочкой, то сильное, но мгновенное и не длительное (бактерии «лечатся»).

Изучение воздействия нанокластеров оксигидратных систем железа на кишечную, синегнойную палочки и на стафилококк золотистый, а также на их смесь показало, что уменьшение роста отдельных культур в их смеси наблюдается, но меньшее, чем для оксигидрата циркония. После длительного воздействия геля оксигидрата железа на бактериальные культуры концентрация бакколоний (т.е. их рост) значительно сокращается.

Механизм воздействия гелевых нанокластеров оксигидратов на бактерии

Как нами показано ранее [4], спиралеобразные фрагменты оксигидратов металлов (нанокластеры) формируют на своей поверхности системы двойных электрических слоев. В результате дрейфа этих коллоидных частиц оксигидратов и ионов среды между электродами

возникает разность потенциалов. Поток нанокластеров сопровождается специфической адсорбцией (по Штерну) в диффузном слое ДЭС оксигидратных фрагментов, что влечет за собой поляризацию двойного электрического слоя. В результате периодических диссоциативных и конформационных перестроек, протекающих в оксигидратах металлов, структура ДЭС может разрушаться с выбросом нанокластерных частиц.

Как было сказано ранее, нанокластеры, выбрасываемые системой в результате конформационных перестроек, колеблются с определённой частотой и интенсивностью. Они способны создавать нанокластерные завихрения в реакционной системе. Возможно, эти завихрения распространяются на цитоплазму бактерии (бактериальную реакционную среду), затрудняя её жизненную функцию.

Клеточная оболочка бактерии состоит из клеточной стенки и цитоплазматической мембраны, которая обеспечивает осмотический барьер и избирательное проникновение веществ в клетку. Через клеточную стенку оболочки осуществляется вход и выход малых молекул, ферментов и экзотоксинов; на ее поверхности сгруппированы фосфатные группы липидов, а также сиаловые и тейхоевые кислоты, в результате чего бактериальная клетка несет общий отрицательный заряд [9].

Цитоплазматическая мембрана клеточной оболочки обеспечивает постоянство внутриклеточного состава, ее сохранность является необходимым условием существования клетки. Мембрана состоит из фосфолипидов и белков, причем электроотрицательные гидрофильные части молекул полярных фосфолипидов обращены наружу, а гидрофобные (остатки жирных кислот) образуют внутри мембраны ряды параллельных углеводородных цепей. Входящие в состав мембраны белковые молекулы связаны с поверхностью мембраны или погружены в нее. Такая система стабилизирована электростатическими взаимодействиями полярных групп, а так-

же гидрофобными взаимодействиями белков и липидов.

Для нас очень важен поверхностный заряд биологической мембраны, который создается полярными головками фосфолипидов, гликопротеидами (главным образом карбоксильными группами сиаловой кислоты и аминокислотными остатками). За счет этих веществ поверхность мембраны заряжена отрицательно. Поверхностный заряд плазмолеммы играет важнейшую роль, так как он способствует стабилизации мембранных структур, а также связыванию ионов, находящихся в межклеточной среде, что определяет внутриклеточные обменные процессы. Резкое изменение поверхностного заряда биологической мембраны приводит к разрушению процессов метаболизма бактерий.

Механизм действия частиц нанокластеров (как положительно, так и отрицательно заряженных) на микроорганизмы представляется следующим образом: гелевые нанокластеры оксигидратов адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки, блокируя тем самым дыхание, питание, транспорт метаболитов через клеточную стенку бактерий (этот эффект зависит от величины общего заряда кластера). Кроме того, мелкие кластеры диффундируют через стенку клетки, вызывая необратимые структурные повреждения на уровне цитоплазматической мембраны, нуклеотида, цитоплазмы. Этот процесс зависит от величины поверхностной активности, липофильности, растворимости в воде, молекулярного объема диффундирующей частицы. Ионная часть нанокластера может связываться с кислотными фосфолипидами, белками цитоплазматической мембраны, что приводит к ее разрыву (этот эффект зависит от концентрации и молекулярной массы реагирующих фрагментов).

Оказывает свое разрушительное воздействие на бактерии и катастрофический разряд адсорбционного макрокомплекса на углеграфитовой электропроводящей поверхности. При этом механизм антимикробного действия сводится к ингибирующему воздействию на транспорт электронов в процессе окислительного фосфорилирования бактерий.

