

УДК 666.266.6.01

О.В. САВВОВА, Л.Л. БРАГИНА, Е.В. БАБИЧ

БИОЦИДНЫЕ СТЕКЛОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ ПАНЕЛЕЙ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Установлено, что наиболее информативным и универсальным методом определения биоцидных свойств стеклопокрытий является количественный метод. Показано, что биоцидность стеклокомпозиционных покрытий на основе стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ определяется наличием в них фосфатов кальция и зависит от типа бактерицидного наполнителя.

Введение

Обеспечение надежной долгосрочной антибактериальной защиты объектов жизнедеятельности человека в связи со сложившейся экологической ситуацией во всем мире является важной проблемой. Ее актуальность определяется необходимостью повышения качества жизни, возрастанием эпидемий различной этиологии, в частности SARS и разновидностей куриного и свиного гриппа, которые уносят каждый год тысячи человеческих жизней, а также недостаточной эффективностью известных решений по борьбе с размножением болезнетворных бактерий.

На сегодняшний день большое внимание уделяется созданию и использованию в различных

отраслях промышленности и в быту биоцидных, то есть антибактериальных и фунгицидных материалов на основе пластмасс, специальных стекол, композиционных, металлических, полимерных, стеклокерамических и стеклоэмалевых покрытий. Эффективность и перспективность использования именно стеклоэмалевых покрытий как антибактериальных обусловлена их существенными преимуществами по сравнению с другими материалами в отношении стойкости к действию одного из наиболее распространенных условно-патогенных микроорганизмов *Escherichia coli* [1].

Как известно [2], стеклоэмалевые покрытия получили повсеместное применение для защиты металлических изделий различного назначения

благодаря сочетанию функциональных и гигиенических свойств: химической стойкости, механической прочности, термостойкости, стойкости к биокоррозии и эстетико-декоративных характеристик.

Интенсивное развитие архитектурно-строительной индустрии требует разработки и внедрения конкурентоспособных универсальных защитно-декоративных покрытий для стальных панелей медицинского, фармацевтического, санитарно-технического назначения. Среди них особое место занимают стеклоэмали с антибактериальными функциями. Несмотря на актуальность получения и использования подобных покрытий и наличие развитой эмалировочной отрасли, в странах СНГ не проводятся широкомасштабные исследования в данном направлении.

Создание биоцидных стеклопокрытий, помимо синтеза собственно составов, требует разработки методологического подхода к установлению их антибактериальных и фунгицидных функций и адаптации применительно к стеклоэмалиям существующих стандартов на эти свойства для других материалов. Поэтому целью настоящей работы, связанной с созданием биоцидных стеклоэмалевых покрытий, явилась разработка методологического подхода и синтез указанных покрытий, стойких по отношению к условно-патогенным бактериям *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и микроскопическим грибам *Aspergillus niger*, *Candida albicans*.

Разработка методологического подхода

На сегодняшний день широко известны различные материалы с биоцидными свойствами и стандарты по определению этих свойств (табл. 1).

Методологический подход, использованный при синтезе биоцидных стеклопокрытий, предусматривал разработку комплексной оценки физико-химических свойств, эксплуатационных характеристик и структуры стеклоэмалей с применением стандартных методов [8], а также антибактериальных и фунгицидных показателей и грибовстойкости полученных покрытий.

На основании известных методов определения биоцидных свойств и грибовстойкости для стеклоэмалевых покрытий были выбраны следующие методы с использованием плотных, жидких и газообразных сред:

1-й метод — диффузионный (качественный), который основан на исследовании образования зоны задержки роста тест-микроба вокруг тест-образца с использованием плотных агаризированных питательных сред. Подавление роста на участке контакта образца с питательной средой агара зависит от степени диффузии антимикробных агентов в слой питательного агара. Данная методика применима только для мигрирующих соединений [7,9];

2-й метод — количественный, который основан на учёте уровня роста биотестовых микроорганизмов, инокулированных в жидкие питательные среды, при наличии тест-образцов и без них [4];

3-й метод — аэрозольного заражения в оптимальных условиях развития микробов, имитирующий естественное инфицирование тест-образцов в воздушной среде суспензией спор или вегетативных клеток тест-культур с последующим учётом их роста [5,10];

3*-й метод — аэрозольного заражения без дополнительного источника питания, в так называемой «голодной» среде [5,10].

