

Бактерицидное действие экспериментального композиционного материала защитно-декоративного назначения

© Богданов Всеволод Николаевич, Буханов Владимир Дмитриевич,
Везенцев* Александр Иванович и Воронцова⁺ Ольга Александровна

Кафедра общей химии. Белгородский государственный национальный исследовательский университет. НИУ БелГУ. Ул. Победы, 85. г. Белгород, 308015. Россия. Тел.: (4722) 30-11-50.

E-mail: vorontsova@bsu.edu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: бактерицидное действие, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, нанодисперсный гидросиликат калия, защитно-декоративное покрытие.

Аннотация

Определена чувствительность *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* к композиции защитно-декоративного покрытия и ее отдельным компонентам. Увеличение доли гидросиликата калия приводит к увеличению бактериостатических свойств. Рекомендованное соотношение пленкообразователей для бактерицидных покрытий: 75-90 % масс. гидросиликата калия, 10-25 % масс. и 0.5-1.0 % масс. пириитона цинка.

Введение

К современным лакокрасочным материалам, используемым в зданиях и сооружениях предъявляется ряд общих требований: они должны быть экологически безвредными, удобными в нанесении, легко поддаваться сухой и влажной очистке. Кроме того, ко многим видам покрытий предъявляются специальные требования: повышенная влагостойкость и износостойкость в помещениях с большой проходимостью.

К эксплуатационным свойствам покрытий относятся: стойкость к мытью, стиранию, перепадам температур, наличию испарений, светостойкость, химическая и биологическая стойкость (стойкость к воздействию микроорганизмов) и другие [1].

Известно, что нанесенные как на внешние, так и на внутренние поверхности зданий, сооружений и технических устройств, покрытия, необходимо предохранять от роста микроорганизмов на их поверхности. Компоненты готовых красок – хорошая питательная среда для микроорганизмов, особенно низкомолекулярные добавки, например, загустители и поверхностно-активные вещества.

Время колонизации микроорганизмами защитно-декоративной пленки зависит от химической природы подложки (дерево, искусственный и природный камень или пластик) и от преобладающих условий (температура, pH, влажность и так далее).

Рост микроорганизмов может вызвать обширную деформацию, обесцвечивание и уменьшение срока службы покрытия, а также способствовать резервуарному накоплению патогенных микроорганизмов, распространяющихся аэрогенным и воздушно-капельным путями, что может интенсифицировать заболеваемость населения.

Таким образом, микробиологическая проблема может быть не только эстетической, но и эпидемиологической.

В настоящее время имеется небольшое количество химических решений для проблемных красок и пластиков, обеспечивающих необходимую меру защиты от микробной атаки, так как диапазон химических бактерицидов ограничен. Как правило, возможности и преимущества эффективных агентов для защиты лакокрасочной пленки от микроорганизмов достаточно широки. Тем не менее, на показатели результативности продукта влияют совместимость антимикробных агентов с компонентами краски и длительность их действия.

Следовательно, характеристика возможностей и преимуществ эффективных бактерицидов для защиты лакокрасочной пленки должна обладать следующими свойствами:

- широким спектром антимикробного действия;
- лёгкостью применения в процессе производства готовой продукции;
- химической стабильностью в присутствии аминов и щелочей;
- хорошей совместимостью с компонентами краски;
- не оказывать неблагоприятных эффектов на лакокрасочную пленку;
- низкой водорастворимостью;
- фотостабильностью и термоустойчивостью;
- не проявлять токсического, алергизирующего, тератогенного, мутагенного и канцерогенного действия для человека.

В сущности, все соли пиритионов проявляют действенную активность по отношению к грибкам и водорослям и незначительному числу различных бактерий. Однако на сегодня только растворимые комплексы соли натрия и нерастворимые соли цинка и меди разработаны как антимикробные агенты для широкого коммерческого применения [2].

Недостатками известных композиций является их малая жизнеспособность, нестабильность при хранении, а также то, что они часто обеспечивают получение лакокрасочных покрытий с недостаточно эффективным антимикробным действием и сравнительно невысокой эластичностью [3, 4].

Целью данной работы явилось определение чувствительности *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* к отдельным компонентам, на основе которых планируется разработать композиционную силикатную краску для внутренних покрытий, обладающую повышенной антимикробной активностью и износостойкостью.

Escherichia coli и *Staphylococcus aureus* являются наиболее частыми возбудителями заболеваний верхних дыхательных путей и ЛОР-органов [5, 6], инфекционных осложнений у онкологических больных [7], заражения крови [8], гинекологических заболеваний [9].

