

ЗАХИСТ СКЛОМАТЕРІАЛІВ ВІД БІОКОРОЗІЇ ЯК ФАКТОР ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ

Саввова О.В.¹, Бабіч О.В.¹, Зінченко І.В.¹,
Топчий В.Л.², Цитлішвілі К.О.¹

Науково-дослідна установа

¹«Український науково-дослідний інститут екологічних проблем»

вул. Бакуліна, 6, 61166, м. Харків

savvova_oksana@ukr.net

lenysjababich@ukr.net

iz5454@mail.ru

soroka.soroka2@gmail.com

Національний технічний університет

²«Харківський політехнічний інститут»

вул. Кирпичева 2, 61002, м. Харків

t_v_l2010@ukr.net

Визначено необхідність захисту від біокорозії об'єктів життєдіяльності людини в аспекті захисту навколишнього середовища від забруднень. Проаналізовано комплексний підхід до вирішення проблеми біологічних пошкоджень силікатних матеріалів у процесі їх експлуатації. Визначено особливості біокорозії скломатеріалів та способи їх захисту від біоуражень мікроорганізмами. Встановлено токсичну дію плівок на основі оксидів цинку та стануму на поверхні скломатеріалів на мікроорганізми *Asp. Niger*. Оцінка біостійкості композиційних матеріалів дала змогу встановити їх стійкість до руйнування мікроорганізмами. Встановлена перспективність застосування розроблених скломатеріалів для зниження техногенного навантаження на екосистему.

Защита стекломатериалов от биокорозии как фактор экологической безопасности. Саввова О.В., Бабич Е.В., Зинченко И.В., Топчий В.Л., Цитлишвили Е.А. Определена необходимость защиты от биокоррозии объектов жизнедеятельности человека в аспекте защиты окружающей среды от загрязнений. Проанализирован комплексный подход к решению проблемы биологических повреждений силикатных материалов в процессе их эксплуатации. Определены особенности биокоррозии стекломатериалов и способы их защиты от биозагрязнений микроорганизмами. Установлено токсическое действие пленок на основе оксидов цинка и олова на поверхности стекломатериалов на микроорганизмы *Asp. Niger*. Оценка биостойкости композиционных материалов позволила установить их устойчивость к разрушению микроорганизмами. Установлена перспективность применения разработанных стекломатериалов для снижения техногенной нагрузки на экосистему.

Protection of glassmaterials from biocorrosia as a factor of environmental safety. Savvova O.V., Babich O.V., Zinchenko I.V., Topchyi V.L., Tsytlishvili K.O. The necessity of protection against biocorrosity of human life objects in the aspect of environmental protection from pollution is determined. The complex approach to solving the problem of biological damage of silicate materials in the process of their exploitation is analyzed.

Specifics of biocorrosion of glass materials and methods of their protection against biocontamination by microorganisms are determined. Are established the toxic effect of films on the zinc and tin oxides basis on the surface of glass materials to the microorganisms *Asp. Niger*. Evaluation of the biostability of composite materials allowed to establish their resistance to biodestruction. Are established the prospects of using the developed glass materials to reduce the technogenic load on the ecosystem.

Постановка проблеми. Нині наростання техногенного впливу призводить до трансформації природних екосистем, яка сприяє активізації забруднення навколишнього середовища і зміни механізму дії організмів в екосистемі. В аспекті вказаної проблеми особливе місце посідає інтенсифікація дії організмів-деструкторів, які ушкоджують матеріали шляхом біологічної корозії. Заселення і розвиток бактерій, грибів становить серйозну небезпеку як безпосередньо для конструкцій будівель і обладнання, так і загалом для навколишнього середовища.

Поняття про необхідність і достатність протикорозійного захисту матеріалів мають корегуватися з урахуванням забезпечення екологічної безпеки. Корозійні пошкодження часто виявляються причиною великомасштабних забруднень навколишнього середовища. З іншого боку, на швидкість корозійних процесів впливає екологія та клімат. Лідерами техногенних небезпек є нафтовидобуток, транспорт нафтопродуктів, нафтохімічна і хімічна промисловості. Варто зазначити, що небезпека і інтенсивність біокорозії і забруднень різних будівель та споруд неухильно зростає, насамперед, для міст, у межах

яких знаходяться великі промислові підприємства. Вона ускладнюється зневагою до екологічних норм при будівництві будівель і споруд, невиконанням норм при їх експлуатації, а також середовищем, в якому вони експлуатуються [1].