Стандартизацию инокулята проводили прямым счётом в камере Горяева либо турбидиметрическим методом на фотоэлектрическом колориметре КФК-2 по оптической плотности [11]. Для определения концентрации спор грибов использовали светофильтр $\lambda=400$ нм и кювет $l=(50,0\pm 0,5)$ мм. Оптическая плотность 0,22–0,44 (нм) соответствовала 1–2 млн/см³.

Турбидиметрический метод анализа роста грибов в жидких средах основан на измерении интенсивности света, проходящего через анализируемую суспензию, на фотоэлектрическом колориметре (КФК-2).

Принципы синтеза биоцидных стеклопокрытий

В основу получения антибактериальных стеклоэмалевых покрытий положена идея объединения полифункциональности стеклоэмалевых покрытий с бактерицидным действием катионов тяжелых металлов [3]. Обеспечение фунгицидного действия стеклопокрытий осуществляется посредством использования противогрибковых олигодинамических компонентов в их структуре, грибовстойкость же отражает стойкость покрытий к биокоррозии.

Принцип обеспечения биоцидных свойств

Таблица 1

Современная нормативная база для определения биоцидных свойств различных видов материалов

Вид материала	Стандарты на определение биоцидных свойств		
	антимикробное действие	противогрибковая эффективность	активность против водорослей
Ткань	SN 195920, AATCC 147, JIS L 1902, ASTM E 21-49[4]	SAN BIO12/94, AATCC 30, ASTM G 21-96, EN ISO 11721-1[4]	SAN BIO 33/99[4]
Лакокрасочные покрытия, древесина	ГОСТ 9.050-75	ГОСТ 9.050-75, ГОСТ 9.048-89 [5]	
Строительные материалы	ГОСТ 9.053-75 [6], МУ 2.1.674-97[7]	ГОСТ 9.048-89, ГОСТ 9.053-75, МУ 2.1.674-97	

стеклоэмалевых покрытий базируется на том, что тяжелые металлы, в силу своих химических особенностей, проявляют воздействие на макро- и микроорганизмы и относятся к группе антимикробных препаратов денатурирующего действия, обладающих высоким сродством к сере. Молекулы данных ядовитых веществ воздействуют на строго определенные биохимические структуры, соответствующие им по строению. Поэтому тяжелые металлы, относящиеся к олигодинамическим компонентам, сначала блокируют активный центр биохимической структуры фермента, затем связывают группы $-SH$, в связи с этим ферменты утрачивают свою силу. В качестве носителей бактерицидных свойств могут быть использованы Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Au^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} и др.

С целью получения биоцидных стеклопокрытий в качестве олигодинамических компонентов нами были выбраны катионы Zn^{2+} и Ti^{4+} , проявляющие токсическое действие по отношению к патогенным организмам в концентрациях не превышающих допустимых количеств миграции (ДМК) для человека, и для сравнения Ag^+ , как известный бактерицидный агент. Бактерицидные катионы были введены в виде предварительно синтезированных нано- и микропорошков в стеклоэмаль при помоле фритты или в готовый шликер.

Для синтеза стекломатрицы была выбрана система $Na_2O-CaO-TiO_2-P_2O_5-SiO_2$. Структура данной стекломатрицы обеспечивает запрограммированную ориентацию катионов биоцидных металлов и их равномерное размещение в поверхностном слое покрытия. Основным фактором, который определяет запрограммированную ориентацию катионов, является наличие фосфатов кальция в составе стекол и покрытий на их основе. При термообработке стеклопокрытий на основе указанной системы в условиях направленной объемной кристаллизации должны образовываться тонкодисперсные кристаллы гидроксиапатита (ГАП), структура которых будет служить переносчиком катионов Zn^{2+} [10]. Эти катионы цинка адсорбируются поверхностью кристаллов ГАП и частично изоморфно замещают Ca^{2+} в структуре ГАП.