Экспериментальная часть

Одним из главных компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ) является пленкообразователь. Органические пленкообразователи оказывают токсическое воздействие на организм человека, как при синтезе, так и при производстве материалов и даже при нанесении и эксплуатации защитно-декоративного покрытий. Органические покрытия, например, эпоксидные, имеют низкую стойкость к микробиологическим воздействиям [10], они горючи, а их пленкообразующие вещества и взрывоопасны.

Пленкообразователь защитно-декоративного покрытия, разработанного нами, представлен композицией из неорганической и органической составляющей. Ранее мы провели определение коллоидно-химических свойств данной композиции [11].

В качестве неорганической части пленкообразователя использовали водный раствор нанодисперсного гидросиликата калия (калиевое жидкое стекло), с концентрацией 33.3 % масс. и силикатным модулем 3.48. В качестве органической части пленкообразователя использовали латекс марки НОВОПОЛ 110 (производства ООО «Группа «ХОМА»). Это водная дисперсия стирол-акрилового сополимера, не содержащая пластификаторов, стабилизированная анионными и неионными ПАВ. Данная дисперсия рекомендована производителем в качестве универсального связующего для производства лакокрасочных материалов строительного назначения, в которых требуется повышенная водостойкость и стойкость к щелочам [12].

При определении качественной чувствительности эшерихий и стафилококков к отдельно взятым ингредиентам (гидросиликат калия, дисперсия НОВОПОЛ 110 и пиритион цинка), входящих в состав разрабатываемого покрытия, а также к их сочетаниям в различных пропорциях, использовали микробиологический метод [13, 14].

Подавление роста тест-микробов осуществлялось за счёт диффузии исследуемых компонентов или их сочетаний в мясопептонный агар (МПА) с pH 7.0-7.2. В МПА, предварительно расплавленный и охлаждённый до 48-500 °С, вносили взвесь соответствующего тест-микроба из расчёта 3.107 КОЕ (Колониеобразующих единиц) на 1 мл МПА.

Затем питательную среду разливали по 15 мл в стерильные чашки Петри одинакового диаметра с ровным и плоским дном, установленные на горизонтальной поверхности. Далее на поверхность застывшего агара каждой чашки расставляли по 6 стерильных цилиндров из нержавеющей стали

Полная исследовательская публикация Богданов В.Н., Буханов В.Д., Везенцев А.И. и Воронцова О.А. (высота 10 мм, внутренний диаметр 6 мм). Цилиндрики устанавливали под углом 600 друг от друга так, чтобы три из них, через один, были расположены на местах, отмеченных чертой с наружной стороны дна чашки. В цилиндрики каждой чашки с помощью специальной капельницы вносили по 0.2 мл исследуемых компонентов или их сочетаний. В цилиндрики, размещённые на местах, отмеченных тушью по дну чашки, закапывали один исследуемый компонент, а в цилиндры, расположенные на неотмеченных полосками точках, – другой.

Подготовленные таким образом к инкубированию чашки на 16-18 часов помещали в термостат. Исследование каждого ингредиента проводили на двух чашках. По завершении культивирования при температуре 370 °С цилиндрики сбрасывали и измеряли диаметры зон задержки роста тест-микробов и, для каждого компонента или сочетания по шести показателям, высчитывали средний диаметр задержки роста. Наличие или отсутствие зон задержки роста тест-культур позволяло судить о микробиологической активности исследуемых компонентов или их сочетаний.

Кроме того, чашки Петри, в которых отмечались зоны задержки роста тест-культур или эти зоны отсутствовали, подвергали фотографированию.

Результаты и их обсуждение

Представленная таблица превосходно иллюстрирует полученные экспериментальные сведения по определению чувствительности *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* к нанодисперсному гидросиликату калия, дисперсии НОВОПОЛ 110, пиритиону цинка, а также к их сочетаниям в различных пропорциях и концентрациях.

Таблица. Чувствительность тест-микроорганизмов к основным компонентам разрабатываемого защитно-декоративной композиции и их сочетаниям

Исходные ингредиенты и их соотношения	Концентрация биоцида, %	Диаметр зоны задержки роста, мм	
		<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Жидкое стекло	-	16.5	15.7
НОВОПОЛ 110	-	10.3	0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:1	-	12.2	0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:1	0.5	37.7	48.7
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:1	1.0	41.0	53.0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:3	-	0	0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:3	0.5	33.0	нет роста в чашке, цидное действие
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:3	1.0	35.3	нет роста в чашке, цидное действие
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:9	-	0	0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:9	0.5	35.3	44.3
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 1:9	1.0	39.7	42.3
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 3:1	-	15.3	0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 3:1	0.5	29.3	нет роста в чашке, цидное действие
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 3:1	1.0	39.0	нет роста в чашке, цидное действие
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 9:1	-	17.7	10.0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 9:1	0.5	37.0	49.0
Жидкое стекло + НОВОПОЛ 110, 9:1	1.0	35.7	нет роста в чашке, цидное действие
Пиритион цинка	100	24.7	нет роста в чашке, цидное действие

Примечание: 0 – отсутствие зон задержки роста тест-культур.

