

Dabīgu un apstrādātu mālu antimikrobiālā aktivitāte

Vizma Nikolajeva¹, Tatjana Griba², Zaiga Petriņa³, Jūlija Karasa⁴,
¹⁻⁴Latvijas Universitāte

Kopsavilkums. Pētīta dabisku mālu un termiski un ķīmiski apstrādātu māla materiālu antimikrobiālā aktivitāte. Pētītajiem Latvijas dabiskajiem māliem nav konstatēta antimikrobiāla iedarbība. Prometeja atradnes māla keramikas granulas ūdens vidē inhibēja baktēriju augšanu. Antimikrobiālā aktivitāte skaidrota ar bāzisko metālu oksīdu saturu. Katjonu virsmas aktīvās vielas saturoši māli uzrādīja antibakteriālu un antifungālu iedarbību. Paveras iespējas izstrādāt jaunus antimikrobiālu māla materiālu iegūšanas tehnoloģijas un produktus.

Atslēgas vārdi: māls, keramika, antibakteriālā aktivitāte, antifungālā aktivitāte.

I. IEVADS

Māli ir visizplatītākie nogulumieži, kas veido lielāko daļu Zemes garozas augšējo horizontu [1]. Pēc apstrādes tos plaši lieto dažādiem nolūkiem: ražo būvmateriālus, traukus, kosmētiskos līdzekļus un izmanto biotehnoloģijā.

Latvijā ieguvei piemērotā dziļumā māli atrodas devona, triasa, juras un kvartāra nogulumos, bet plaša rūpnieciska nozīme ir tikai devona un kvartāra māliem. Abi mālu veidi sastāv galvenokārt no illīta (80-100 %) un kaolīnīta (līdz 20 %) ar hlorīta (5-10 %) piemaisījumu. Devona māliem ir raksturīgs samērā augsts brīvo dzelzs oksīdu un hidroksīdu saturs, kas piešķir māliem sarkanu krāsu. Savukārt kvartāra māli ir karbonātski. Tie satur kalcīta un dolomīta piejaukumus, un to sastāvam ir raksturīgs CaO (vidēji 8-9 %) un MgO (3,5-4 %) [1].

Pētījumi rāda, ka porainus māla nesējus, uz kuriem imobilizēti mikroorganismi, var izmantot notekūdeņu attīrīšanā [2], vides bioremediācijā [3-5] un citos biotehnoloģiskos procesos. Māli parasti rada mikroorganismiem draudzīgu vidi [6], bet tie var būt arī ar antimikrobiālu aktivitāti, kas var tikt izmantota, piemēram, medicīnā un būvmateriālu ražošanā.

Pasaulē ir aprakstīti tikai daži dabiski antibakteriāli māli [7]. Tie, ko sauc par dziedinošiem māliem – parasti tie ir nātrija vai kalcija bentonīti –, ne vienmēr ir ar antibakteriālu iedarbību, jo dziedināšanas pamatā var būt arī fizikālas īpašības, piemēram, absorbcijas spēja, siltuma kapacitāte, apmaiņas īpašības u.c. [8]. Mālu izmantošanai medicīnā ir senas tradīcijas, un tās var iedalīt divās daļās. Viena daļa ir saistīta ar toksīnu un citu savienojumu fizikālu sorbciju uz māla daļiņām ar tai sekojošu izvadīšanu vai atdalīšanu no organisma, bet otra daļa – ar mālu antimikrobiālajām īpašībām [8].

Mālu antimikrobiālā darbība iegūst arvien lielāku praktisku nozīmi, jo nepārtraukti palielinās patogēno baktēriju rezistence pret antibiotikām. Izmantojot mālam raksturīgo katjonu apmaiņas kapacitāti, ir izveidoti māla minerāli, kas satur antibakteriālus sudraba vai vara jonus [9]. Antibakteriālas īpašības ir aprakstītas vairākiem metālu oksīdiem, piemēram, cinka oksīdam, magnija oksīdam un kalcija oksīdam [10], kas lielākā vai mazākā koncentrācijā atrodas mālos. Plaša spektra bakteriostatiska un baktericīda iedarbība aprakstīta arī vairākiem dabiskiem, ķīmiski nemodificētiem māliem un māla minerāliem [8, 11-13].

Šī darba mērķis bija noskaidrot, vai dabīgajiem Latvijas māliem, kā arī dažādi apstrādātiem māliem un to materiāliem piemīt antimikrobiālā aktivitāte.