Результаты и их обсуждение

Получение стеклокомпозиционных покрытий

В качестве антибактериального микропорошка был выбран ортофосфат цинка, который был синтезирован методом химического осаждения [12], с размером частиц порядка 100 нм. Фракционный состав $Zn_3(PO_4)_2$ был установлен на приборе Zeta Sizer — Nano 2000. В качестве биоцидного компонента был синтезирован титанат цинка, как соединение, в котором сочетаются биоцидные свойства каждого из катионов Zn^{2+} и Ti^{4+} , усиливающиеся при их взаимном воздействии. Zn_2TiO_4 получали методом спекания порошков ZnO и TiO_2 . Размер частиц этого микропорошка составлял 160

мкм. Для введения Ag^+ использовали раствор $AgNO_3$.

С целью получения стеклопокрытий в исходной системе была выбрана область стеклообразования, ограниченная следующим содержанием оксидов, мол. %: SiO_2 40–50; B_2O_3 5–10; K_2O 1,5–2,5; Na_2O 10–15; Li_2O 2–2,5; Al_2O_3 2–2,5; TiO_2 2,5–5; ZrO_2 1,5–2,5; P_2O_5 3–7; CaO 5–10 и синтезировано 12 составов модельных стекол, отличающихся содержанием CaO и P_2O_5 и их соотношением [12]. Структура и фазовый состав стекол после варки при температуре $1300^\circ C$ и покрытий после термообработки в условиях их обжига на стальной подложке при температуре $820^\circ C$ в течение 3–5 мин были определены с помощью инфракрасной спектроскопии, дифференциально-термического и рентгенофазового методов анализа. Эти результаты свидетельствуют о преимущественном содержании гидроксиапатита как основной кристаллической фазы [13].

По комплексной оценке физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик стеклопокрытие КФ-11 на основе одноименного исследуемого стекла отвечало требованиям к покрытиям для защиты стальных панелей специального назначения и обладало: химической стойкостью — класс А, блеском — 55%, ТКЛР — $120 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

На основе стекла КФ-11 и биоцидных порошков Zn_2TiO_4 , $Zn_3(PO_4)_2$ и $AgNO_3$ были получены стеклокомпозиционные покрытия с маркировкой соответственно КФ-11-1, КФ-11-2 [14] и КФ-11-3.

Ортофосфат и титанат цинка были добавлены при мокром помоле к стеклу КФ-11 в количестве 1–5 мас.ч. и $AgNO_3$ в количестве 0,1 мас.ч. на 100 мас.ч. стекла. Шликер наносили на образцы малоуглеродистой стали толщиной 0,7 мм с последующей сушкой и обжигом покрытий при температуре $820^\circ C$.

Исследование биоцидных свойств стеклокомпозиционных покрытий

Изучение ингибирующих свойств исследуемых стеклокомпозиционных покрытий и, для сравнения покрытия КФ-11, не содержащее катионов бактерицидных металлов Zn^{2+} и Ti^{4+} и Ag^+ , показало, что проявление их биоцидных свойств на плотных, в жидких и газообразных средах различны.

С использованием диффузионного метода по шкале оценки биоцидного действия материалов, т.е. по величине зон угнетения роста [7] при измерении диаметра зоны ингибирования вокруг диска и показателю эффективности биоцидных свойств [10] было установлено, что стеклокомпозиционные покрытия с добавками 0,1 мас.ч. азотнокислого серебра и 5 мас.ч. титаната цинка проявляли биоцидное действие только по отношению к бактериям *Pseudomonas aeruginosa* и микроскопическим грибам *Candida albicans*.

Так, при осмотре чашек Петри, засеянных культурой *Pseudomonas aeruginosa* и *Candida albicans* с концентрацией 10^7 клеток/см³, отмечена зона ингибирования вокруг образца КФ-11-3, а для образца с КФ-11-1 — только для *Candida albicans*. Диаметр зоны ингибирования составил так же около 14 мм по [7] или около 4 мм по [9]. При меньшей концентрации инокулята культуры *Candida albicans* 10^5 клеток/см³ вокруг образца КФ-11-3, содержащего Ag⁺ визуально наблюдалось уменьшение плотности роста микроорганизмов. Эти данные свидетельствуют о значительной миграционной способности катионов Ag⁺ в плотные питательные среды. Однако, этот показатель, который отражает степень воздействия испытываемых образцов стекломатериалов на биотесты, необходимо строго контролировать, поскольку катионы серебра способны значительно накапливаться в человеческом организме, вызывая различные заболевания.

