

формами COVID-19, что важно для проведения более качественного лечения болезни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Araf Y., Akter F., Tang Y.D., Fatemi R., Parvez M.S.A., Zheng C., Hossain M.G. Omicron variant of SARS-CoV-2: Genomics, transmissibility, and responses to current COVID-19 vaccines// J Med Virol. – 2022. – Т. 94. – №5. – С. 1825-1832.
2. Fernández-de-Las-Peñas C., Notarte K.I., Peligro P.J., Velasco J.V., Ocampo M.J., Henry B.M., Arendt-Nielsen L., Torres-Macho J., Plaza-Manzano G. Long-COVID Symptoms in Individuals Infected with Different SARS-CoV-2 Variants of Concern: A Systematic Review of the Literature // Viruses. – 2022. – Т. 14. – №12. – 2629.
3. Berry G.J., Zhen W., Smith E., Manji R., Silbert S., Lima A., Harington A., McKinley K., Kensinger B., Neff C., Lu D. Multicenter Evaluation of the BioFire Respiratory Panel 2.1 (RP2.1) for Detection of SARS-CoV-2 in Nasopharyngeal Swab Samples// J Clin Microbiol. – 2022. – Т. 60. – №5. – e0006622.

Ван Нана (Китай),

Годымчук Анна Юрьевна (Россия)

Томский политехнический университет, г.Томск

Научный руководитель: Годымчук Анна Юрьевна,
канд. техн. наук., доцент

ВЛИЯНИЕ pH НА КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ TiO₂ В РАСТВОРЕ АРГИНИНА

Введение

Изучение коллоидных свойств промышленных наночастиц в окружающей среде актуально, потому что физико-химические свойства всегда связаны с биологическим действием материалов [1]. Например, в зависимости от pH среды наночастицы могут подвергаться агрегации [2] и по-разному взаимодействовать с биомолекулами [3]. Поэтому данные о физико-химических свойствах необходимы для прогнозирования свойств и установления механизмов взаимодействия с клетками.

Известно, что на взаимодействие с нуклеиновыми кислотами, основными компонентами белков, влияют свойства самих наночастиц [2], кислотность [4] так и состав самих аминокислот [5]. Однако, в

силу разнообразия производимых наночастиц в литературе не хватает данных по влиянию рН на взаимодействие наночастиц с аминокислотами.

Целью работы являлось определение влияния рН на коллоидные свойства наночастиц в водном растворе аминокислоты.

Экспериментальная часть

В работе использовали наночастицы TiO_2 со средним размером частиц 20 нм, приобретенные у компании PlasmaChem (type P25, Германия, <https://shop.plasmachem.com/>). Наночастицы TiO_2 один из самых востребованных продуктов в наноиндустрии благодаря применению к косметологии [6] и катализу [7]. В качестве аминокислоты выбрали незаменимую низкомолекулярную α -аминокислоту – аргинин ($(\text{NH}-\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$, CAS 74-79-3, молярная масса – 174 г/моль).

Для проведения эксперимента раствор аргинина готовили на дистиллированной воде ($\text{pH}=6.5\pm 0.3$, дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия). Затем раствор титровали до рН 3, 7 и 11 при перемешивании на магнитной мешалке MS3000 (Biosan, Россия, 300 об/мин) 0,1 М растворами NaOH и HNO_3 . Значение рН контролировали с помощью рН-метра ST3100 (Ohaus, Россия).

Далее к навеске наночастиц, взвешенной на аналитических весах ALC-110d4 (Acculab, Россия, $\pm 0,0001$ г), добавляли раствор аргинина с заданным рН. Концентрация наночастиц в суспензии составляла 200 мг/л, а аргинина – 0,001 М. Затем суспензии наночастиц обрабатывали ультразвуком (УЗ ванна ODA-LQ40, ODA Сервис, Россия, 120 Вт, 40 кГц) в течение 10 мин. Аликвоту суспензии для анализа отбирали с верхней трети объема суспензии.

Коллоидные свойства изучали путем: 1) измерения скорости седиментации, 2) размеров агрегатов и 3) заряда частиц.

Для изучения седиментации наночастиц суспензией наполняли цилиндрическую стеклянную кювету (диаметр 12 мм) и измеряли коэффициент светопропускания (T , %) с помощью спектрофотометрии (PD-303, Arel, Япония, 440 нм) каждые 10 минут в течение 3 ч. Из полученного значения T , % определяли оптическое поглощение A (1) и остаточную концентрацию частиц в системе C/C_0 (2):

$$A = -\lg \frac{T}{100} \quad (1)$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (2)$$

где A – оптическое поглощение в момент времени t , A_0 – начальное оптическое поглощение, C – концентрация в момент времени t , уд.ед., C_0 – начальная концентрация ($C_0=1$, уд.ед).

Константу скорости седиментации (k_{sed} , мин^{-1}) оценивали из линейной регрессии (3):

$$\frac{C}{C_0} = 1 - k_{sed}t \quad (3)$$

где t – время седиментации, мин; C/C_0 – концентрация неосевших частиц в момент t ; $1 - C/C_0$ – степень осаждения частиц при $t=180$ мин.