II. MATERIĀLI UN METODES

Izmantotie mālu materiāli

Eksperimentos izmantotie Latvijas devona perioda (Lažas, Planču atradnes) un kvartāra perioda (Prometeja atradne) māli un šūnainās keramikas granulas tika sagatavotas un raksturotas RTU Silikātu materiālu institūtā (R. Švinka, V. Švinka; 1. tabula). Daļa no Prometeja māla granulām tika apdedzinātas pie divām atšķirīgām temperatūrām un sasmalcinātas līdz divām atšķirīgām frakcijām. Ieguvām četrus paraugus, apdedzinātus dažādā temperatūrā:

- 1) 1000 °C, daļiņu izmērs <200 μm;
- 2) 1000 °C, daļiņu izmērs >200 μm;
- 3) 800 °C, daļiņu izmērs <200 μm;
- 4) 800 °C, daļiņu izmērs >200 μm.

Saltišķu karjera (Lietuva) triasa perioda smektīta māli tika apstrādāti LU Ķīmijas fakultātē. Antibakteriālā un antifungālā efekta pārbaudei tika izmantoti dabiskie Saltišķu atradnes māli, bagātinātie māli, kā arī šo bagātināto mālu organokompleksi ar katjonu virsmas aktīvajām vielām: A – oktadeciltrimetilamonija hlorīdu (ODTMA; C₂₁H₄₆NCl, Fluka Chemica) 1,5 mmol uz 1 g mālu; B – heksadeciltrimetilamonija bromīdu (HDTMA; C₁₉H₄₂NBr, Chemapol, Lachema) 1,0 mmol uz 1 g mālu (1. attēls). Bagātināto mālu iegūšanai māli tika speciāli attīrīti [14], un pēc attīrīšanas tie saturēja mazāk kvarca (ne vairāk par 3 %), un tajos nebija dolomīta un kalcīta (pēc rentgendifraktometrijas analīžu datiem). Iegūtie organokompleksi saturēja attiecīgi 34 % ODTMA vai 27 % HDTMA. Saltišķu un Prometeja atradnes mālu ķīmiskais sastāvs (2. tabula) tika analizēts LU Ķīmijas fakultātē, izmantojot viļņu dispersijas spektrometru Bruker S8 Tiger.



I.att. Dabiskie un apstrādātie Saltišķu atradnes māli.

1. TABULA
IZMANTOTO KERAMIKAS GRANULU RAKSTUROJUMS

Māli un māla granulu apdedzināšanas temperatūra	Diametrs, cm	Blīvums, g/cm ³
Devona 1150 °C	1,3	1,30
Devona 1200 °C	1,4	1,04
Kvartāra 1100 °C	1,2	1,33
Kvartāra 1150 °C	1,2	0,55

Izmantotie mikroorganismi

Darbā izmantots mikroskopiskās sēnes *Cladosporium herbarum* celms LMKK 258 un trīs baktēriju tīrkultūras: *Pseudomonas putida* LMKK 650, *Staphylococcus aureus* LMKK 334 un *Escherichia coli* LMKK 332.

Antibakteriālās aktivitātes noteikšana

Eksperimenti ar māliem noritēja 30 ml tilpuma sterilās stikla pudelēs (Simax, Čehija), kur sterilizēti (121 °C 15 min.) 1 g vai 3 g māla paraugu kopā ar 10 ml baktēriju *P. putida*, *S. aureus* vai *E. coli* ūdens suspensijas (OD₅₄₀ 0,05-0,06; Ultrospec 3100 pro, Amersham Biosciences, Lielbritānija) tika inkubēti no vienas līdz četrām stundām 30 °C temperatūrā. Pēc tam tika gatavotas suspensiju atšķaidījumu sērijas un

veikti baktēriju uzskaiti Petri traukos uz mikrobioloģiskās barotnes (*Plate Count agar*, Bio-Rad, Francija). Petri trauki tika inkubēti vienu (*E. coli*) vai divas (*P. putida*, *S. aureus*) dienas 28 °C temperatūrā. Pēc tam tika saskaitītas baktēriju kolonijas un aprēķināts kolonijas veidojošo vienību (kvv) skaits uz vienu gramu māla materiāla. Noteikšanas apakšējā robeža bija 10 kvv uz vienu mililitru un 2 kvv uz vienu gramu māla materiālu.