Установленное экспериментально отсутствие биоцидного эффекта для стеклокомпозиционного покрытия, содержащего Zn₃(PO₄)₂, объясняется незначительным выщелачивания Zn²⁺. Однако при одновременном присутствии Zn²⁺ и Ti⁴⁺ проявляется эффект синергизма, который позитивно влияет на биоцидные свойства покрытий.

На агаровых пластинах всех чашек Петри, засеянных культурами микроорганизмов *Escherichia coli* и *Aspergillus niger*, наблюдался сплошной «газонный» рост колоний микроорганизмов по всей поверхности пластин, включая пространство вокруг всех испытываемых образцов стеклокомпозиционных покрытий. Таким образом, эффект ингибирования отсутствовал.

Испытание стеклокомпозиционных покрытий на фунгицидную активность количественным методом в жидких средах показало, что составы КФ-11-1 и КФ-11-3 проявляли фунгицидные свой-

ства. Это проявлялось в сдерживании роста вегетативных клеток и спор грибов *Aspergillus niger* и *Candida albicans*.

Так, через семь суток экспозиции концентрация вегетативных клеток гриба *Aspergillus niger* в питательной среде культуры без стеклокомпозиционных покрытий $K_{культуры}$ увеличилась почти в 20 раз (табл. 2). За тот же период концентрация клеток в случае контрольного стеклопокрытия КФ-11 без бактерицидных порошков увеличилась в 19 раз, в случае с КФ-11-2 — в 16,5 раз, тогда как составы КФ-11-1 и КФ-11-3 проявили очень интенсивное ингибирующее воздействие на вегетативные клетки и споры грибов *Aspergillus niger*, концентрация которых увеличилась всего лишь в 1,4 и 1,3 раза соответственно.

Через семь суток экспозиции пробирок со спорами гриба *Aspergillus niger* обнаружено, что оптическая плотность суспензии в питательной среде $K_{культуры}$ возросла в 10 раз, что свидетельствует о прорастании спор в благоприятных условиях культивирования. За тот же период концентрация клеток в пробирках с исходным стеклопокрытием КФ-11, а также в пробирках с тест-покрытием КФ-11-2 также возросла в 8–9 раз; в стеклокомпозиционных покрытиях КФ-11-1 и КФ-11-3 плотность суспензии увеличилась соответственно в 4 и 2 раза.

Через 14 суток экспозиции концентрация спор клеток гриба *Aspergillus niger*, в питательной среде $K_{культуры}$ и в пробирках с тест-покрытием КФ-11 и КФ-11-2 возросла по сравнению с инокулятом в 26 раз; в исходном стеклопокрытии КФ-11 плотность возросла в 25 раз, а в стеклокомпозиционных покрытиях КФ-11-1 и КФ-11-3 — в 4 и 8 раз соответственно.

Еще более существенное ингибирующее воздействие проявили эти покрытия, содержащие серебро и титанат цинка по отношению к *Candida*

Таблица 2

Контроль роста вегетативных клеток и спор гриба *Aspergillus niger* при контакте с тест-покрытиями