Підходи до вирішення комплексної проблеми біологічних пошкоджень мають базуватися на загальних законах біології і хімії, матеріалознавчих і природознавчих дисциплін. Вибір раціональних способів захисту від біокорозії має проводитися з урахуванням екології організмів-деструкторів, фізико-хімічних властивостей матеріалів і умов експлуатації споруд, питань природовикористання та необхідності захисту навколишнього середовища від забруднень [2].

Розроблений М. Халлом і Д. Боуменом [3] комплекс заходів захисту матеріалів від біокорозії, який спрямовано на підвищення якості середовища існування людини, передбачає: створення композиційних матеріалів із фотокаталітичними покриттями, розробку технологій виділення біоцидної складової частини, яка містить сполуки важких металів, із твердих відходів окремих виробництв, розробку технологій включення біоцидів до складу композиційних матеріалів, біологічний контроль якості на всіх етапах розробки технологій.

Найчастіше біокорозії підлягають силікатні матеріали на основі тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. На силікатних матеріалах, що містять мінеральні компоненти, здатні розмножуватися мікроорганізми, які продукують окислювальні ферменти – пероксидазу і каталазу, глюкозооксидазу і поліфенолоксидазу [4]. Біопшкодження силікатних матеріалів і конструкцій є одним з основних факторів, що визначають швидкість зносу будівель, інших інженерних споруд і спеціальної техніки, нині належить до числа серйозних проблем, які здатні негативно вплинути на безпечність та ефективність експлуатації об'єктів. При цьому можуть вивільнитися шкідливі речовини: іони металів, селеніди, фториди. Значні ризики для навколишнього середовища має використання наноматеріалів. Так, зі зменшенням розмірів частинок питома площа поверхні зростає, в результаті чого збільшується частка поверхневих атомів або молекул. Такі атоми чи молекули можуть бути хімічно або біологічно активними і значно посилити ефекти, що негативно впливають на здоров'я [4]. Поряд із руйнуванням структури матеріалів розмноження грибів та водоростей на їх поверхні сприяє розвитку та поширенню небезпечних вірусів і бактерій.

Біокорозія силікатних матеріалів різного складу та структури має свої особливості. Так будівельні силікатні матеріали з розвиненою поруватою структурою найбільш схильні до біокорозії. Силікатні стекла, які мають нульову пористість, характеризуються достатньо високою хімічною стійкістю до мінеральних і органічних кислот та їх солей та підлягають незначному біоруйнуванню завдяки високій

структурній міцності. Тому серед силікатних матеріалів скломатеріали відрізняються особливостями включення біоцидних компонентів до їх складу та ефективністю їх дії, зважаючи на високий ступінь зв'язаності кремнекисневого каркасу стекл. Тому важливим екологічним аспектом захисту від біокорозії скломатеріалів є встановлення особливостей їх стійкості до біоагентів.

Особливості біокорозії скломатеріалів та способи їх захисту від біоуражень мікроорганізмами

В умовах негативного атмосферного впливу (кислотні опади, руйнування озонового шару та ін.) скломатеріали підлягають біокорозії та втрачають свої експлуатаційні властивості, такі як блиск, світлопрозорість та механічна міцність. В основній проблемі ушкодження скломатеріалів мікроорганізмами важливе місце займає біокорозія оптичних стекл для лінз біноклів, фотоапаратів, мікроскопів та ін., яка відбувається не лише в умовах вологого тропічного клімату, а й помірному клімату [5].

Загалом для скломатеріалів спостерігається протіканням біокорозії шляхом асиміляційної біодеградації завдяки вмісту в їх складі елементів С, Н, Р, О, S, які необхідні для живлення біоагентів [6]. Із метою зниження інтенсивності біодеградації силікатних скломатеріалів до їх складу вводять компоненти, які підвищують хімічну стійкість: оксиди алюмінію, бору, цинку титану або літію. Одним з ефективних методів підвищення структурної міцності є направлена кристалізація кристалічних фаз у структурі матеріалів. У результаті протікання вказаного процесу формується зміцнена тонкодисперсна об'ємноакристалізована (ситалізована) структура. При цьому важливим аспектом забезпечення високої стійкості до дії органічних кислот є наявність у складі матеріалу хімічностійких кристалічних фаз (кордієрит, анортит, сподумен, дисилікат літію та ін.) [7].