Eksperimenti ar keramikas granulām noritēja 100 ml tilpuma stikla pudelēs, kur 15 g autoklāvā sterilizētu (121 °C 15 min.) granulu tika aplietas ar 50 ml sterila destilēta ūdens un *P. putida* suspensiju ar blīvumu OD₅₄₀ 0,05-0,06. Baktērijas tika inkubētas termostātā (Binder KB 53, Vācija) 20 °C vai 30 °C četras stundas, manuāli samaisot divas reizes stundā. Paraugi mikrobioloģiskām analizēm tika ņemti pēc vienas un četrām stundām. Pēc četrām stundām šķidrums tika dekantēts, bet granulas tika divas reizes atmazgātas ar PBS šķīdumu (137 mM NaCl, 2,7 mM KCl, 10 mM KH₂PO₄, pH 7,4) un saberztas sterilā piestiņā nelielā PBS daudzumā, lai atdalītu pie granulām adsorbētās baktērijas. Pēc tam tika noteikts no granulām atdalīto baktēriju daudzums un izteikts kolonijas veidojošās vienībās uz gramu granulu. Eksperiments tika atkārtots trīs reizes.

2. TABULA

MĀLU ĶĪMISKAIS SASTĀVS, IZTEIKTS OKSĪDU FORMULVIENĪBU MASAS PROCENTOS

Formula	Neapstrādāts Planču atradnes māls (Muter et al., 2012)	Prometeja atradnes māls		Saltišķu atradnes māls	
		neapstrādāts	sasmalcinātas keramikas granulas	neapstrādāts	bagātināts
SiO ₂	73,56	41,36	42,39	54,60	58,90
Al ₂ O ₃	10,43	14,55	15,78	18,40	22,40
CaO	0,57	8,33	8,78	10,90	0,42
Fe ₂ O ₃	4,06	8,33	8,54	4,10	7,90
K ₂ O	0,26	4,40	4,76	3,00	3,70
MgO	1,88	3,01	3,86	7,30	4,70
TiO ₂	0,53	0,96	1,04	0,70	0,70
Kopā	91,29	80,94	85,15	99,00	98,72

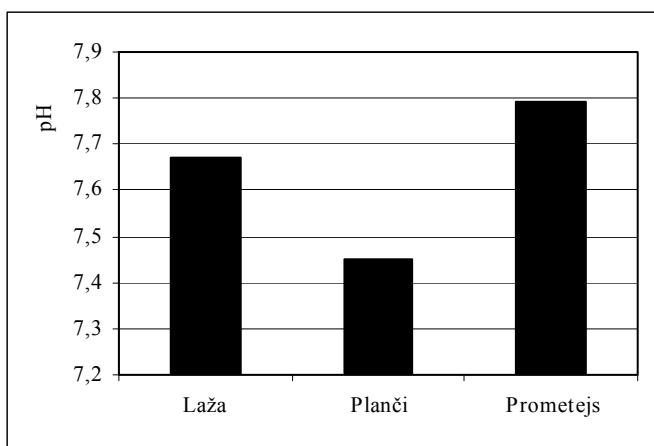
Antifungālās aktivitātes noteikšana Eksperimenti noritēja Petri traukos ar iesala ekstrakta agaru (*Malt extract agar*, Becton & Dickinson, ASV). Katrā Petri traukā ar 9 cm diametru ievēra pa 0,05 vai 0,5 g sterila analizējamā māla vai sasmalcinātu keramikas granulu un samaisīja ar 25 ml sašķidrināta iesala ekstrakta agara, iegūstot attiecīgi 0,2 % vai 2 % koncentrāciju. Kad agarizētās barotnes sacietēja, uz tām uznesa pa 3 ml sēnes *Cladosporium herbarum* suspensijas ar blīvumu OD₅₄₀ 0,16. Suspensiju vienmērīgi izkliedēja pa visu virsmu, un lieko suspensiju atsūca. Pēc tam traukus inkubēja istabas temperatūrā 5 dienas un analizēja māla materiālu ietekmi uz sēnes augšanu *Fizikālās un ķīmiskās analīzes*

pH tika mērīts, izmantojot pH-metru AD-1405 (Adrona, Latvija). Šķidrums elektrovadītspēja tika mērīta ar PWT HI98308 (*Hanna Instruments*, Maurīcija). Kontrolēi un paraugu atšķaidīšanai izmantotā ūdens elektrovadītspēja bija 0,4 mS/m.