Данные, приведенные в таблице, существенно подтверждают правильность выбора методологического подхода в решении поставленной цели, поскольку высоким бактериостатическим действием по отношению к *Escherichia coli* обладали различные сочетания калийного жидкого стекла, стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 и пиритиона цинка (29.3-41.0 мм).

При глубоком анализе антимикробного влияния сочетаний этих ингредиентов чётко просматривается зависимость изучаемого показателя от концентрации пиритиона цинка. Сочетания с уровнем пиритиона цинка 0.5 % масс., способствовали образованию зон задержки роста эшерихий в диапазоне 29.3-37.7 мм, но при увеличении содержания пиритиона цинка в два раза показатель формирования зон задержки роста эшерихий возрастал от 35.3 мм до 41.0 мм (рис. 1).

В то же время необходимо отметить тот факт, что наиболее выраженным бактериостатическим действием обладали следующие сочетания: 0.5 % масс. пиритиона цинка, гидро-

БАКТЕРИЦИДНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО... 100-105
силикат калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 9:1 (37.0 мм); 0.5 % масс. пиритиона цинка, гидросиликат калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 1:1 (37.7 мм); 1.0 % масс. пиритиона цинка, гидросиликат калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 1:9 (39.7 мм); 1.0 % масс. пиритиона цинка, жидкое стекло с латексом 110 в разведении 1:1 (41.0 мм).

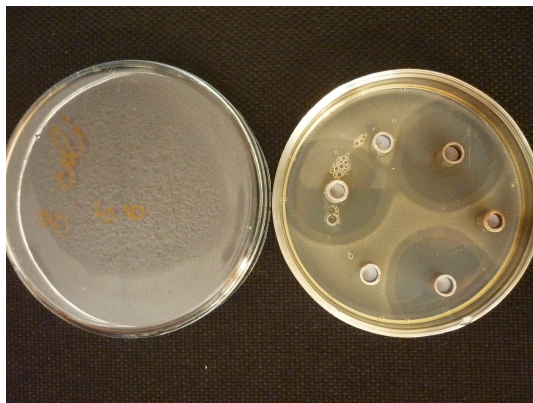


Рис. 1. Зоны задержки роста *Escherichia coli* суспензией жидкого стекла с латексом 110 в разведении 1:1 и 1 % масс. пиритиона цинка



Рис. 2. Зоны задержки роста *Escherichia coli* суспензией нанодисперсного гидросиликата калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 9:1 (средний размер трёх зон 17.7 мм)

Кроме того, в сочетании калиевое жидкое стекло с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 1:1 явно просматривалась коррелятивная зависимость эшерихиостатического действия от содержания пиритиона цинка.

Нанодисперсное калиевое жидкое стекло со стирол-акриловым латексом НОВОПОЛ 110 в сочетаниях 1:1, 3:1 и 9:1 менее эффективно подавляло рост эшерихий, образуя соответствующие зоны задержки роста: 12.2, 15.3 и 17.7 мм.

В представленных сведениях конкретно просматривается незначительная тенденция увеличения зон задержки роста кишечной палочки, которая зависела от содержания жидкого стекла в указанном разведении (рис. 2).

В свою очередь гидросиликат калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведениях 1:3 и 1:9 не оказывало бактериостатического действия, в связи с чем зоны задержки роста кишечной палочки отсутствовали.

Также нельзя не заметить, что калиевое жидкое стекло, НОВОПОЛ 110 и пиритион цинка не достаточно результативно сдерживали рост эшерихий, что подтверждалось формированием соответствующего размера зон задержки роста тест-культуры: 16.5; 10.3 и 24.7 мм (рис. 3).

В отличие от *Escherichia coli* *Staphylococcus aureus* проявил совершенно иную чувствительность к этим же ингредиентам и сочетаниям.

Так, например, ни в одном из проведенных экспериментов пиритион цинка и исследуемые сочетания различных разведений калиевого жидкого стекла с дисперсией НОВОПОЛ 110 в присутствии пиритиона цинка (0.5 или 1.0 % масс. концентрация) не оказывали на эшерихий цидного действия.