Забезпечення захисту від біокорозії скломатеріалів може бути реалізовано двома шляхами: введенням до складу скломатеріалів оксидів або солей важких металів або нанесенням плівок на основі важких металів на поверхню стекл.

При одержанні біоцидних стекл широкого застосування набули катіони металів, які за зростанням інгібуючого ефекту розміщуються у наступному порядку: $Ag^+ > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Au^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$. Окрім вищезазначених іонів, при одержанні скломатеріалів, що інгібують ріст мікроорганізмів, можуть бути використані іони літію, магнію, стануму, феруму, кобальту, церію та молібдену [8]. Відомо, що максимальною стійкістю до ураження цвілими грибами характеризуються стекла, які вміщували такі олігодинамічні оксиди, мас. %: $Ag_2O - 0,25$; $CuO - 2,0$; $CdO \leq 8,0$; $As_2O_3 - 0,9$; $TiO_2 - 3,0$; $ZnO \leq 17,0$; $PbO - 8,5$ [9].

Нині найпоширенішим методом забезпечення біоцидних властивостей стекл є нанесення на їх

поверхню плівки. Так, відомі антибактеріальні стекла *Glaverbel* виробництва *AGC Flat Glass Europe*, антимікробна дія яких заснована на бактерицидних властивостях плівки на основі аргентуму [10], TiO_2 , $\text{AgO} - \text{TiO}_2$ [11] та Cu/SiO_2 [12].

Для склопокриттів по металах, які контактують із водою (водонагрівачі, труби для транспортування води) проблема швидкого розмноження бактерій та появи плісняви пов'язана із застоєм води. Вченими Інституту силікатів м. Фраунховер (Німеччина) вивчено характеристики аргентумвмісних матеріалів та їх вплив на розвиток біоплівки [13]. Встановлено, що для досягнення інгібуючої дії склопокриттів до мікроорганізмів необхідне забезпечення рівномірного розподілу іонів аргентуму, особливо в приповерхневому шарі, що досягається завдяки введенню нанопорошків *Fraunhofer IFAM*. Компаніями *Eisenwerke Düker GmbH and CoKG (Німеччина)* [Raether F.] *RIESS (Італія)* [14], *BAT «Кіровський завод» (РФ)* [15] підтверджено ефективність використання аргентуму для пригнічення життєдіяльності мікроорганізмів при одержанні емальованої продукції.

Втім, дослідження впливу аргентуму на живі організми вказують на наявність для нього кумулятивного ефекту, який полягає в ускладненому виведенні цього елемента з організму навіть у невеликих концентраціях. Крім цього, аргентум виявляє вибірково активність щодо збудників різних захворювань [16]. У зв'язку з цим необхідним є пошук альтернативних денатуруючих агентів, які характеризуються високою бактерицидною та фунгіцидною активністю щодо широкого спектру патогенних мікроорганізмів та не викликають побічної негативної дії на живі організми.

Вітчизняними науковцями [17] створено комплексну методику оцінки структури, фізико-хімічних властивостей і експлуатаційних характеристик та ефективності біоцидної дії композиційних склопокриттів на основі силікофосфатної скломатриці на наповнювачів – солей катіонів важких металів та механізм їх біоцидної дії.

Встановлено, що фунгіцидний ефект щодо грибів *A.Niger* та *C.Albicans* склопокриттів становить 85–95% впродовж 14 діб і реалізується завдяки синергетичній дії кристалічних фаз $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і Zn_2TiO_4 в їх структурі. Це дає змогу вважати розроблені склопокриття матеріалами з пролонгованою дією щодо грибів та стійкістю до органічних кислот як продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. Варто підкреслити, що введення сполук цинку до складу розроблених склопокриттів дало б змогу забезпечити такі ж або вищі біоцидні властивості щодо грибів, як і при введенні AgNO_3 [16]. Однак використання титанату цинку як наповнювача при отриманні прозорих скломатеріалів є неефективним, оскільки може призвести до втрати їх світлопроникності. Вирішенням вказаної проблеми може бути