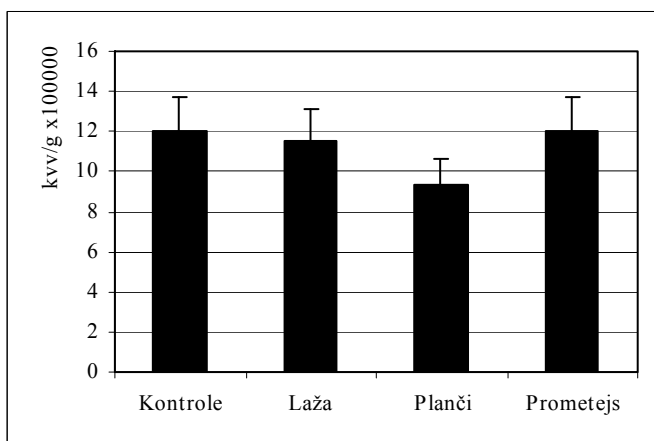
III. REZULTĀTI UN TO NOVĒRTĒJUMS

Dabisko mālu izpēte

Pētījumā izmantoto Latvijas dabisko, neapstrādāto mālu suspensiju pH bija robežās no 7,45 līdz 7,79 (2. attēls). Planču māli nedaudz samazināja baktēriju dzīvotspēju (3. attēls), tomēr tas nebija statistiski ticami ($p > 0,05$).



2. att. Dabisku, neapstrādātu mālu suspensijas pH pēc 4 h inkubācijas 30 °C.



3. att. Dabisku, neapstrādātu mālu ietekme uz baktēriju *P. putida* dzīvotspēju pēc 4 h inkubācijas 30 °C.

Keramikas granulu antibakteriālā iedarbība

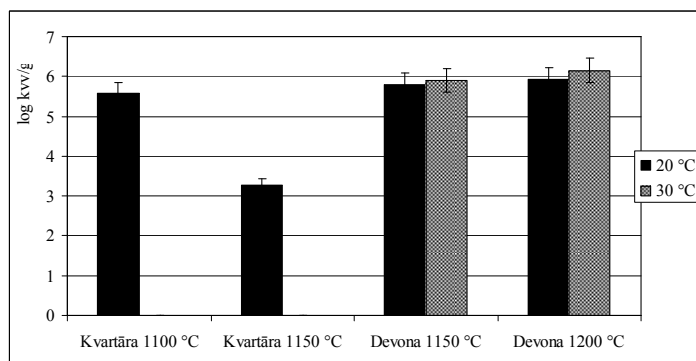
Mūsu pētījumos uz māliem tika adsorbētas dabā plaši izplatītas un bioremediācijā potenciāli izmantojamas sugas baktērijas – *Pseudomonas putida* [15]. Uz apdedzinātām keramikas granulām adsorbējās 10^3 - 10^6 baktēriju kvv/g, tomēr dažādām granulām bija atšķirīga ietekme gan uz adsorbēto baktēriju daudzumu, gan arī uz baktēriju dzīvotspēju. Kvartāra perioda māla granulas samazināja dzīvo baktēriju daudzumu gan uz granulām (4. attēls), gan suspensijā. Baktericīdā iedarbība izpaudās ievērojami mazāk 20 °C (5. attēls A) nekā 30 °C (5. attēls B). Arī pētītās devona perioda māla granulas samazināja baktēriju dzīvotspēju, sevišķi inkubējot 30 °C, tomēr šī ietekme bija daudz mazāka nekā kvartāra māla granulām.

Mūsaprāt, suspensijas pH paaugstināšanās virs 8, t.i., virs fizioloģiski pieņemamām vērtībām, bija ja ne vienīgais, tad vismaz viens no iemesliem granulu baktericīdajai iedarbībai. Līdz ar to secinājām, ka kvartāra perioda Prometeja mālu šūnainā keramika nav piemērota dzīvu šūnu imobilizēšanai. Var pētīt šo neorganisko materiālu antimikrobiālo īpašību izmantošanas iespējas.