Тест-покрытия	Начало экспозиции, 0 суток		Время экспозиции, сутки			
	D	C, кл/см ³	7		14	
	D	C, кл/см ³	D	C, кл/см ³	D	C, кл/см ³
Вегетативные клетки						
КФ-11-1	0,26	$1,1 \cdot 10^6$	0,34	$1,55 \cdot 10^6$	1,20	$5,52 \cdot 10^6$
КФ-11-2	0,26	$1,1 \cdot 10^6$	0,40 (×10)*	$1,82 \cdot 10^7$	1,05 (×10)	$4,84 \cdot 10^7$
КФ-11-3	0,26	$1,1 \cdot 10^6$	0,30	$1,40 \cdot 10^6$	1,08	$4,56 \cdot 10^6$
КФ-11	0,26	$1,1 \cdot 10^6$	0,46 (×10)	$2,08 \cdot 10^7$	1,05 (×10)	$4,84 \cdot 10^7$
$K_{культуры}$	0,26	$1,1 \cdot 10^6$	0,48 (×10)	$2,18 \cdot 10^7$	1,22 (×10)	$5,28 \cdot 10^7$
Споры						
КФ-11-1	0,12	$0,55 \cdot 10^6$	0,44	$2,00 \cdot 10^6$	0,97	$4,42 \cdot 10^6$
КФ-11-2	0,12	$0,55 \cdot 10^6$	1,1	$4,95 \cdot 10^6$	0,32 (×10)	$1,43 \cdot 10^7$
КФ-11-3	0,12	$0,55 \cdot 10^6$	0,27	$1,21 \cdot 10^6$	0,64	$2,91 \cdot 10^6$
КФ-11	0,12	$0,55 \cdot 10^6$	0,53 (×2)	$4,89 \cdot 10^6$	0,30 (×10)	$1,37 \cdot 10^7$
$K_{культуры}$	0,12	$0,55 \cdot 10^6$	1,25	$5,68 \cdot 10^6$	0,32 (×10)	$1,43 \cdot 10^7$

Примечание: * — для сохранения одинаковых условий проведения эксперимента проводят разведение инокулята

Контроль роста вегетативных клеток и спор гриба *Candida albicans* при контакте с тест-покрытиями

Тест-покрытия	Начало экспозиции, 0 суток		Время экспозиции, сутки			
	D	C, кл/см ³	7		14	
			D	C, кл/см ³	D	C, кл/см ³
Вегетативные клетки						
КФ-11-1	0,40	2,35·10 ⁶	0,40 (×10)	2,35·10 ⁷	0,72 (×10)	4,23·10 ⁷
КФ-11-2	0,40	2,35·10 ⁶	0,55(×10 ²)	3,29·10 ⁸	1,05 (×10 ²)	6,18·10 ⁸
КФ-11-3	0,40	2,35·10 ⁶	0,32 (×10)	1,88·10 ⁷	0,62 (×10)	3,53·10 ⁷
КФ-11	0,40	2,35·10 ⁶	0,55(×10 ²)	3,29·10 ⁸	1,05 (×10 ²)	6,18·10 ⁸
К _{культуры}	0,40	2,35·10 ⁶	0,60(×10 ²)	3,60·10 ⁸	1,05 (×10 ²)	6,18·10 ⁸
Споры						
КФ-11-1	0,28	1,65·10 ⁶	1,10	6,66·10 ⁶	0,34 (×10 ²)	1,98·10 ⁷
КФ-11-2	0,28	1,65·10 ⁶	1,26 (×10)	7,47·10 ⁷	0,25 (×10 ²)	1,45·10 ⁸
КФ-11-3	0,28	1,65·10 ⁶	0,48	2,83·10 ⁶	0,27 (×10)	1,63·10 ⁷
КФ-11	0,28	1,65·10 ⁶	1,28 (×10)	7,54·10 ⁷	0,24(×10 ²)	1,42·10 ⁸
К _{культуры}	0,28	1,65·10 ⁶	1,30 (×10)	7,66·10 ⁷	0,27 (×10 ²)	1,58·10 ⁸

albicans (табл. 3). Через 7 суток экспозиции концентрация вегетативных клеток гриба *Candida albicans* в питательной среде культуры увеличилась в 145 раз, в случае исходного стеклопокрытия КФ-11 и стеклокомпозиционного покрытия с фосфатом цинка КФ-11-2 – в 140 раз, тогда как для КФ-11-1, КФ-11-3 всего лишь в 10 раз.

Как видно из данных табл. 3, через семь суток экспозиции пробирок со спорами гриба *Candida albicans* обнаружено, что оптическая плотность суспензии в питательной среде $K_{культуры}$ для стеклокомпозиционного покрытия с фосфатом цинка КФ-11-2 и для исходного стеклопокрытия КФ-11 возрасла почти в 50 раз, что свидетельствует о проростании спор в благоприятных условиях культивирования. За тот же период концентрация клеток в стеклокомпозиционных покрытиях с КФ-11-1 – возросла в 4 раза, а для КФ-11-3 – в 2 раза.