Результатом всех этих процессов являются блокада гликолитических ферментов дыхательной системы, потеря патогенных свойств и гибель микробной клетки.

Выводы

1. Исследовано антимикробное действие оксигидратных гелей циркония и железа на группу патогенных и условно патогенных бактерий. Установлено, что синегнойная палочка имеет относительно низкую чувствительность к исследуемому гелю оксигидрата циркония в электрохимической ячейке, т.е. не обладает сильным антимикробным действием. Численность колоний с течением времени нахождения в геле существенно уменьшается по сравнению с исходными концентрациями 104; 103 м.т./мл отмечено лишь при длительной обработке бактерий нанокластерами оксигидрата циркония. Очень чувствительна к действующему на нее гелю в электрохимической ячейке кишечная палочка. В геле

оксигидрата циркония под воздействием импульсных частичных нанокластеров оксигидрата циркония концентрация бактерий уменьшилась в 10 раз и более, а в последнем разведении роста колоний бактерий вообще не наблюдается.

2. Рост бактерий шигеллы Флекснера существенно замедляется и практически полностью прекращается после длительного (шестичасового) воздействия на относительно малые исходные концентрации бактерий. Однако антимикробный эффект геля оксигидрата циркония в приборе на культуру шигеллы Флекснера по сравнению с его действием на кишечную палочку меньше в сотни раз. Электрохимическая ячейка и в данном случае резко усиливает антимикробное действие оксигидрата циркония на кишечную палочку. Антимикробная эффективность геля оксигидрата циркония наблюдается для всех исходных концентраций бактерий.

3. Электрохимические кюветы с гелем оксигидрата железа не приводят к полному уничтожению (подавлению) синегнойной палочки. Длительное воздействие прибора и малая концентрация бактерий дают возможность добиться полного уничтожения бактериальной культуры в коллоидном растворе. Гель оксигидрата железа в ячейке сильно подавляет развитие и рост бактерий данной культуры, но не столь эффективно, как гель оксигидрата циркония.

4. Антимикробное действие этого геля на кишечную палочку ухудшается, если она находится в смеси с другими родами бактерий. Для стафилококка золотистого действие геля зависит от того, с какими культурами бактерий он находится в смеси. Если с синегнойной палочкой, то действие сильное и длительное, если с кишечной палочкой, то сильное и недлительное.

5. Нанокластеры геля оксигидрата иттрия оказывают максимальное антимикробное действие по сравнению с нанокластерами оксигидратов циркония и железа. Это прослеживается даже для незначительных начальных разведений, когда в гелях оксигидратов циркония и железа наблюдался сплошной рост бактериальных культур. В случае гелей оксигидрата иттрия уже через 2 ч работы электрохимической ячейки заметно существенное снижение числа бактериальных колоний, а через 24 ч для всех бактерий и при всех разведениях их рост не наблюдается, спустя 4 ч остаются единичные колонии бактерий.

6. Антимикробное действие увеличивается в ряду оксигидрат циркония – оксигидрат железа – оксигидрат иттрия.

7. Механизм действия частиц нанокластеров (как положительно, так и отрицательно заряженных) на микроорганизмы представляется так: гелевые нанокластеры оксигидратов адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки, блокируя тем самым дыхание, питание, транспорт метаболитов через клеточную стенку бактерий. Ионная часть нанокластера может связываться с кислотными фосфолипидами, белками цитоплазматической мембраны, что приводит к ее разрыву (этот эффект зависит от концентрации и молекулярной массы реагирующих фрагментов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Юшманова О.А. Комплексное использование и охрана водных ресурсов. М. : Агропромиздат, 1985. 112 с.
2. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю. Задача о каустиках стохастических потоковых кластеров оксигидратных систем. Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 5. С. 16–21.
3. Иваишков Е.А. Инфекции и антимикробная терапия. М. : Медицина, 2002. Т. 4. 385 с.
4. Yuri I. Sucharev. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. 433 p.
5. Сухарев Ю.И., Марков Б.А. Нелинейность гелевых оксигидратных систем. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 468 с.
6. Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Лебедева И.Ю., Шарфунов И.А. Шумовые, почти периодические колебания в оксигидратах d- и f-элементов. Бутлеровские сообщения. 2009. Т. 18, № 8. С. 36–48.
7. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М. : КомКнига, 2006. 592 с.
8. Sucharev Y.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
9. Самойлов В.О. Медицинская биофизика. СПб. : СпецЛит, 2007. 559 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 24 декабря 2013 г.

