

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИ РОЗРОБЦІ БІОЦИДНИХ ПОЛИВ ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ПЛИТКИ

Покроєва Я.О.^{1,2}, Саввова О.В.¹, Коваленко С.О.^{1,2}, Полумисний В.В.¹

¹Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова

²Приватне акціонерне товариство «Харківський плитковий завод»,

Oksana.Savvova@kname.edu.ua

При розробці біоцидних керамічних та скломатеріалів широко застосовуються катіонів важких металів, як олігодинамічні компоненти, які здатні інгібувати ферментативну активність патогенних мікроорганізмів [1]. Катіони важких металів легко взаємодіють із різними електрондонорними групами у складі багатьох органічних сполук, утворюючи комплекси з гідроксильними, карбоксильними, фосфатними та аміногрупами, а також ковалентні зв'язки з сульфгідрильними групами білків. Таким чином, токсична дія важких металів носить неспецифічний характер, тому вони здатні поєднуватися з білками, нуклеотидами, коферментами, фосфоліпідами, порфіринами, тобто практично з усіма типами речовин, що у метаболізмі клітин. Крім того, взаємодіючи з угрупованнями активного центру ферментів мікроорганізмів або заміщаючи в них окремі іони, важкі метали інгібують їх активність. Інгібуючий вплив важких металів на ріст та життєздатність мікроорганізмів спостерігається в наступних діапазонах концентрацій, в моль/л: ртуть, органортутні сполуки та срібло – $10^{-6} \div 10^{-8}$; кадмій, кобальт, мідь, свинець, нікель, цинк для бактерій – $10^{-6} \div 10^{-4}$ (виняток становлять ціанобактерії – $10^{-7} \div 10^{-6}$ та тіонові бактерії – $10^{-3} \div 10^{-2}$); для водоростей цей діапазон переважно дорівнює $10^{-7} \div 10^{-6}$; для грибів $10^{-3} \div 10^{-2}$.

Таким чином, найбільш стійкими мікроорганізмами є гриби та тіонові бактерії. Грампозитивні види бактерій є більш чутливі до дії ртуті та кадмію, ніж грамнегативні. З металів найбільш токсичними для мікроорганізмів є ртуть і срібло, потім мідь, кадмій, свинець, кобальт, нікель, хром, цинк, марганець, залізо тощо. Дія металу на мікроорганізми може проявлятися по-різному. В окремих випадках відбувається тривала затримка росту, після якої швидкість росту й кінцева біомаса досягають величин, що відповідають росту мікроорганізму при відсутності дії металу. В інших випадках тривалість фази активного росту мікроорганізму не збільшується, проте швидкість росту та кількість біомаса нижче, ніж у контролі. Встановлено, що іноді низькі концентрації металу стимулюють ріст та активність метаболічних процесів, а за більш високих концентрацій стають токсичними. Тому важливим у практичному відношенні є питання про можливі критичні концентрації важких металів, що має вирішуватися для кожного виду мікроорганізму та металу окремо.

При виборі катіонів важких металів важливо оцінити не лише ефективність їх дії на мікроорганізми у певних концентраціях, але і визначити ступінь їх токсичності на навколишнє середовище. Говорячи про антропогенний вплив на біоту, слід згадати, що значна кількість металів у мікроконцентраціях необхідні для життєдіяльності ґрунтової біоти (Zn, Cu, Mn, Cr та ін.), проте у великих концентраціях вони стають токсичними, а ряд металів високотоксичними у малих концентраціях (Ag, Pb, Hg, Cd тощо) і можуть, так чи інакше, впливати на біоценози. Також однією з гострих проблем є забруднення басейнів малих та середніх річок, які є найбільш вразливими до впливу антропогенезу та техногенезу. Значна кількість токсичних металів (свинець, кадмій, марганець, кобальт, нікель, мідь, залізо, цинк), які потрапляють у водойми та водотоки з поверхневим стоком урбанізованих територій, призводить до погіршення якості води у великих ріках, що створює серйозну небезпеку для здоров'я людини.

Висока хімічна стійкість склопокриттів по кераміці є важливою перевагою при застосуванні катіонів важких металів як бактерицидних компонентів з урахуванням виключення негативного впливу на навколишнє середовище. При виробництві керамічної плитки за ISO 10545-15:2021 регламентується лише наявність високотоксичних металів Pb та Cd, в той час як застосування сполук Ag при виробництві бактерицидних склопокриттів є найбільш розповсюдженим та широко рекламується виробниками керамічної плитки, у тому

числі, вітчизняними виробниками. Ефективність та безпечність застосування аргентуму як бактерицидного та дезінфікуючого компоненту повинна чітко визначатися для кожного випадку окремо з урахуванням технологічних, екологічних та економічних показників. При введенні катіонів аргентуму до складу силікатних склопокриттів його ефективність, як бактерицидного компоненту визначається лише його активністю в приповерхневому шарі покриття, що передбачає його значний вміст у об'ємі матеріалу та є неекономічним.