Иные результаты были получены при определении чувствительности золотистого стафилококка к тем же разведениям и компонентам, в частности: пиритиона цинка и комбинации нанодисперсного гидросиликата калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведениях 1:3, 3:1, 9:1 и наличии пиритиона цинка в 0.5-1.0 % масс. концентрации, за исключением разведения 9:1 в присутствии 0.5 % масс. пиритион цинка, но эти же комбинации и ингредиенты влияли на *Staphylococcus aureus* бактерицидно, то есть на поверхности МПА полностью отсутствовал рост микробных клеток исследуемого штамма (рис. 4).

Также можно справедливо отметить существенное увеличение зон задержки роста стафилококков композициями на основе гидросиликата калия и стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 110 (1:1 и 1:9) с содержанием пиритиона цинка 0.5 и 1.0 % масс. и смесью ингредиентов, состоящей из 0.5 % масс. пиритиона цинка, жидкого стекла со стирол-

Полная исследовательская публикация Богданов В.Н., Буханов В.Д., Везенцев А.И. и Воронцова О.А. акриловым латексом НОВОПОЛ 110 в разведении 9:1. При этом диаметр зон задержки роста тест-культуры варьировал в пределах от 42.3 мм до 53.0 мм (рис. 5).

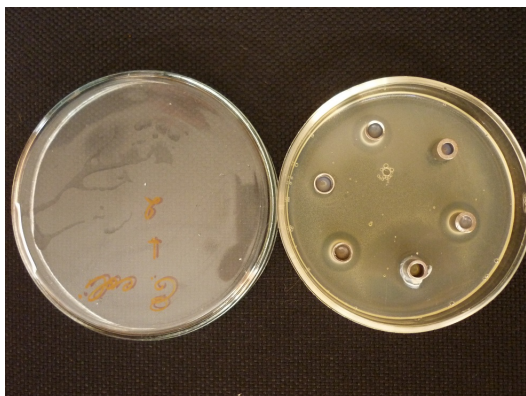


Рис. 3. Зоны задержки роста *Escherichia coli* растворами нанодисперсного гидросиликата калия (16.5 мм) и дисперсии НОВОПОЛ 110 (10.3 мм)

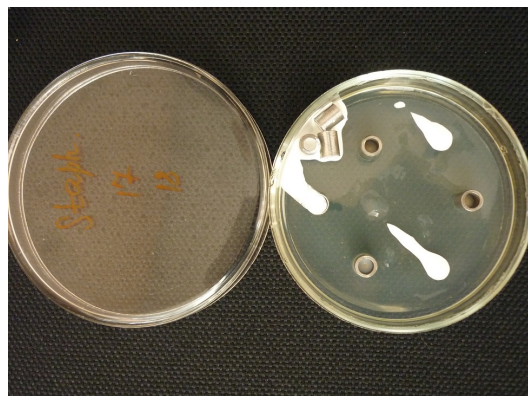


Рис. 4. Отсутствие роста микробных клеток *Staphylococcus aureus* под воздействием нанодисперсного гидросиликата калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 9:1, содержащей 1 % масс. пиритиона цинка, а также под воздействием только пиритиона цинка

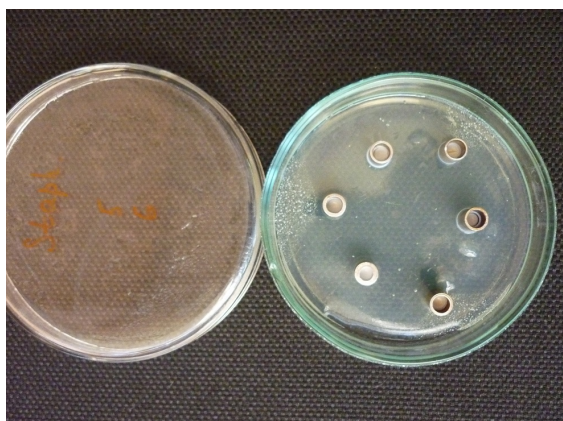


Рис. 5. Зоны задержки роста *Staphylococcus aureus* смесью ингредиентов, состоящей из 0.5 % масс. пиритиона цинка, гидросиликата калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в разведении 9:1



Рис. 6. Зоны задержки роста *Staphylococcus aureus* нанодисперсным гидросиликатом калия (15.7 мм)

Отсутствие тождественных результатов регистрировалось и при выяснении чувствительности стафилококков к чистому латексу и смеси нанодисперсного гидросиликата калия с дисперсией НОВОПОЛ 110 в соотношениях 1:1 и 3:1, так как присутствие зон задержки роста *Staphylococcus aureus* не наблюдалось. Лишь вышеназванные субстанции в разведениях 1:3 и 1:9 как для эшерихий, так и для стафилококков оказались не чувствительными.