Распределение частиц по размерам и заряд (ζ -потенциал) частиц измеряли с помощью лазерного дифрактометра Zetasizer Nano (Malvern, США, He-Ne-лазер, 4 мВт, 633 нм). Измерения проводили в углу обнаружения 173° , позиции в кювете автоматически определялись программным обеспечением. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную полистирольную кювету. Измерения проводили не менее трех раз при 25°C . Из данных распределения (q_i – доля частиц (%) с диаметром d_i) рассчитывали средний размер агрегатов d_{cp} :

$$d_{cp} = \sum d_i \frac{q_i}{100}. \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

Аргинин является основной аминокислотой, имеющей точку нулевого заряда (pH_i) при $pH = 10,76$, когда его растворимость минимальна. В водной среде при $pH = 4...9$ аргинин существует в виде равновесной смеси биполярного иона (цвиттер-иона $(H_3N^+-CH(R)-COO^-)$), который протонируется при $pH < pH_i$ и образует катионную форму $(H_3N^+-CH(R)-COOH)$, а гидроксيليруется при $pH > pH_i$ – и существует в виде аниона $(H_2N-CH(R)-COO^-)$. В кислой среде аргинин проявляет основной характер за счет NH_2^+ , а в щелочной среде – кислотный за счет COO^- . При $pH = 2.97$ аргинин диссоциирует по COO^- группе, а при $pH = 9.04$ по группе (NH_2^+) [8].

Установлено, что при увеличении pH агрегация усиливается, о чем свидетельствует сдвиг распределения частиц по размерам вправо (рис. 1) и увеличение среднего размера (рис. 2). Также видно, что при увеличении pH изменение ζ -потенциал описывается нисходящей функцией (рис. 2), что согласуется с ранее опубликованными результатами на наночастицах TiO_2 [4].

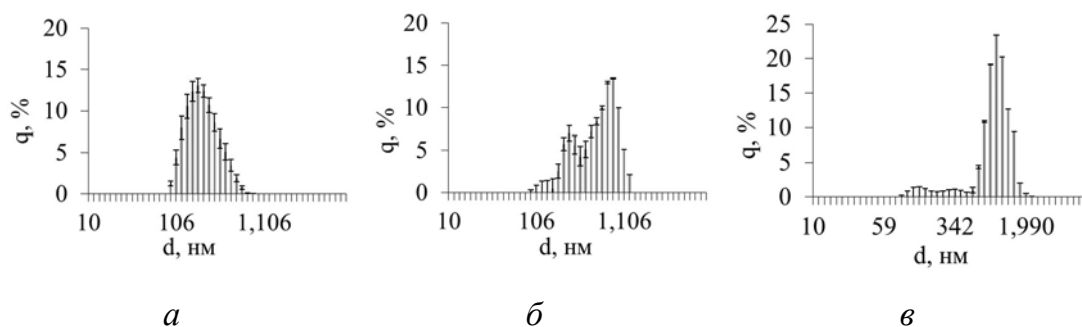


Рис. 1. Распределение наночастиц TiO_2 по размерам в растворе аргинина при $\text{pH}=3$ (а), 7 (б) и 11 (в).

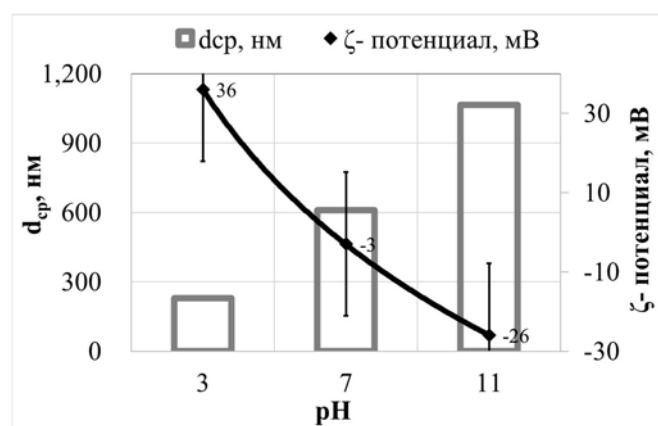


Рис. 2. Влияние pH на средний размер ($d_{\text{ср}}$, нм) и ζ -потенциал (мВ) наночастиц TiO_2 в растворе аргинина.

Значительное увеличение заряда при $\text{pH}=11$ (до -26мВ) по сравнению с -3мВ в нейтральной среде должно было привести к электростатическому отталкиванию частиц и дезагрегации. Однако, мы наблюдаем другую картину. На поверхности анатаза присутствуем избыток O-атомов, поэтому для адсорбции наиболее характерно связывание с COO^- группой, что эффективно протекает при $\text{pH} < 7$. Однако, в щелочной среде могут играть роль стерические факторы: вероятно, длинные боковые цепочки аргинина, содержащие положительно-заряженные NH_2^+ группы экранируют поверхность частиц и тем самым препятствуют взаимодействию COO^- с TiO_2 [9].