використання плівки на основі оксидів стануму та цинку, які також широко використовуються як струмопровідні, хімічно- та механічно стійкі покриття при отриманні скляних виробів [18]. Розроблені наукові засади та технологія одержання біоцидних композиційних склопокриттів для захисту сталевих панелей із забезпеченням високої біоцидної дії щодо патогенних мікроорганізмів дають змогу обґрунтувати вибір ефективних способів захисту прозорих скломатеріалів від біокорозії з урахування екологічного аспекту їх використання. Так, ефективність використання оксидів цинку та олова як бактерицидних наповнювачів у складі склоемалевих покриттів, за виключенням їх токсичного впливу на організм людини, яка підтверджена авторами [19], дає змогу припустити перспективність їх використання при отриманні прозорих скломатеріалів стійких до біокорозії.

Встановлення ефективності захисту склокристалічних матеріалів від біокорозії в аспекті підвищення рівня екологічної безпеки і є метою роботи.

Методологічне або загальнонаукове значення.

Токсичність дослідних матеріалів оцінювали за зміною дегідрогеназної активності (ДГА) біотестової культури (далі біотест) *Asp. Niger* як найбільш поширеної при фунгіцидному зараженні об'єктів життєдіяльності людини.

Метод ДГА заснований на контролі активності роботи ферментативної системи біотестів при їх контакті з дослідними матеріалами. Контроль активності ферментативної системи мікроорганізмів проводили за визначенням дегідрогеназ – групи окисно-відновних ферментів, що локалізуються у мітохондріях цитоплазми клітин і характеризуються високою чутливістю до дії токсинів, у присутності яких їх активність знижується. Визначення ДГА біотестів ґрунтується на здатності дегідрогеназ відновлюватися шляхом дегідрування субстрату безбарвного трифенілтетразолійхлориду (ТТХ) до формазау (трифенілформазау), що має темно-червоний колір. Кількість утвореного формазау (показник інтенсивності забарвлення) є пропорційною активності дегідрогена: чим більше ферменту дегідрогенази, тим інтенсивніший червоний колір дослідної проби. Кількість відновлених дегідрогеназ мікроорганізмів ТТХ визначали за оптичною щільністю розчину за допомогою колориметрування, а показник ДГА розраховували за калібрувальною кривою.

З метою виконання вимірювань використовували реактиви:

- 1) розчин солі тетразолію (ТТХ) 0,05 мас.%;
- 2) розчин пептону 0,5 мас. %;
- 3) розчин формазау (для побудови калібрувальної кривої).

Вимірюючи оптичну щільність розчинів на фотоелектроколориметрі (КФК-2), будували калібрувальну криву залежності оптичної щільності від концентрації формазау, мг/л.

Концентрацію формазану розраховували за формулою:

$$C_x = (41,224 D + 0,0362) \cdot 25 / V_{\text{пр}}$$

де C_x – концентрація формазану, мг/л; D – оптична щільність; $V_{\text{пр}}$ – об'єм проби, мл.

Загальну ДГА (мг/л) розраховували за формулою:

$$\text{ДГА} = C \cdot P,$$

де C_x – концентрація формазану, мг/л; P – розведення (приймається $P = 1$).

У живильне середовище – м'ясо-пептонний бульйон (МПБ) поміщували біотести та дослідні зразки матеріалів. Підготовлені пробірки встановлювали в термостат на інкубацію при $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Для порівняння, за тих самих умов інкубували пробірки з чистими біотестами в МПБ (без контакту зі зразками) – контрольні проби. Для чистоти експерименту інкубували пробірки з МПБ і зразками (без додавання біотестів), які використовували як еталонні проби. Через 24 години експозиції визначали життєздатність біотестів за їх ДГА, як у контрольних, так і в дослідних пробах. Для експерименту готували суспензію біотестів із концентрацією $C_{\text{вих}} = 10^4 - 10^5$ кл/мл.

Оцінку біостійкості матеріалів, яка виражається як ступінь обростання мікроскопічними грибами та виражається в балах, проводили згідно із ГОСТ 9.048-89.

Хімічну стійкість матеріалів визначали згідно із ГОСТ 10134.1-2017, допустимі концентрації міграції (ДКМ) іонів металів згідно з діючими методиками (МВВ № 081/12-0413-07, СЭВ «Унифицированные методы исследования качества вод») відповідно до ДСанПіН 42-123-4240.