Достаточно низкую чувствительность стафилококки, как и эшерихии, проявили к чистому жидкому стеклу (15.7 мм) и композиции жидкого стекла с латексом НОВОПОЛ 110 в разведении 9:1 (10.0 мм) (рис. 6).

Выводы

1. Из всех вариантов пропорций нанодисперсного гидросиликата калия со стирол-акриловой дисперсией НОВОПОЛ 110 лишь разведение 9:1 оказывает на *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* слабое бактериостатическое действие.
2. Высокую чувствительность эшерихии и стафилококки проявляют к композициям, содержащим 1.0 % масс. пиритиона цинка, нанодисперсное калиевое жидкое стекло с дисперсией НОВОПОЛ 110 (разведения: 1:1, 1:3, 1:9, 3:1 и 9:1).

3. При разработке образцов силикатного защитно-декоративного покрытия для внутренних помещений, обладающих повышенной антимикробной активностью рекомендовано использовать композиции, содержащие 1.0 % масс. пиритиона цинка, нанодисперсный гидросиликат калия и стирол-акриловую дисперсию НОВОПОЛ 110 в соотношении 1:3, 3:1 и 9:1).

Литература

- [1] Классификация красок для внутренних работ. ООО "Канарол". <http://ecora.ru/stati/klassifikaciya-krasok-dlya-vnutrennix-rabot.htm>
- [2] D. Ogden. Требования европейской директивы к маркировке биоцидов для лакокрасочных покрытий. *Лакокрасочная промышленность*. **2011**. №6.
- [3] D. Ogden. Внутриплёночная защита – альгицид/фунгицид ZOE Dispersion. Информационный бюллетень по использованию компании *Arch UK Biocides Limited*.
- [4] Разговоров П.Б., Игнатов В.А., Алексеев С.М., Месник О.М., Крылова Т.А., Пелевина Н.И. Композиционная силикатная краска: *Патент* 2160753, Рос. Федерация: МПК7 C09D1/04, C04B28/26 /; заявитель и патентообладатель Ивановская государственная химико-технологическая академия. №96104087/04; заявл. 29.02.1996; опубл. 20.12.2000. 6с.
- [5] Николаев М.П. Рациональная антибактериальная терапия воспалительных заболеваний в оториноларингологии на современном этапе. Русский медицинский журнал. Болезни дыхательных путей. *Оториноларингология*. **2006**. №22. С.1632-1636.
- [6] Каманин Е.И. Стецюк О.У. Инфекции верхних дыхательных путей и ЛОР-органов. Практическое руководство по антиинфекционной химиотерапии. Под ред.: Л.С. Страчунского, Ю.Б. Белоусова, С.Н. Козлова. www.antibiotic.ru/ab/085-89.shtml
- [7] Шаповал О.Г. Влияние доксорубина и антибиотиков на динамику развития популяций *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. *Саратовский научно-медицинский журнал*. **2010**. Т.6. №1. С.40-42.
- [8] Бактерии заражающие кровь. Сайт Лаборатории Киева и Украины. – <http://laboratories.com.ua/201108021308/bakterii-zarazhayuschie-krov.html>
- [9] Медянцева Э.П., Будников Г.К. Амперометрические иммуноферментные сенсоры для биомедицинских исследований и определений. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.25. №8. С.9-19.
- [10] Бакирова Е.В., Варагина Т.В., Пичугин Ю.Е., Корольченко И.А., Смирнов В.Ф. Особенности противокоррозионной защиты внутренних поверхностей стальных резервуаров, эксплуатирующихся с авиационным керосином. Росрезерв; <http://www.rosreserv.ru/docs/document/show/ru.893.1.htm>.
- [11] Богданов В.Н., Воронцова О.А., Везенцев А.И. Коллоидно-химические свойства неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия. *Лакокрасочные материалы и их применение*. **2013**. №1-2. С.62-65.
- [12] Сайт компании-производителя дисперсии НОВОПОЛ – ООО «Группа «Хома». <http://www.homa.ru/products/novopol-110>.
- [13] Навашин С.М., Фомина И.П. Методы определения концентрации антибиотиков в биологических жидкостях и тканях. Рациональная антибиотикотерапия (справочник). 4-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина. **1982**. 496с.
- [14] Черний Ю.В., Зинина Е.А., Бурый Г.Л. Выявление биологической активности и иммунохимическое определение полизамещенных кетонов. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.26. №12. С.10-15.