

Kalcium-foszfát alapú antibakteriális kerámiai port tartalmazó zománc

A.Dogan, A.Gencer, C.Peksen, S.Koparal, F.Bayrakci, A.Cavusoglu, S. Paytuncu

(20. Nemzetközi Zománckonferencia, Istanbul, 2005)
(The Vitreous Enameller, 2006, 57,3)

(Fordította: Dr Való Magdolna)

Összefoglalás.

A járványok veszélye arra kényszeríti a tudósokat, hogy az egészségesebb életmód számára új termékeket találjanak. A SARS és a madárbetegségek kitörése következtében sok ember meghalt, és nagy gazdasági veszteségek keletkeztek. Az utóbbi tíz évben sok tanulmányt végeztek fémion bázisú, különösen fémkationokkal, antibakteriális rendszerek kidolgozására. Ezekben a tanulmányokban fém kationokat tartalmazó antibakteriális kerámiaport állítottak elő kalciumfoszfát alapon, nedves kémiai eljárással, ezt zománckeverékhez adagolták, hogy antibakteriális zománcot kapjanak. Kontakt vizsgálatokat végeztek, hogy az antibakteriális zománcbevonat antibakteriális aktivitását patogén mikroorganizmusokkal szemben megvizsgálják. Az antibakteriális vizsgálat számára *Escherichia coli* baktériumot választottak, amely emberek számára, az ő környezetében a leggyakoribb baktériumtípus, hogy az antibakteriális hatást demonstrálni tudják.

Bevezetés.

A baktériumok kicsiny, élő szervezetek, hosszúságuk 0,5 és 10 μm és átmérőjük 0,2 – 10 μm között van. Némely baktériumfajtának sejtfalán poliszaccharid tok van. A baktériumokról, az *Escherichia coli* (*E. coli*) segítségével gyűjtötték össze a legtöbb információt, ez egy viszonylag ártalmatlan parazita az ember és az állat belében. Az *E. coli* egy 2,0 -6,0 μm hosszú és 1,0 – 1,5 μm széles baktériumfajta. Lapos felülete van, és néha Y-alakú. Ha tudnak is mozogni, mozgásuk olyan lassú, hogy mozgás-képteleneknek tűnnek.

Némely fémion, mint pl. Ag^+ , Zn^{2+} és Cu^{2+} , a baktériumok anyagcseréjével reagálni és enzimüket semlegesíteni képes. Baktericid tulajdonságuk által az ezüst és más fémionok a modern orvostudomány számára ismét érdekes lett, mivel a patológikus szervezetek velük szemben nem immunisak. Az ezüst, a cink és a réz különböző szempontból mutat antibakteriális hatást. Az amorf szilikát, a kalcium-alumínium-szilikát és a kalciumfoszfát alapú struktúrák hordozóként szolgálnak az antibakteriális fémkationok számára. A kalciumfoszfát bázisú antibakteriális kerámiának van a legnagyobb biokompatibilitása és a legnagyobb nem-toxikus tulajdonsága. Ezen kívül a kationcsere a fémmel relatív gyors, miáltal a rendszerben nő a fémionok antibakteriális hatása. A termék zománccal bevont felülete nagyon tisztának látszik. A zománc nagyon jól alkalmazható víztartályhoz, bojlerhez, mosógéphez, mosogatógéphez és lefolyócsövekhez. Nagy ellenállást mutat alkáliákkal, forró vízzel, vízgőzzel és savakkal szemben. Ennek a tanulmánynak az volt a célja, hogy az antibakteriális zománc alkalmazását elősegítse a lakóházakban, az iparban egy tisztább környezet érdekében.

A kísérletek elvégzésének módjai

Az antibakteriális kerámiapor szintézise fémionokkal: együttműködve az „Iltekser Keramik Ltd”-vel, a zománc felhasználására egy különleges keveréket állítottunk elő nedves kémiai eljárással. A reakció után az oldatot leszűrtük és 120°C -on megszárazítottuk. Az előállított anyagnak kalciumfoszfát alapú szerkezete volt fémionokkal, ami antibakteriális hatáshoz vezetett. Az előállított por kristályszerkezetét Rigaku Röntgendiffrakció-mérővel határoztuk meg.

Az antibakteriális zománc előállítása: az előállított antibakteriális port (PAK) az **1.táblázatban** bemutatott 14100 számú fehér zománckeverékhez adtuk. Az antibakteriális port a zománckeverékhez 1, 3 és 5 súly %-ban adagoltuk, a zománckeverék fritt-tartalmára számítva. A fehér zománccot tudatosan választottuk ki, sokrétű felhasználási formája és az antibakteriális adaléknak a zománc optikai tulajdonságaira való hatása szerint.

Bemérés után a keveréket leőröltük és szitáltuk. Két rétegben zománcoztunk. Először előkészítettük az acéllemez felületét, ehhez tisztító oldatot alkalmaztunk és egy alapozó réteget vittünk fel. Ezután a próbát 150°C -on szárítottuk, és 840°C -on 5 percig égettük. Megpróbáltuk az alapréteget 130-140 μm -re korlátozni. A második zománcreteget egy antibakteriális szer különböző keverékével (A, A1, A3 és A5) előké-

szítettük és felvittük. Az égetési hőmérséklete a második rétegnek 820°C volt és a vastagsága 250-260 µm.

