Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов

Г. И. Хазанов¹, М. А. Апарушкина^{1,*}

¹Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия

Аннотация

Целью работы является изучение влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность окрашенного текстильного материала. В статье, исходя из известных свойств ферментов, фенольных соединений, красителей и текстильного материала, изучались свойства окрашенного текстильного материала. В работе рассмотрены различные способы защиты текстильных материалов, а также вопросы влияния особенностей строения и химических свойств фенольных соединений на защитные свойства живых организмов к воздействию микроорганизмов. Показано, что их защитные свойства обусловлены способностью фенольных соединений ингибировать активность протеолитических ферментов микроорганизмов. Показана роль ферментной системы в разрушении белкового субстрата и особенности строения активных центров ферментов микроорганизмов. Рассмотрены вопросы появления устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного текстильного материала. Грибостойкость текстильного материала определялась по стандартной методике. Крашение хромовыми красителями осуществлялось без хромирования. Выбор препаратов, для антимикробной отделки текстильных материалов, проводился исходя из их способности образовывать стабильные хелатные циклы с металлами — активаторами ферментов микроорганизмов. Сделано предположение, что причиной устойчивости к плесневению является наличие на внешней поверхности изделия барьера из групп, способных ингибировать активность ферментов. Что может являться одним из критериев выбора антимикробных препаратов. Полученные данные объясняются особенностями геометрического строения применяемых соединений и их расположением на текстильном материале.

Ключевые слова

Плесневые грибы, ферменты, хелатный цикл, прессовые сукна.

Авторы выражают благодарность Заслуженному деятелю науки и техники РСФСР, д-р техн. наук, профессору Михаилу Владимировичу Корчагину, одному из самых известных специалистов в области химической технологии волокнистых материалов, который поставил задачи работы в направлении, рассматриваемом в статье.

Введение. При эксплуатации текстильные материалы разрушаются под действием микроорганизмов. Поэтому они

подвергаются антимикробной отделке, обеспечивающей готовым изделиям необходимую устойчивость к биоразрушению.

Для защиты живых организмов и материалов, созданных человеком, используются разнообразные способы защиты от вредителей и других неблагоприятных факторов. Можно выделить активный, пассивный и контактный способы защиты материалов и организмов [1].

При активном способе защиты материал постоянно выделяет биоцид, препятствующий развитию вредителей. Активная защита не долговечна, вследствие отщепления биоцида, и вызывает загрязнение окружающей среды. Часто для активной защиты применяются вещества 1–2 класса опасности.

Пассивная защита делает изделие не съедобным для микроорганизмов, но не защищает материал от биообрастания. Так сукна для прессовой части бумагоделательных машин выходят из строя в результате забивания пор текстильного материала слизью, которая выделяется микроорганизмами, развивающимися за счет компонентов бумажной массы [2–3].

Контактная защита обеспечивает защиту организмов и материалов от биоразрушения и биообрастания за счет образования на внешней поверхности субстрата защитного барьера. Она связана с избирательным взаимодействием с функциональными группами ферментов микроорганизмов, что приводит к ингибированию их активности. При контактной защите отсутствует отщепление биоцида от текстильного материала и загрязнение окружающей среды. При этом способе защиты используются различные фенольные соединения, относящиеся к веществам 3 класса опасности.

Однако не все препараты, содержащие в своем составе группы, способные ингибировать активность ферментов микроорганизмов, способны предавать окрашенным текстильным материалам биостойкость [4]. Данный момент может быть связан с

особенностью строения препаратов и красителей, что и предполагается изучить в представленной работе.

Материалы и методы исследования. В настоящее время для защиты текстильных материалов от биоразрушения применяют соединения, полученные на основе: гексахлорофена, салициловой кислоты, салициланилида, гидрохинона, являющимися производными фенола [5,6].

Наиболее широким спектром биологической активности обладают фенольные соединения с орто-, пара и рядовым расположением гидроксильных групп. Расположение гидроксильных групп делает эти вещества способными к обратимым окислительно-восстановительным реакциям, протекающим по одноэлектронному механизму с образованием хинонов и промежуточных продуктов семихиноновых (феноксильных, ароксильных) радикалов и ион радикалов [7]. Фенольные соединения обладают высокими окислительно-восстановительными потенциалами; способны отнимать атом водорода от аминокислот, пептидов и даже белков; блокируют сульфогидрильные и аминокгруппы ферментов, что ведет к ингибированию их активности. Антимикробными свойствами могут обладать не сами фенольные соединения, а соответствующие им хиноны, которые энергично взаимодействуют с ферментами [7].