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SOME OXYHYDRATES OF d- AND f-ELEMENTS WITH CARBON INCLUSIONS

Tomsk State University Journal. No. 380 (2014), 237-244. DOI: 10.17223/15617793/380/38

Sukharev Yuriy I. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: sucharev74@mail.ru

Larionov Leonid P. Ural State Medical Academy (Yekaterinburg, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Apalikova Inna Yu., Lebedeva Irina Yu., Kovaleva Irina V. South Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru / kiv_susu@mail.ru

Kuzmina Natalia V., Taramina Yevgeniya V. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Kuznetsov Aleksandr L. South Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Keywords: gel; oxyhydrate system; current self-organization; dynamic viscosity; antimicrobial activity; nanomicroscopy; conformation; attractor; oxyhydrate gels; properties of oxyhydrate gels of yttrium (III), ferrum (III), niobium (V).

This article deals with the possible mechanism of antibacterial effect of oxyhydrate gels. The paper presents a new antibacterial effect of oxyhydrate gels of d- and f-elements on the background of carbon inclusions. The antimicrobial activity of zirconium, iron, aluminum, and yttrium oxyhydrate gels can be used in antibacterial bandages of the next generation, in water treatment processes. The benefits of antibacterial bandages on the basis of iron and aluminum oxyhydrates are as follows: the nanocluster antibacterial effect comes after 50 minutes; the entire pathogenic microflora dies; they have an absorbent, cleaning, deodorizing gel effect. The research continues the studies of the physical chemistry of the liquid crystalline state of inorganic polymers in the field of colloid chemistry. An urgent problem is to create a completely new method for decontamination of aqueous solutions and biological materials from pathogens, as well as a unique nanomicroscopy of colloidal systems. All this determines the high significance of the research problems in the study of the topic. In earlier studies by Prof. Sukharev it has been proven that it is the nonlinear dynamics that can detect and explain phenomena occurring in gels previously unnoticed by scientists. Thus, in the oxyhydrate systems of REE there were detected spontaneous splashes of current (the corollary of nanocluster ion movements in the gel), and their antimicrobial activity on a wide range of pathogens was proved, which opens up new areas of application of these systems – disinfection in ecology and medicine. The estimated work has no analogues in the world according to the analysis of literature and discussions at conferences and seminars of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Investigation of antimicrobial action of the current of self-organization in the gel oxyhydrate systems and creation of nanomicroscopy has a high scientific value and are pioneering. The antimicrobial activity of zirconium, yttrium and iron oxyhydrate gels is of great interest. Literature data indicate that all heavy metals such as copper, cadmium, etc. inhibit the vital processes of bacteria. For instance, the disinfecting effect of silver on water is well-known. Zirconium compounds and other heavy metals have their own antimicrobial effect. Our research also proved it. Zirconium oxyhydrate particles, for example, in an active form may be included in the life cycle of bacteria by disrupting the process of their life. From a purely practical (environmental and health) perspective it would be interesting to apply their hydroxide precipitation or oxyhydrate colloidal nanoclusters for disinfecting water environments from groups of such opportunistic bacteria as *E. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and others.

REFERENCES

1. Yushmanova O.A. Kompleksnoe ispol'zovanie i okhrana vodnykh resursov. M. : Agropromizdat, 1985. 112 p.
2. Markov B.A., Sukharev Yu.I., Apalikova I.Yu. Zadacha o kaustikakh stokhasticheskikh potokovykh klasterov oksigidratnykh sistem. Butlerovskie soobshcheniya. 2013. V. 34, No. 5. P. 16-21.
3. Ivashkov E.A. Infektsii i antimikrobnaya terapiya. M. : Meditsina, 2002. t. 4. 385 p.
4. Yuri I. Sucharev. Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications, 2007. 433 p.
5. Sukharev Yu.I., Markov B.A. Nelineynost' gelevykh oksigidratnykh sistem. Ekaterinburg : UrO RAN, 2005. 468 p.
6. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Lebedeva I.Yu., Sharfunov I.A. Shumovye, pochni periodicheskie kolebaniya v oksigidratakh d- i f-elementov. Butlerovskie soobshcheniya. 2009. V. 18, No. 8. P. 36-48.
7. Suzdalev I.P. Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. M. : KomKniga, 2006. 592 p.
8. Sucharev Y.I. Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
9. Samoylov V.O. Meditsinskaya biofizika. SPb. : SpetsLit, 2007. 559 p.