1 táblázat: Antibakteriális zománcminták összetétele

Minta neve	Fritt (g)	PAK (g)	Agyag (g)	NaAlO ₂ (g)	Víz
A	100	-	5	0,35	45
A1	100	1	5	0,35	45
A3	100	3	5	0,35	45
A5	100	5	5	0,35	45

Az antibakteriális aktivitás vizsgálata.

Az anyagok antibakteriális aktivitásának vizsgálatához rendszerint három módszert alkalmaznak: Halo teszt, kontaktréteg teszt és Shake-Flask teszt. A kontakt teszt a pontosabb módszer a vastag rétegű felületek számára. Ezért ezt alkalmaztuk a zománcozott felület bakteriális aktivitásának vizsgálatához.

A bakteriális vizsgálat előtt minden üvegeszközt egy autoklávban 145°C-on 45 percig sterilizáltunk.

A zománcpróba sterilizálása 200°C-on 2 óra hosszat tartott. Az E. coli kolóniát táptalajon 37°C hőmérsékleten 24 órán keresztül tenyésztettük. A képződött kolóniát az időtartam végén hígító oldattal pl. Saline, hígítottuk. A hígított E. coli baktériumot tartalmazó oldatot petri- csészék aljára csepegtettük, és a próbák zománcozott felületét a bevont oldalával lefelé bele helyeztük Gondoskodtunk arról, hogy a baktérium tartalmú hígított oldat kis rétege a zománcozott felülettel érintkezzen. A próbák 25°C-on és 37°C-on 24 óráig a tenyésztő szekrényben voltak. Az inkubációs idő után a próbákat a petricsészékből eltávolítottuk, és a próbák alatt maradt oldatot egy dúsító közegben, különböző petricsészékben kultiváltuk. Ezután a petricsészéket tenyésztő szekrénybe helyeztük, és végül a baktériumok szaporodását különböző időben megfigyeltük.

A zománcfelület optikai vizsgálata: a vevő szempontjából a felület színe egy igen fontos tényező. A zománcozott felület optikai tulajdonságát Minolta CM-3600 spektrofotométerrel vizsgáltuk.

Eredmények.

Szerkezet analízis: a röntgendiffrakciós mérés eredménye azt mutatta, hogy az előállított por kristályszerkezete egy kalciumfoszfátból álló keverék volt. Szárítás után a poron lerakódás volt látható. Szárázórlést alkalmaztunk, hogy a részecskéket mikro-

méter nagyságra redukáljuk. Az alkalmazott antibakteriális kerámiapor részecske-nagysága kereken 1 µm volt Malvern Mastersizer 2000 részecskenagyság mérőeszközzel mérve.

Szinteszteszt: A zománcpróbák optikai L^* a^*b^* értékeit Minolta CM-3600 spektrofotométerrel mértük, és a **2.táblázatban** közöljük az eredményeket. Ezen kívül a zománc felületét szemmel is megvizsgáltuk. A színmérésnél az L^* értéket a sötétség-világosság adatára, az a^* értéket a zöld-vörös és a b^* értéket a sárga-kék adatára alkalmazzuk a spektrumban. A szín fényét a „h”-val fejezzük ki. Ahogyan a táblázatból kitűnik, az 1 % antibakteriális (A 1) ágens a fehér zománchoz adagolva a zománc optikai tulajdonságaiban nagy változást nem okoz. Szemmel vizsgálva semmi különbséget nem lehet észlelni a referencia zománc és az A1 között. Mégis általában úgy van, hogy a növekvő antibaktéria tartalom a zománcban a zománc felületét kissé sötétebbé teszi, fényét pedig kissé csökkenti. Azt is megfigyeltük, hogy a zománcfelület jelentéktelen színváltozása ellenére a növekvő antibakteriális tartalom által mattabb lesz. A különböző keverékek a zománcfelületen semmi károsodást nem okoztak.

2. táblázat: A minták szín összetevői

	L^*	DL	a^*	Da^*	b^*	Db^*	C^*	h	Dh
A	93,01	0	-1,06	0	1,62		1,93	123,18	0
A1	93,75	0,74	-0,97	+0,09	1,39	-0,23	1,69	124,99	1,81
A3	93,64	0,63	-1,05	+0,01	2,09	+0,49	2,34	111,66	-11,52
A5	93,19	0,18	-1,13	-0,07	2,27	+0,65	2,54	116,56	-6,62

Az antibakteriális aktivitás tesztje: A baktériumgyarapodás rátájának csökkenési tényezője mutatja az antibakteriális aktivitást. Az antibakteriális aktivitás vizsgálatához E. coli baktériumot alkalmaztunk. A coli-egységét (CFU) és a telepek számát a petricsészében megszámoltuk, és az antibakteriális aktivitás meghatározásához a következő formulát alkalmaztuk:

$$\text{Antib. Akt:} = \frac{\text{sejtek száma a ref. anyagban 24 ó} - \text{sejtek száma a hozzáadott próbában}}{\text{sejtek száma a ref. anyagban 24 ó}} \times 100$$

A **3.táblázatban** láthatók a próbák antibakteriális aktivitás tesztjének eredményei. A táblázat értékei öt-hat próba átlagát mutatják. A referencia zománc semmi antibakteriális aktivitást nem mutat. Nagyon nagy antibakteriális aktivitás figyelhető meg minden keverékben, amelyhez antibakteriális ágenszt adagoltunk.