где

$\text{R}'\text{SH}$; $\text{R}'\text{NH}_2$ – белок.

Фенолы с орто-, пара и рядовым расположением гидроксильных групп

способны гасить свободнорадикальные процессы; связывать ионы металлов, образовывать устойчивые комплексы с белками. Наличие системы сопряженных углерод-углеродных, углерод-кислородных связей облегчает делокализацию π -электронов; делает фенольные соединения энергичными донорами электронов, что создает возможность их участия в биохимических реакциях [6]. Участие в окислительно-восстановительных реакциях, способность гасить цепные свободнорадикальные процессы, образовывать комплексы с металлами и ингибировать действие ферментов микроорганизмов (в частности медь, марганец, железо, кобальт, цинк содержащих ферментов), прямо вытекает из особенностей строения их молекул [6]. Например, механизм действия близких по строению к фенолам производных 8-оксихинолина полностью не изучен, однако имеются данные, что соединения на его основе способны образовывать хелатные циклы с металлами — активаторами микробных ферментов, тем самым ингибируя их активность [8-9].

В реальных условиях шерсть подвергается воздействию сразу нескольких видов микроорганизмов, причем каждый вид имеет свой собственный набор протеолитических ферментов [10].

Следует отметить, что хотя все пептидазы катализируют разрыв пептидных связей, но ни одна из них не способна гидролизовать все пептиды. Как правило, один фермент может осуществлять только одну реакцию, катализируя только одну какую-либо стадию в цепи обменных реакций. Поэтому любой обменный процесс требует для своего осуществления наличия координированной системы, состоящей из нескольких ферментов, специфичность которых обеспечивает непрерывную цепь превращений, так, что продукт, образованный под действием одного фермента,

оказывается субстратом для другого фермента, присутствующего в системе.

Важно, чтобы цепь реакций была полной и непрерывной. Если один из ферментов отсутствует или если он, например, отравлен, то процесс будет блокирован на данном этапе и вся система выйдет из строя [9].

Микроорганизмы выделяют в значительных количествах нейтральные протеиназы с максимумом активности pH около 7, большинство из которых являются металлоферментами, ингибирующимися соединениями способными связывать ионы металлов [11].

Текстильной промышленностью для крашения волокнистых материалов применяется ряд красителей: производных парадигидрокси-нафталина, 8-оксихинолина, о,о/-дигидроксиазосоединений, о,о/-аминогидроксиазосоединений, о,о/-гидрокси-карбоксиазосоединений, упрочняющихся на волокне солями металлов, главным образом хрома, за счет образования хелатных циклов [1,7,8].

Результаты и обсуждение. Была изучена возможность применения подобного типа красителей для защиты текстильных материалов от действия микроорганизмов, в частности от плесневых грибов. Объектом исследования являлись пресовые технические сукна марки ИКП-13 сырьевого состава: шерсть — 37 %, лавсан — 31 %, капрон — 32 %. В нашем случае крашение хромовыми красителями осуществлялось без хромирования. Исследование устойчивости сукна к действию нанесенной на него суспензии плесневых грибов проводилось по ГОСТ 9.802-84. Данные исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Устойчивость окрашенного сукна к действию суспензии плесневых грибов

№ п.п.	Название и строение красителя	Концентрация красителя, %	Устойчивость к плесневению в баллах
1	<p>Хромовый сине-черный</p>	1,5	1
		1,0	2
2	<p>Кислотный желтый К</p>	1,5	0
		1,0	0
		0,5	1
3	<p>Однохромовый синий 3</p>	1,5	1
		1,0	2
4	<p>Хромовый коричневый К</p>	1,5	0
		1,0	1
		0,5	2
5	<p>Хромовый темно-зеленый С</p>	1,5	0
		1,0	1
		0,5	2

№ п.п.	Название и строение красителя	Концентрация красителя, %	Устойчивость к плесневению в баллах
6		1,5	0
		1,0	1
		0,5	2
		Хромовый бордо С	
7		1,5	0
		1,0	0
		0,5	2
		Хромовый прочно-оранжевый Г	
8		3,0	4
		1,5	4
		Бриллиантовый желтый	

Из таблицы видно, что устойчивость к действию плесневых грибов проявляется у окрашенного сукна при наличии в ароматическом ядре применяемых веществ 1–3 гидроксильной группы в орто-положении к азогруппе и возможности возникновения хелатных циклов.