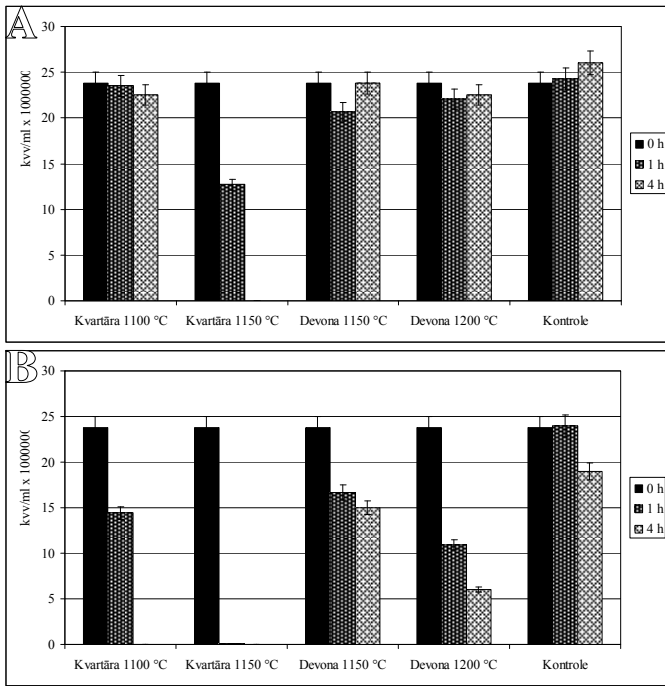
Haydel ar kolēģiem [12] parādīja termostabilu, plaša spektra antibakteriālu aktivitāti ar dzelzi bagātam smektīta un illīta minerālam, kas bagātināts ar magniju un kāliju, bet tādām pašām minerālam, kas bagātināts ar kalciju, antibakteriālā iedarbība netika konstatēta.

Mpuchane ar kolēģiem [16] pētījumi parādīja, ka mālu antimikrobiālās aktivitātes pamatā ir zems pH (zem 4). Viņi pieļāva, ka arī vairākiem joniem varētu būt mikrobiocīds efekts.

Citā metāla oksīdu pētījumā [10] tika konstatēts, ka pret *Escherichia coli* visefektīvāk darbojas CaO un tam seko MgO un ZnO, turpretim ZnO bija visaktīvākais pret *Staphylococcus aureus*. Sawai ar kolēģiem noskaidroja, ka keramikas pulvera suspensijā veidojas skābekļa aktīvās formas – O₂ no CaO un MgO, un H₂O₂ no ZnO [17]. Viņi parādīja arī to, ka no šādām suspensijām iegūti supernatanti neietekmē baktēriju augšanu. Tas apstiprinājās arī mūsu eksperimentos ar Prometeja keramikas granulu suspensiju. Suspensija viena pati, bez granulām, neietekmēja ne *P. putida* augšanu, ne dzīvotspēju (dati nav parādīti).



4. att. Uz apdedzinātām māla granulām adsorbēto *P. putida* daudzums pēc 4 h ilgas inkubācijas 20 °C un 30 °C.



5. att. Baktēriju *P. putida* daudzuma izmaiņas suspensijā (kvv/ml) ar apdedzinātām māla granulām četru stundu inkubācijas laikā 20 °C (A) un 30 °C (B) salīdzinājumā ar kontroli bez granulām.

Sasmalcinātu keramikas materiālu antimikrobiālā iedarbība

Mūsu darbā pētīta dažādā temperatūrā apdedzinātu Prometeja mālu granulā, kas sasmalcinātas līdz dažāda izmēra daļiņām, antimikrobiālā aktivitāte. Visu izmēru frakciju paraugiem tika konstatēts stiprs baktericīds efekts, kā arī pH palielināšanās suspensijā, četru stundu laikā sasniedzot 10,45-10,93 materiāliem, kas apdedzināti 1000 °C temperatūrā, un 11,03-11,04 tādiem pašiem materiāliem, kas apdedzināti 800 °C (3. tabula). Noskaidrojām, ka mālu suspensijas inhibē ne tikai baktērijas *Pseudomonas putida*, bet arī *Staphylococcus aureus* un *Escherichia coli*. *E. coli* zaudēja dzīvotspēju jau pēc vienu stundu ilgas inkubācijas visu četru sasmalcināto keramikas frakciju suspensijā, bet *S. aureus* bija nedaudz izturīgākas, un to kolonijas veidojošo vienību skaits vienā stundā samazinājās par 0,2-0,3 log kvv/ml, bet četrās stundās

par 0,7-1,5 log kvv/ml atkarībā no konkrētā materiāla (6. attēls). Pētītajiem materiāliem netika konstatēta antifungālā iedarbība.