Осаждение наночастиц описывается уравнением линейной регрессии, при этом максимально при $\text{pH} = 7$ при $R^2 = 0.9237$ по сравнению с $\text{pH} = 3$ (0.7315) и $\text{pH} = 11$ (0.7749) (рис.3а).

Полученные результаты седиментационного исследования не в полной мере согласуются с дисперсионным анализом. При $\text{pH} = 3$ осаждение частиц едва заметно (степень осаждения не более $5,5\%$,

рис. 3а), а при увеличении до $\text{pH} = 7$ осаждение ускоряется (осаждается 68,4% частиц, рис. 3б). Однако, при $\text{pH} \geq 7$ параметры осаждения сильно не меняются.

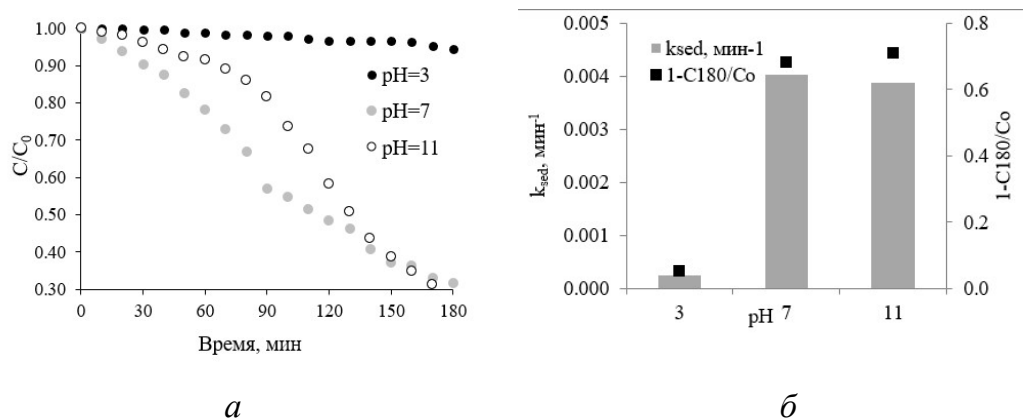


Рис. 3. Седиментационные кривые (а) и влияние pH на скорость осаждения (k_{sed} , мин^{-1}) и степень осаждения ($1-C_{res}/C_0$, уд.ед.) (б) наночастиц TiO_2 в растворе аргинина.

Сравнительный анализ показал, что в кислой среде ($\text{pH} = 3 \dots 7$) размер увеличивается в 2 раза, а скорость осаждения – в 10 раз. В тоже время в щелочной среде ($\text{pH} = 7 \dots 9$) не смотря на 2-кратное увеличение размера частиц (рис.2), скорость изменилась лишь в менее 1 раз (рис. 3б).

Заключение

На примере наночастиц TiO_2 со средним размером ~ 20 нм продемонстрировано влияние pH на размер, заряд и осаждение наночастиц в растворе аргинина. Показано, что с увеличением pH агрегация усиливается (увеличивается размер), но скорость и степень осаждения зависят от размера только при $\text{pH} \leq 7$.

Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075 15-2021-710

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Therezien M., Thill A., Wiesner M.R. Importance of heterogeneous aggregation for nanoparticles fate in natural and engineered systems // Science of The Total Environment. – 2014. – Vol. 485-486. – P. 309-318.

2. Godymchuka A., Papina I., Karepina E., Kuznetsov D. Behavior of ZnO nanoparticles in glycine solution: pH and size effect on aggregation and adsorption // *Colloid and Interface Science Communications*. – 2020. – Vol.39. – P. 100318.
3. Sowmiya M., Senthilkumar K. Adsorption of proline, hydroxyproline and glycine on anatase (001) surface: a first-principle study // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2016. – Vol. 135. – P. 12.
4. Ustunol I.B., Gonzalez-Pech N.I., Grassian V.H. pH-dependent adsorption of α -amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO₂ nanoparticle surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 554. – P. 362-375.
5. Liu S., Meng X., Perez-Aguilar J.M., Zhou R. An insilico study of TiO₂ nanoparticles interaction with twenty standard amino acids in aqueous solution // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 37761.
6. Faure B., Salazar-Alvarez G., Ahniyaz A., Villalueng I., Berriozabal G., De Miguel Y.R., Bergstrom L. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2013. – Vol.14. – P.1-23.
7. Chowdhury I.H., Ghosh S., Naskar M.K. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO₂ and Ag-TiO₂ nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – P. 2488-2496.
8. Стручкова И.В., Брилкина А.А. Аминокислоты. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016. – 32 с.
9. Roddick-Lanzilotta A.D., McQuillan A.J. An in situ infrared spectroscopic investigation of lysine peptide and polylysine adsorption to TiO₂ from aqueous solutions // *Journal of Colloids and Interface Science*. – 1999. – Vol. 217 (1). – P. 194-202.