Можно предположить, что антимикробная активность усиливается при введении в бензольное ядро исследуемых красителей 4–5 в орто-положении к гидроксильной группе нитрогруппы, что объясняется возможностью образования комплекса с металлами в результате его взаимодействия с гидроксильной и азогруппами (как при рассмотрении веществ 1–3), а также возникновением хелатного цикла с гидроксильной и нитрогруппами [1, 7, 8]. Как видно из таблицы 1, устойчивость к действию плесневых грибов проявляется у

сукна, обработанного соединением 6, способным связывать ионы металлов за счет карбоксильной и азогрупп, и красителем 7, в котором образующие комплекс группы находятся в паразоложении. Таким образом, на основании приведенных данных можно предположить, что появление устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного сукна связано с образованием хелатных циклов с металлами-активаторами ферментов.

При отсутствии в бензольном ядре исследованного соединения 8 в орто-положении к гидроксильной группе групп, придающих ему хелатные свойства, у обработанного им текстильного материала фунгицидной активности не наблюдается, даже при значительно больших концентрациях препарата по сравнению с другими исследованными веществами.

Отсутствие биологической активности у текстильного материала, обработанного веществом 8, и ее появление при использовании препаратов 1–7 указывают на необходимость наличия в ароматическом ядре применяемых соединений в орто- и пара-положениях групп, способных связывать ионы металлов и образующих активный центр. Данное положение может служить одним из критериев выбора антимикробных препаратов.

Если причина появления устойчивости окрашенного шерстяного материала к

действию плесневых грибов связана с образованием комплексов красителя с металлами-активаторами микробных ферментов, то после хромирования она не должна проявляться в результате блокирования активных центров.

Для обработки технических сукон применялись некоторые хромовые красители, производные салициловой кислоты, причем крашение осуществлялось как без хромирования, так и с последующим хромированием. Полученные при исследовании данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Устойчивость окрашенного сукна хромовыми красителями к действию плесневых грибов

№ п.п.	Название и строение красителя	Концентрация красителя, в %	Устойчивость к плесневению по ГОСТ 9.802-84	
			без хромирования	с хромированием
9	Хромовый желтый К	1,5	0	-
		1,0	0	-
		0,5	0	3
		0,3	2	-
10	Хромовый оранжевый	1,5	0	-
		1,0	0	-
		0,5	1	4
		0,3	2	-
11	Хромовый ярко-красный	1,5	0	-
		1,0	0	-
		0,5	2	4
12	Хромовый ярко-красный 2С	1,5	0	-
		1,0	0	-
		0,5	2	4

Из таблицы 2 видно, что устойчивость к действию плесневых грибов проявилась только у окрашенного сукна красителями 9–12, применяемыми без хромирования, содержащими в орто-положении к гидроксильной группе карбоксильную группу, способными образовывать хелатные циклы.

При рассмотрении ряда соединений 9–12 наблюдается тенденция, заключающаяся в увеличении концентрации препаратов, необходимых для придания текстильным материалам устойчивости к действию микроорганизмов, по мере возрастания их молекулярной массы. Приведенные данные подтверждают, что появление антимикробной активности у текстильного материала связано с образованием хелатных циклов с металлами-активаторами ферментов.

Однако, не все препараты, содержащие в своем составе хелатообразующие группы, способны придавать сукну устойчивость к действию плесневых грибов. Были изучены некоторые кислотные красители, фиксирующиеся на волокне за счет активного центра или сульфогруппы, расположенной в непосредственной близости от него.

Результаты исследований, представленные в таблице 3, показывают, что после крашения шерстяного материала красителями 13, 14, фиксирующимися на волокне за счет карбоксильной группы, входящей в состав активного центра, устойчивость к плесневению не наблюдается. Вероятно, в результате образования солевой связи между препаратом и волокном,

хелатообразующие группы оказываются заблокированными.

Антимикробная активность не проявляется у окрашенного сукна красителями 15–17, в которых сульфогруппы находятся в непосредственной близости от групп, образующих активный центр, расположенных в орто-положении 15, пери-положении 16 или в орто- и пери-положениях 17. Можно предположить, что при использовании соединений 15–17 в результате их фиксации на волокне хелатообразующие группы так же оказываются заблокированными.

Результаты исследований, приведенные в таблице 3, показывают, что для придания шерстяным материалам устойчивости к действию микроорганизмов необходимо использовать препараты, содержащие активные центры, достаточно далеко удаленные от групп, за счет которых происходит присоединение красителя к сукну.

Полученные данные объясняются особенностями геометрического строения применяемых соединений и их расположения на текстильном материале. Вероятно, причиной появления устойчивости у окрашенных технических сукон к действию плесневых грибов является наличие на внешней поверхности изделия барьера из групп, способных ингибировать активность ферментов. Образование барьера из активных центров связано с определенной ориентацией молекул красителя на волокне. Текстильный материал с нарушенной ориентацией красителя (см. таблицу 3) антимикробной активностью не обладает.