800 °C apdedzinātajiem materiāliem bija stiprāka antibakteriālā iedarbība nekā 1000 °C apdedzinātajiem. Kā zināms, apdedzinot ļoti augstās temperatūrās, mainās kristāliskā fāze, tādēļ šādi materiāli lēnāk hidratējas. Ar to varētu izskaidrot termiskās apstrādes ietekmi uz mūsu pētītajām materiālu īpašībām.

Palielinājās arī suspensiju elektrovadītspēja, un aprēķinātais Pīrsona korelācijas koeficients $r=0,84$ liecināja, ka elektrovadītspējai ir cieša saistība ar pH. Mūsu iepriekšējos eksperimentos tika konstatēta korelācija starp pH un elektrovadītspēju ūdens vidē ar dažādi sagatavotām Liepas māla granulām un Prometeja māla granulām [18]. Iespējams, ka pH izmaiņas un ar tām saistīto māla baktericīdo efektu izraisa no māliem izdalītie joni, galvenokārt hidroksīda joni, kas rodas, bāziskajiem māla oksīdiem, tādiem kā CaO un MgO, reaģējot ar ūdeni. Latvijas kvartāra perioda māli ir bagāti ar tiem [19]. Mūsu pētījumā izmantotie māli saturēja 8,78 % CaO un 3,86 % MgO (2. tabula).

Ķīmiski modificētu mālu antimikrobiālā iedarbība

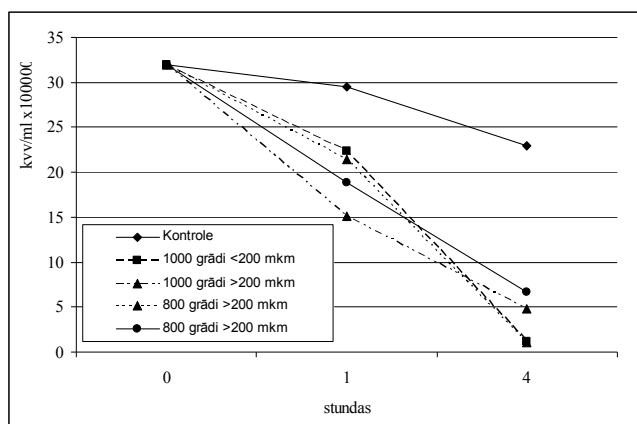
Mālu organokompleksu sastāvā esošās organiskās vielas oktadeciltrimetilamonija hlorīds (ODTMA Cl) un heksadeciltrimetilamonija bromīds (HDTMA Br) pieder pie antimikrobiāliem četrāzvietotiem amonija sāļiem, kas pazīstami kā katjonu virsmas aktīvās vielas (jeb VAV) [20]. Abi VAV saturošie māli samazināja suspensijas pH līdz 2,50-2,36, palielināja tās elektrovadītspēju un iznīcināja baktērijas (3. tabula). Mālu bagātināšanas procesā iegūtie māli arī nedaudz samazināja pH, līdz 4,56, un tiem bija arī neliela baktericīda iedarbība.

Mālu organokomplekss ar abām virsmas aktīvajām vielām – oktadeciltrimetilamonija hlorīdu un heksadeciltri-metilamonija bromīdu – uzrādīja arī fungicīdu efektu. Vielu ietekme bija atkarīga no to koncentrācijas. 0,2 % koncentrācijā sēnes *Cladosporium herbarum* augšana bija kavēta, bet 2 % koncentrācijā sēne neauga nemaz. Dabiskie un bagātinātie Saltišķu atradnes māli neietekmēja sēnes augšanu.

3. TABULA

SASMALCINĀTAS PROMETEJA KERAMIKAS SUSPENSIJAS PH, ELEKTROVADĪTSPĒJA UN IETEKME UZ *P. PUTIDA* DZĪVOTSPĒJU

Māla materiāli	pH		Elektrovadītspēja pēc 4 h, mS/cm	Baktēriju dzīvotspēja, %	
	1 h	4 h		1 h	4 h
Sasmalcinātas Prometeja māla granulas					
Apdedzinātas 1000 °C, frakcija <200 μm	10,34	10,45	0,12	3,0	0,0
Apdedzinātas 1000 °C, frakcija >200 μm	10,73	10,93	0,30	0,0	0,0
Apdedzinātas 800 °C, frakcija >200 μm	11,02	11,04	0,76	0,7	0,0
Apdedzinātas 800 °C, frakcija <200 μm	11,08	11,03	0,84	0,0	0,0
Saltišķu māli					
Dabiski māli	8,93	8,63	0,16	100,0	90,0
Bagātināti māli	4,86	4,56	0,86	85,8	66,0
Mālu organokomplekss ar ODTMA Cl	2,36	2,48	8,38	0,0	0,0
Mālu organokomplekss ar HDTMA Br	2,50	2,40	7,78	0,0	0,0



6. att. Dzīvotspējīgo *Staphylococcus aureus* daudzuma izmaiņas sasmalcinātā Prometeja māla granulu suspensijā.