Через 14 суток экспозиции концентрация спор клеток гриба *Candida albicans* в пробирке с $K_{культуры}$ по сравнению с инокулятом возросла почти в 100 раз, в исходном стеклопокрытии КФ-11 и в КФ-11-2 – в 90 раз, в стеклокомпозиционных покрытиях КФ-11-1 и КФ-11-3 – в 12 и 10 раза соответственно.

Испытание стеклокомпозиционных покрытий на бактерицидную активность в жидкой среде показало, что по отношению к *Escherichia coli* практически все покрытия, за исключением КФ-11-2, проявили индифферентность, но по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* наблюдалось слабое антибактериальное воздействие. Все стеклокомпозиционные покрытия характеризовались недостаточным бактерицидным эффектом, который составлял для КФ-11-2 – 5%; для КФ-11-1 и КФ-11-3 – 15%.

Испытание этих же покрытий аэрозольным методом на фунгицидность и грибостойкость в искусственно смоделированных условиях роста

культуры *Candida albicans* показало, что при наличии дополнительного источника питания – глюкозы, жизнеспособность конидий частично сохранялась в случае всех образцов, включая контрольные (табл. 4.) В условиях, исключающих дополнительный источник питания (аэрозольный метод с использованием голодной среды), жизнеспособность конидий гриба оставалась довольно низкая при контакте практически со всеми стеклокомпозиционными покрытиями, кроме образца КФ-11-2, который, по-видимому, используется грибами в качестве питательного субстрата, из-за присутствия в его составе в нем фосфатов.

Меньше всего проросших вегетативных клеток и спор наблюдалось для КФ-11-3, содержащего Ag^+ , свидетельствует о значительном выщелачивании катионов серебра из стеклоэмалевых покрытий. В соответствии с [9] состав этого стеклокомпозита не может быть питательней средой (нейтрален или фунгистатичен) по отношению к конидиям *Candida albicans*, а составы стеклокомпозиционных покрытий КФ-11-1 и КФ-11-2 и контрольное стеклопокрытие КФ-11 могут вызывать незначительное развитие грибов.

Визуальная оценка грибостойкости стеклокомпозиционных покрытий по степени разрушения поверхности показала, что все испытуемые покрытия не имеют видимых изменений цвета, блеска, разрушений в виде трещин, отслаивания или пузырей. Это свидетельствует о том, что исследуемые стеклокомпозиционные покрытия устойчивы в условиях воздействия органических кислот.

Таким образом, по результатам исследования ингибирующих свойств исследуемых стеклокомпозиционных покрытий было установлено, что их проявление на плотных средах определяется миграционной способностью катионов Ag^+ , Zn^{2+} и Ti^{4+} . Так, бактерицидным эффектом по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* и фунгицидным

Результаты испытаний покрытий на грибостойкость и фунгицидность к *Candida albicans* в различных условиях [5,10]

Тест-образец	Тип клеток <i>Candida albicans</i>	$m_{\text{ср}}$, кл/мл большой квадрат Камеры Горяева	C , млн. кл/см ³	Отношение проросших клеток к спорам, %
Оптимальные условия				
КФ-11-1	проросшие клетки	3,93	15,72	67
	споры	1,97	7,88	
КФ-11-2	проросшие клетки	1,30	5,20	75
	споры	0,43	1,72	
КФ-11-3	проросшие клетки	2,50	10,00	50
	споры	2,45	9,80	
КФ-11	проросшие клетки	3,25	17,60	67
	споры	1,13	8,80	
Условия, исключающие дополнительный источник питания				
КФ-11-1	проросшие клетки	2,20	8,80	6
	споры	36,70	146,80	
КФ-11-2	проросшие клетки	4,42	17,69	15
	споры	25,00	100,00	
КФ-11-3	проросшие клетки	–	–	–
	споры	–	–	
КФ-11	проросшие клетки	2,20	8,80	6
	споры	34,45	137,80	

эффектом по отношению к *Candida albicans* характеризуются стеклокомпозиционные покрытия, содержащие в качестве биоцидных компонентов AgNO_3 и Zn_2TiO_4 . При испытании данных стеклокомпозиционных покрытий на фунгицидную активность количественным методом по отношению к *Candida albicans* и *Aspergillus niger* также установлен их биоцидный эффект. Бактерицидную активность по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* проявляют все исследуемые стеклокомпозиционные покрытия. В случае *Escherichia coli* данный эффект наблюдался только для покрытия, содержащего $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Испытание стеклокомпозиционных покрытий аэрозольным методом на фунгицидность по отношению к *Candida albicans* показало, что ингибирующие свойства проявляют только покрытия с добавками AgNO_3 .