Відомо, що аргентум згубно діє на мікроорганізми в концентраціях $0,000001 \div 0,5$ мг/л, а в підвищених концентраціях має токсичну і кумулятивну дію на людину і теплокровних тварин. Разова доза в 10 г AgNO_3 (6,35 г у перерахунку на срібло) оцінюється ВООЗ як летальна. Вона визначила для срібла максимальну дозу, яка не викликає шкідливого впливу на здоров'я людини (так званий рівень NOAEL – No Observable Adverse Effect Level) – 10 грам. На основі цієї величини були зроблені рекомендації щодо толерантного (перенесеного) вмісту срібла в питній воді – 100 мкг/л. Така концентрація за 70 років життя дасть половину рівня NOAEL, що свідомо безпечно для здоров'я. Експериментально встановлено, що іони срібла можуть взаємодіяти з азотистими основами тиміном та гуаніном молекули ДНК (наприклад у бактерій, що супроводжується порушенням функцій ДНК і гальмує зростання та розмноження мікроорганізмів). Широко відоме використання колоїдного срібла для лікування гострих кишкових інфекцій, викликаних умовно патогенними мікроорганізмами [2]. Дезінфікуючий засіб на основі наночастинок срібла та молочної кислоти у 0,5 % концентрації за експозиції у 30 хвилин має ефективні бактерицидні властивості щодо *S. aureus* і *E. coli*. Випробований дезінфектант може застосовуватися при проведенні ветеринарно-санітарних заходів на тваринницьких фермах та переробних підприємствах. Його можна використовувати для очищення води та знищення хвороботворних мікроорганізмів у водогонах, фільтрах, водонапірних баштах тощо [3].

Перевагою застосування катіонів цинку при розробці біоцидних склопокриттів по кераміці є відсутність його токсичної дії на макроорганізми. Цинк – есенціальний мікроелемент, один з найнеобхідніших елементів для існування живих організмів, оскільки входить до складу великої кількості макромолекул, гормонів, ензимів та ферментів [1]. Максимально допустима концентрація йонів Zn^{2+} у поверхневих водах – джерелах централізованого питного водопостачання не повинна перевищувати 10 мкг/дм³.

Ефективність застосування катіонів цинку при розробці біоцидних склопокриттів пояснюється проявом ефекту потенціонування за рахунок кристалізації цинкмісникристалічних фаз у складі скло покриття (гардістоніту, віллеміту тощо), які синтезують на основі цинкміснихфрит. Це дозволяє отримати біоцидні склопокриття по кераміці без зміни технологічного процесу виробництва та суттєвого підвищення вартості продукції. Реалізація вказаних підходів була здійснена в умовах Приватного акціонерного товариства «Харківський плитковий завод» при розробці нового типу екологічно безпечних біоцидних склопокриттів по керамічній плитці, яка характеризується високою здатністю до інгібування широкого спектру патогенних мікроорганізмів та пролонгованою дією.

Застосування інноваційного дозволить суттєво знизити мікробне навантаження в громадських місцях в умовах пандемії та підвищити конкурентоспроможність вітчизняних виробників на європейському ринку керамічної плитки.

1. Скиба О.І. Запобігання забрудненню гідроекосистем важкими металами як одна з форм реалізації цілей сталого розвитку в Україні / О.І. Скиба, В.В. Грубінко, Л.Я. Федюк // Екологічні науки, 2021. – №4 (23). – С.102–105.

2. Кучерук М.Д. Використання композиції нанорозчинів срібла та молочної кислоти для ветеринарної дезінфекції / М.Д. Кучерук, Д.А. Засекін, Р.О. Димко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2019. – Т. 17, № 4. – С. 609–619.

3. Пат. 71846 Україна, МПК⁷ Ф61Л 33/38. Спосіб лікування гострих кишкових інфекцій, викликаних умовно патогенними мікроорганізмами з використанням колоїдного срібла / Чимич М.Д., Половян К.С., Гуков С.В.; заявник та патентовласник Сумський державний університет. – u 202101181; заявл. 06.02.2012; опубл. 25.07.2021, Бюл. 14. – 12 с.