SECINĀJUMI

Iegūtie rezultāti liecina, ka pētītajiem Latvijas dabiskajiem māliem nepiemīt antimikrobiāla aktivitāte. Kvartāra perioda Prometeja atradnes māla keramikas granulas, gan veselas, gan sasmalcinātas, ūdens vidē nelielā koncentrācijā inhibēja baktēriju augšanu, bet lielākā koncentrācijā nonāvēja baktērijas, t.i., iedarbojās bakteriostatiski un baktericīdi. Keramikas materiālu antimikrobiālo aktivitāti iespējams izskaidrot ar pH palielināšanos suspensijā, kas notiek hidratējoties CaO un citiem bāzisko metālu oksīdiem. Katjonu virsmas aktīvās vielas ODTMA Cl un HDTMA Br saturoši māli uzrādīja gan antibakteriālu, gan antifungālu aktivitāti. Paveras iespējas izstrādāt jaunas antimikrobiālu māla materiālu iegūšanas tehnoloģijas un produktus.

PATEICĪBAS

Pateicamies Dr. habil. sc. ing. V. Švinkam un Dr. sc. ing. R. Švinkai par māla un keramikas granulu ar mērķa īpašībām sagatavošanu. Pētījums veikts Valsts pētījumu programmas „Vietējo resursu (zemes dziļi, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana – jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes)” projekta Nr. 1 „Jaunu tehnoloģiju izstrādāšana inoatīvu produktu radīšanai no Latvijas zemes dziļu resursiem (Zemes dziļes)” ietvaros.

LITERĀTŪRAS SARAKSTS

- [1] Kuršs, V., Stinkule, A. Derīgie izrakteņi. Latvijas Universitāte, Rīga, 1999, 112 lpp.
- [2] Karimniaae-Hamedaani, H.R., Kanda, K., Kato, F. Wastewater treatment with bacteria immobilized onto a ceramic carrier in an aerated system. *J. Biosci. Bioeng.*, 2003, vol. 95, p. 128-132.
- [3] Grundmann, S., Fuß, R., Schmid, M., Laschinger, M., Ruth, B., Schulin, R., Munch, J.C., Schroll, E. Application of microbial hot spots enhances pesticide degradation in soils. *Chemosphere*, 2007, vol. 68, p. 511-517. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.065>
- [4] Berzins, A., Potapova, K., Strikauskas, S., Muter, O. Combination of straw and ceramic materials for biofiltration of volatile hydrocarbons. *Scientific Journal of RTU Material Science and Applied Chemistry*, 2012, vol. 26, p. 127-133.
- [5] Muter, O., Potapova, K., Nikolajeva, V., Petrina, Z., Griba, T., Patmalnieks, A., Svinka, R., Svinka, V. Comparative study on bacteria colonization onto ceramic beads originated from two Devonian clay deposits in Latvia. *Scientific Journal of RTU Material Science and Applied Chemistry*, 2012, vol. 26, p. 134-140.