Плівки оксидів цинку та стануму були отримані методом магнетронного напилення «мішені» на основі вказаних оксидів при постійному струмі в середовищі аргону і кисню. Плівки напиляли на підкладку із прозорого склокристалічного матеріалу, який був попередньо очищений хімічним способом.

Експериментальна частина

В основу створення склокристалічних матеріалів стійких до біокорозії покладена ідея поєднання поліфункціональності склокристалічних матеріалів

(ситалів) та плівок із фунгіцидною дією катіонів важких металів.

Із метою отримання ситалів стійких до біокорозії як олігодинамічні компоненти нами були вибрані катіони Zn^{2+} і Sn^{4+} , які проявляють токсичну дію щодо патогенних мікроорганізмів у концентраціях, що не перевищують допустимих кількостей міграції (ДМК) для людини і навколишнього середовища.

Як основу було обрано прозорий ситал із маркуванням СЛ-12 на основі літійсилікатного скла, який отримано в умовах низькотемпературної короткотривалої термічної обробки. Розроблений ситал із вмістом кристалічної фази дисилікату літію характеризується високими механічними властивостями, світлопроникністю та хімічною стійкістю.

На поверхню ситалів були нанесені прозорі плівки на основі оксидів стануму та цинку та отримано композиційні скломатеріали з маркуванням СЛ-12Sn та СЛ-12Zn.

Виклад основного матеріалу. Дослідження токсичного впливу плівок на поверхні прозорого ситалу на біотести дали змогу встановити наведене нижче.

Після інкубування впродовж 1 та 5 діб дослідні композиційні скломатеріали характеризуються біоцидними властивостями щодо мікроскопічних грибів *Asp. Niger* (табл.).

Дослідження фунгіцидних властивостей дослідних матеріалів показало, що вони стримують ріст мікроскопічних грибів *Asp. Niger*. При цьому найбільший вплив, який виражено в затримці росту і розвитку мікроскопічних грибів, визначається при контакті з матеріалом СЛ-12Zn завдяки інтенсивному пригнобленню активності ферментативного апарату мікроорганізмів. Впродовж 1 доби показник ДГА суспензії біотестів із матеріалом СЛ-12Zn знижується в 3,4 раза при порівнянні з початком культивування (0 годин) і впродовж наступних 5 діб не змінюється. У контрольному варіанті за цей період показник ДГА мікроскопічних грибів збільшується удвічі (табл. 1).

Показник ДГА мікроскопічних грибів *Asp. niger* при взаємодії з матеріалом СЛ-12Sn не змінюється при порівнянні з початком культивування упродовж

Таблиця 1

Оцінка зміни дегідрогеназної активності суспензії біотестів у присутності дослідних зразків та без них (контроль)

Дослідні зразки	Оптична щільність			ДГА, мг формазану в 1 см ³ суспензії біотестів		
	Тривалість витримки, діб			Тривалість витримки, діб		
	0	1	5	0	1	5
Біотест <i>Asp. Niger</i>						
СЛ-12Sn	0,07	0,07	0,07	2,922	2,922	2,922
СЛ-12Zn	0,07	0,02	0,02	2,922	0,861	0,861
<i>Asp. Niger</i> (контроль)	0,07	0,09	0,14	2,922	3,747	5,807

наступних 1 та 5 діб випробування, що свідчить про прояв матеріалом фунгістатичного ефекту.

У результаті взаємодії з суспензією біотесту *Asp. Niger* на поверхні покриття СЛ-12Zn при огляді під мікроскопом ріст пліснявих грибів не спостерігається (0 балів); на поверхні покриття СЛ-12 Sn спостерігаються спори, які проросли, та незначно розвинутий міцелій у вигляді гіф, які не розгалужені (1 бал).

З урахуванням необхідності захисту навколишнього середовища від забруднень металами було визначено їх ДКМ іонів металів, який знаходиться на екологічно безпечному рівні.

Отже, нанесення на поверхню прозорих ситалів плівок на основі оксидів цинку або стануму дасть змогу значно знизити швидкість протікання процесу

мікробіологічної корозії на поверхні скломатеріалів як важливого фактору екологічної небезпеки.