Таблица 3 — Устойчивость окрашенного сукна кислотными красителями к действию плесневых грибов

№ п.п.	Наименование и строение красителей	Концен- трация красителей в %	Устойчивость к плесневению по ГОСТ 9.802-84 в бал- лах
13	<p>Протравной желтый</p>	1,5 3,0	4 4
14	<p>Однохромовый оранжевый 4К</p>	1,5 3,0	4 4
15	<p>Кислотный бордо</p>	1,5 1,0	4 4
16	<p>Кислотный синий 2К</p>	1,5 1,0	4 4
17	<p>Кислотный сине-черный</p>	1,5 1,0	4 4

Заклучение

Показано, что появление устойчивости к действию плесневых грибов у окрашенного текстильного материала может быть связано с образованием на внешней поверхности волокон барьера из активных центров, способных связывать ионы металлов-активаторов ферментов микроорганизмов.

Активные центры образуются из групп, находящихся в орто- и пара-положениях, способных образовывать хелатные циклы. Данное положение может служить одним из критериев выбора антимикробных препаратов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Хазанов Г. И. Способы защиты текстильных материалов. Экология и промышленность России. 2002. №6. С. 12—14.
- [2]. Овсянникова Е. А., Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Канарский А. В. Микроорганизмы в производстве бумаги и картона. Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 9. С. 205—209.
- [3]. Хазанов Г. И. Зависимость антимикробной активности текстильных материалов от характера распределения препаратов на волокне. Текстильная промышленность. 2000. №1. С. 29—30.
- [4]. Хазанов Г. И., Апарушкина М. А. Новые красители с антимикробными свойствами. Химические волокна. 2019. №6. С. 17—18.
- [5]. Меньщикова Е. Б., Ланкин В. З., Кондалинцева Н. В. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. Строение, свойства, механизм действия. Lambert AP, 2012, 488 с.
- [6]. Зенков Н. К., Кондалинцева Н. В., Ланкин В. З., Меньщикова Е. Б., Просенко А. С. Фенольные биоантиоксиданты. Новосибирск: СО РАМН, 2003. 328 с.
- [7]. Вольнец А. П. Фенольные соединения в жизнедеятельности растений. Минск: Белорусская наука, 2013. 283 с.
- [8]. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. — М.: Иностранная литература, 2007. 730 с.
- [9]. Montes V. A., Pohl R., Anzenbocher P. Jr. Effective Manipulation of the Electronic Effects and its influence on the Emission of 5-Substituted Tris (8-quinolilate) Aluminum (111) Complexs. Chemistry – A European Journal: Journal, 2006, Vol. 12, № 17, P. 4523–4535.
DOI: 10.1002/chem.200501403
- [10]. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Софьина С. Ю., Стоянов О. В. Биостойкость натуральных и синтетических текстильных волокон. Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 7. С. 292—304.
- [11]. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Шевцова С. А., Темникова Н. Е. Способы защиты материалов от биоповреждений. Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 8. С. 167—173.

Хазанов Григорий Игоревич — канд. техн. наук, доцент, кафедра Энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Апарушкина Маргарита Алексеевна — канд. техн. наук, доцент, кафедра энергоресурсоэффективных технологий, промышленной экологии и безопасности, Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) (Российская Федерация, 119071, Москва, Малая Калужская ул., д. 1).

Study of the effect of the structure of dyes on the antimicrobial activity of textile materials

G. I. Khazanov¹, M. A. Aparushkina^{1,*}

¹*The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia*

Abstract

The purpose of the work is to study the influence of the features of the structure of dyes on the antimicrobial activity of colored textile material. Based on the known properties of enzymes, phenolic compounds, dyes and textile material, the article described the properties of colored textile material. The paper considers three-component methods of protection of textile materials, as well as issues of influence of peculiarities of structure and chemical properties of phenolic compounds on protective properties of living organisms to action of microorganisms. It has been shown that their protective properties are due to the ability of phenolic compounds to inhibit the activity of proteolytic enzymes of microorganisms. The role of enzyme system in destruction of protein substrate and peculiarities of structure of active centers of enzymes of microorganisms is shown. The issues of appearance of resistance to action of mold mushrooms in painted textile material are considered. The mushroom resistance of textile material was determined according to the standard method. Dyeing with chromium dyes was carried out without chromium plating. The choice of preparations for antimicrobial finishing of textile materials was made based on their ability to form stable chelating cycles with metals — activators of microorganism enzymes. It has been suggested that the reason for mold resistance is the presence of a barrier on the outer surface of the product from groups capable of inhibiting the activity of enzymes. Which can be one of the criteria for choosing antimicrobial drugs. The obtained data are explained by peculiarities of geometrical structure of used compounds and their arrangement on textile material.