Выводы

Установлено, что наличие направленной кристаллизации фосфатов кальция в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ является основным условием формирования структуры, необходимой для обеспечения ориентации катионов бактерицидных металлов Zn^{2+} и Ti^{4+} в поверхностных слоях стеклопокрытия. Экспериментально показано, что для оценки бактерицидности стеклопокрытий в реальных условиях эксплуатации эмалированных стальных изделий, контактирующих с пищевыми продуктами наиболее пригодным является количественный метод определения уровня роста патологической микрофлоры в жидкой среде. Показано, что наиболее выраженными биоцидными свойствами по отношению к бактериям

Pseudomonas aeruginosa и грибы *Aspergillus niger*, *Candida albicans* обладают стеклокристаллические покрытия, содержащие титанат Zn^{2+} и катионы Ag^+ , по отношению к *Escherichia coli* только фосфат Zn^{2+} . Разработанные принципы синтеза биоцидных стеклокристаллических покрытий целесообразно использовать при создании защитных материалов для стальных изделий бытового и архитектурно-строительного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marzullo F. Indagine bacteriologica comparata // Centro Italiano Smalti Porcellanati, 2001. – с.
2. Technology of Enamel and Protective Coating / Edited by L.Bragina, A.Zubehin. – Kharkov: NTU «KhPI»; Novocheerkassk: URGTU (NPI), 2003. – 484 p.
3. Vob E., Styrch C. Evaluation of bacterial growth on various materials / Proc of 20th Intern. Enameller Congr., Istanbul, Turkey, 15-19 May. – 2005. – P.194-210.
4. Разуваев А.В., Обухов Ю.И. Методы оценки эффективности биоцидной обработки текстильных материалов / Рынок легкой промышленности. – 2010. – № 80. – С.
5. ГОСТ 9.048-89 Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов: – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 28 с.
6. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере: ГОСТ 9.053-75. – М.:

Изд-во стандартов, 1976. — 12 с.

7. МУ 2.1.674-97. Методические указания. Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промтоходов. Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации. 2.1. Коммунальная гигиена: — М., 1998. — 20 с.

8. Quality Requirement: 2 Edition. — European Enamel Authority, 2004. — 138 p.

9. Методические указания по лабораторной оценке антимикробной активности текстильных материалов, содержащих антимикробные препараты. — М.: ВНИИДиС, 1984. — с.

10. Единая система защиты от коррозии и старения. ИЗДЕЛИЯ ТЕХНИЧЕСКИЕ. Методы испытаний. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов (ИСО 846-78): ГОСТ 9.049-91. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 15 с.

11. Doran A., Genser A., Pekeen C. Calcium phoshate based antibacterial ceramic powder containing enamel / Ibid. — P.239-244.

12. Пат. 86720 Україна, МКІ⁶ С03С8/08, С23 D 5/00. Комплексное силикофосфатное стеклоэмалевое покрытие / Брагина Л.Л., Саввова О.В., Шальгина О.В., Покроева Я.А., Воронов Г.К. — № а 2008 06235; Заявл.12.05.2008; Опубл. 12.05.2009. Бюл. № 9. — с.

13. Саввова О.В., Брагина Л.Л. Антибактериальные стеклокомпозиционные покрытия для защиты стальных панелей специального назначения // Стекло и керамика. — 2010. — № 4. — С.27-29.

14. Пат. 91878 Україна, МКІ⁶ С03С8/08, С23 D 5/00. Неорганічний порошок на основі фосфату кальцію для одержання антибактеріального склоемалевого покриття / Саввова О.В., Брагіна Л.Л., Соболев Н.П., Васютин Ф.А., Бабіч О.В. — № а 200806236; Заявл. 12.05.2008; Опубл. 10.09.2010. Бюл. № 17. — с.

Надійшла до редакції 5.01.2012