Головні висновки. Проаналізовано токсичну дію плівок на основі оксидів цинку та стануму на *Asp. Niger*. Визначено, що нанесення на поверхню прозорих ситалів плівок на основі оксидів цинку або олова дасть змогу забезпечити їх фунгіцидний ефект із пролонгованою дією та стійкістю до корозії мікроскопічними грибами з урахуванням допустимих концентрацій міграції катіонів цинку та олова на екологічно безпечному рівні.

Впровадження розроблених скломатеріалів під час розробки спеціальної техніки дасть змогу суттєво підвищити рівень екологічної безпеки шляхом зниження техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Література

1. Кузнецова Ю.Н. Экологические аспекты биокоррозии строительных силикатных материалов в условиях урбанизированных территорий. Молодой ученый. 2015. № 21. С. 56–57.
2. Методы исследования и оценки биоповреждений, вызываемых микроорганизмами: Учебно-методическое пособие / Н.С. Каримова, Г.В. Надеева, Т.В. Багаева. Казанский университет, 2014. 36 с.
3. Нанотехнологии и экология: риски, нормативно-правовое регулирование и управление / М. Халл, Д. Боумен; пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 344 с.
4. Токач Ю.Е., Рубанов Ю.К., Василенко М.И., Гончарова Е.Н. К решению вопроса о создании строительных композиционных материалов с высокой активной защитой от микробиологического воздействия Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова / Проектная часть государственного задания по заданию № 14. 24.06.2014/К. С. 58.
5. Пехташева Е.Л. Биоповреждения и защита непродовольственных товаров / Под ред. А. Н. Неверова. М.: Мастерство, 2002. 224 с.
6. Беляков А.В. Коррозионная стойкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Москва: РХТУ им. Менделеева Д.И., 2008. 160 с.
7. Структура та властивості склокристалічних матеріалів: монографія / Л.Л. Брагіна, О.В. Саввова, О.В. Бабіч, Ю.О. Соболев. Харків: ООО «Компанія СМІТ», 2016. 253 с.
8. Пат. 681406445 США. Antibacterial sol-gel coating solution, method for preparing antibacterial sol-gel coating solution, antibacterial articles, and method and equipments for preparing antibacterial articles / Wang Dexian, Lei, Zhenyu (США); № 10/243678; заявл. 01.05.2005; опубл. 10.14.2007. 3 с.
9. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1972. С. 160–168.
10. Применение антибактериального стекла в борьбе с распространением больничных инфекций. Verre AGC Flat Glass Europe. Belgium: Glass Unlimited. 2007. № 5. С. 34–35.
11. Titania and silver–titania composite films on glass—potent antimicrobial coatings / K. Page, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, M. Wilson, S.L.P. Savin and A.V. Chadwick. J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 95–104.
12. Trapalis C.C. Study of antibacterial composite cu/sio2 thin coatings C.C. Trapalis, M. Kokkoris, G. Perdikakis and G. Kordas. Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 26. № 1–3. P. 1213–1218.
13. Raether F. Characterization of silver-modified materials for the development of biofilm-inhibiting surfaces. Antimicrobial enamels. Annual report Fraunhofer ISC. Fraunhofer: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC. 2005. P. 52–53.
14. Chopra I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. Oxford: British Society for Antimicrobial Chemotherapy. 2007. № 59(4). P. 587–590.
15. Пат. 2207992 Российская Федерация, С 03 С 8/08. Состав стекловидной силикатной эмали / Соболев В.М., Смирнов М.Ю., Цыганков С.В., Козина Н.А., Малахова В.В.; Открытое акционерное общество «Кировский завод». № 2001124710; заявл. 07.09.2001; опубл. 10.07.2003. 4 с.
16. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. Л.: Химия, 1979. 161 с.
17. Саввова О.В. Исследование биоцидных свойств стеклокристаллических покрытий на основе стекол системы $R_2O - RO - TiO_2 - P_2O_5 - R_2O_3 - SiO_2$ / О.В. Саввова, Л.Л. Брагіна. Стекло и керамика. 2012. № 1. С. 20–25.
18. Солинов В.Ф. Некоторые особенности современных защитных стекол. URL: http://www.secuteck.ru/articles2/broneavto/nekotorige_osobennosti/
19. Саввова О.В. Влияние оксидов цинка и олова на бактерицидные свойства стеклоэмалевых покрытий. Стекло и керамика. 2014. № 7. С. 37–40.