Keywords

Molds, enzymes, chelate cycle, press cloths

REFERENCES

- [1]. Khazanov G. I. Sposoby zashchity tekstil'nykh materialov [Methods of protection of textile materials] // *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2002, no 6, pp. 12–14. (In Russ.)
- [2]. Ovsiannikova E.A., Dul'kin D.A., Spiridonov V.A., Kanarskii A.V.. Mikroorganizmy v proizvodstve bumagi i kartona [Microorganisms in the production of paper and cardboard] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2014, no 9, pp. 205–209. (In Russ.)
- [3]. Khazanov G.I. Zavisimost' antimikrobnogo aktivnosti tekstil'nykh materialov ot kharaktera raspredeleniya preparatov na volokne [Dependence of antimicrobial activity of textile materials on the nature of the distribution of drugs on the fiber] //

**Corresponding author*

Email address: aparushkina-ma@rguk.ru

Tekstil'naia promyshlennost' [Textile industry], 2000, no 1, pp. 29–30. (In Russ.)

[4]. Khazanov G.I., Aparushkina M.A. Novye krasiteli s antimikrobnymi svoistvami [New beauties with antimicrobial properties] // Khimicheskie volokna [Chemical fibers], 2019, no 6, pp. 17–18. (In Russ.)

[5]. Men'shchikova E.B., Lankin V.Z., Kondalintseva N.V. Fenol'nye antioksidanty v biologii i meditsine. Stroenie, svoistva, mekhanizm deistviia [Phenolic antioxidants in biology and medicine. Structure, properties, mechanism of action]. Lambert AP Publ., 2012. 488 p. (In Russ.)

[6]. Zenkov N.K., Kondalintseva N.V., Lankin V.Z., Men'shchikova E.B., Prosenko A.S. Fenol'nye bio-antioksidanty [Phenolic bioantioxidants]. Novosibirsk: SO RAMN Publ., 2003. 328 p. (In Russ.)

[7]. Volynets A.P. Fenol'nye soedineniia v zhiznedeiatel'nosti rastenii [Phenolic compounds in plant life]. Minsk: Belorusskaia nauka Publ., 2013. 283 p. (In Russ.)

[8]. Dikson M., Ueb E. Fermenty [Enzymes]. Moscow: Inostrannaia literature Publ., 2007. 730 p. (In Russ.)

[9]. Montes V.A., Pohl R., Anzenbocher P.Jr. Effective Manipulation of the Electronic Effects and its influence on the Emission of 5-Substituted Tris (8-quinolilate) Aluminum (111) Complexs // Chemistry – A European Journal: Journal, 2006, Vol. 12, no 17, pp. 4523–4535.

DOI: 10.1002/chem.200501403

[10]. Pekhtasheva E. L., Neverov A. N., Zaiakov G. E., Sof'ina S. Iu., Stoianov O. V. Biostoikost' natu-ral'nykh i sinteticheskikh tekstil'nykh volokon [Biostability of natural and synthetic textile fibers] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no 7, pp. 292–304. (In Russ.)

[11]. Pekhtasheva E.L., Neverov A.N., Zaiakov G.E., Shevtsova S.A., Temnikova N.E. Sposoby zashchity materialov ot biopovrezhdenii [Methods of protecting materials from bio-damage] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no 8, pp. 167–173. (In Russ.)

Khazanov G. I. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Sadovnicheskaya ul. 33, str. 1, Moscow, 115035 Russian Federation).

Aparushkina M. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Energy and Resource Efficient Technologies, Industrial Ecology and Safety, The Kosygin State University of Russia (Sadovnicheskaya ul. 33, str. 1, Moscow, 115035 Russian Federation).

Пробьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Исследование влияния особенностей строения красителей на антимикробную активность текстильных материалов / Г. И. Хазанов, М. А. Апарушкина // Промышленные процессы и технологии. 2021. № 2. С. 44 – 54.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54

Please cite this article as:

Khazanov G. I., Aparushkina M. A. Study of the effect of the structure of dyes on the antimicrobial activity of textile materials. Industrial processes and Technologies, 2021, no. 2, pp. 44 – 54.

DOI: 10.37816/2713-0789-2021-1-2-44-54