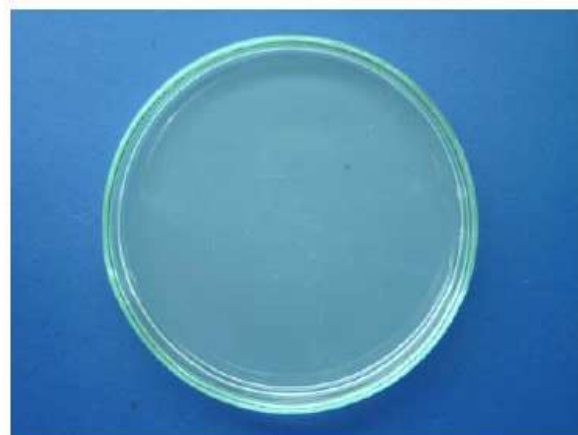
3. táblázat: Antibakteriális teszteredmények

Minta	CFU/ml 0 óránál	CFU/ml 24 óra után	Antibakteriális aktivitás %
A	$\sim 2 \times 10^3$	$\sim 2,3 \times 10^3$	0
A1	$\sim 2 \times 10^3$	~ 2	99,91
A3	$\sim 2 \times 10^3$	~ 2	99,91
A5	$\sim 2 \times 10^3$	~ 3	99,91

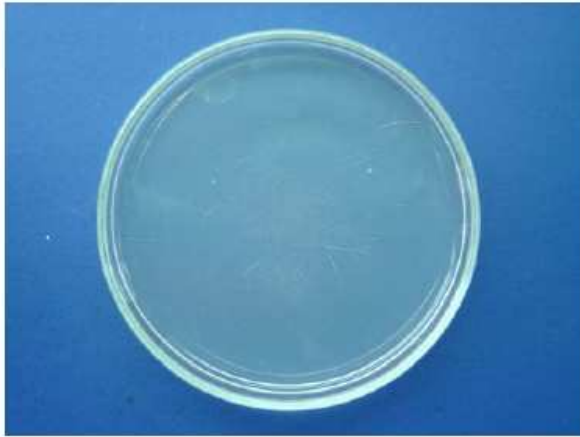
A különböző keverékű petricsészék képe 24 óra után látható az **1-4.ábrákon**. Mint ahogyan a tesztmódszernél említettük E coli baktériumot Saline oldatban 24 órára vittünk fel a zománc felületére. Végül a próba alatt maradt oldatot szaporító közegben, különböző petri-csészékben kultiváltuk. A petricsészék a közeggel és a baktérium telepek láthatók a képeken. Világosan látható, hogy a referencia zománc semmiféle antibakteriológiai aktivitást nem mutat. A petricsészében látható fehér pontok E. coli baktérium – kolóniák. A különböző keverékeknél csak néhány baktérium figyelhető meg. Ennek a vizsgálatnak az eredményeként azt lehet mondani, hogy a mintegy 1% antibakteriális ágensnek (PAK) a zománckeverékhez való adagolásával antibakteriológiai aktivitást lehet elérni.



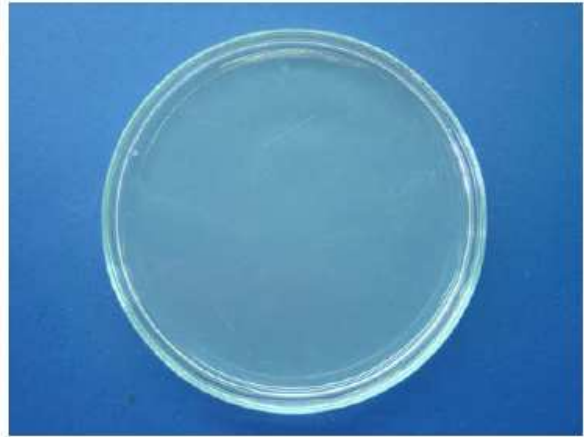
1. ábra:
E-Coli baktérium kolónia referencia zománc esetében 24 óra után



2. ábra:
Petri csésze 1% PAK adalékolt zománc esetében 24 óra után, nincs baktérium kolónia



3. ábra:
Petri csésze 3% PAK adalékolt zománc
esetében 24 óra után, nincs baktérium
kolónia



4. ábra:
Petri csésze 5% PAK adalékolt zománc
esetében 24 óra után, nincs baktérium
kolónia