- [6] Courvoisier, E., Dukan, S. Improvement of *Escherichia coli* growth by kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 2009, vol. 44, p. 67-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.01.010>
- [7] Lynda, B.W., Shelley, E.H., Rossman, F.G., Dennis, D.E. Chemical and mineralogical characteristics of French green clays used for healing. *Clays and Clay Minerals*, 2008, vol. 56, p. 437-542. <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560405>
- [8] Williams, L.B., Haydel, S.E. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. *International Geology Review*, 2010, vol. 52, p. 745-770. <http://dx.doi.org/10.1080/00206811003679737>
- [9] Gant, V.A., Wren, M.W.D., Rollins, M.S.M., Jeanes, A., Hickok, S.S. Three novel highly charged copper-based biocides: safety and efficacy against healthcare-associated organisms. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2007, vol. 60, p. 294-299. <http://dx.doi.org/10.1093/jac/dkm201>
- [10] Sawai, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *J. Microbiol. Methods*, 2003, vol. 54, p. 177-182. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7012\(03\)00037-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-7012(03)00037-X)
- [11] Hewitt, C.J., Bellara, S.R., Andreani, A., Nebe-von-Caron, G., McFarlane, C.M. An evaluation of the anti-bacterial action of ceramic powder slurries using multi-parameter flow cytometry. *Biotechnol. Lett.*, 2001, vol. 23, p. 667-675. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010379714673>
- [12] Haydel, S.E., Remenih, C.M., Williams, L.B. Broad-spectrum *in vitro* antibacterial activities of clay minerals against antibiotic-susceptible and antibiotic-resistant bacterial pathogens. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2008, vol. 61, p. 353-361. <http://dx.doi.org/10.1093/jac/dkm468>
- [13] Williams, L.B., Holland, M., Eberl, D.D. Natural antibacterial clay minerals. *Mineral Soc. Bull.*, 2004, vol. 139, p. 3-8.
- [14] Kostjukovs, J., Actiņš, A., Sarceviča, I., Karasa, J. A method for extraction of smectites from low smectite content clays. EU patent No. EP 2465820 A1, 2010.
- [15] Timmis, K.N. *Pseudomonas putida*: a cosmopolitan opportunist *par excellence*. *Environ. Microbiol.*, 2002, vol. 4, p. 779-781. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1462-2920.2002.00365.x>
- [16] Mpuchane, S.F., Ekosse, G.L., Gashe, B.A., Morobe, I., Coetzee, S.H. Microbiological characterisation of southern African medicinal and cosmetic clays. *Int. J. Environ. Health Res.*, 2010, vol. 20, p. 27-41. <http://dx.doi.org/10.1080/09603120903254025>
- [17] Sawai, J., Kawada, E., Kanou, F., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T., Shimizu, M. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1996, vol. 29, p. 627-633. <http://dx.doi.org/10.1252/jcej.29.627>
- [18] Nikolajeva, V., Griba, T., Petriņa, Z. Dažādu Latvijas mālu šūnainās keramikas granulu pielietošanas iespējas biotehnoloģijā. *Scientific Journal of RTU Material Science and Applied Chemistry*, 2011, vol. 24, p. 106-109.
- [19] Sedmalis, U., Šperberga, I. Porainu keramzīta tipa materiālu ieguve no kārtainiem silikātiem tos termiski apstrādājot 600-1250 °C temperatūras intervālā. *Scientific Journal of RTU Material Science and Applied Chemistry*, 2009, vol. 19, p. 88-92.
- [20] Viera, D.B., Carmona-Ribeiro, A.M. Cationic lipids and surfactants as antifungal agents: mode of action. *J. Antimicrob. Chemother.*, 2006, vol. 58, p. 760-767. <http://dx.doi.org/10.1093/jac/dkl312>

Vizma Nikolajeva, Dr. biol., docent, senior researcher
Department of Microbiology and Biotechnology,
Faculty of Biology, University of Latvia
Address: 4 Kronvalda blvd., Riga LV-1010, Latvia
E-mail: vizma.nikolajeva@lu.lv
Member of the Microbiological Society of Latvia

Tatjana Griba, MSc. biol., laboratory assistant
Institute of Microbiology and Biotechnology, University of Latvia
Address: 4 Kronvalda blvd., Riga LV-1010, Latvia
E-mail: mrs.griba@gmail.com
Member of the Microbiological Society of Latvia

Zaiga Petriņa, MSc. biol., research assistant
Department of Microbiology and Biotechnology,
Faculty of Biology, University of Latvia
Address: 4 Kronvalda blvd., Riga LV-1010, Latvia
E-mail: zaiga.petrina@lu.lv
Member of the Microbiological Society of Latvia

Jūlija Karasa, MSc. chem., chemist
Department of Physical Chemistry,
Faculty of Chemistry, University of Latvia

Address: 48 Kr. Valdemara str., Riga LV-1013, Latvia
E-mail: julija.karasa@lu.lv

Vizma Nikolajeva, Tatjana Griba, Zaiga Petrina, Julija Karasa. Antimicrobial Activity of Natural and Treated Clays

Usually, clay creates a suitable living environment for microorganisms, and some clays and clay materials possess antimicrobial properties that can be used, for example, in medicine and in the production of construction materials. Antimicrobial activity of natural clay and treated clay materials was studied. The results showed that the studied Latvian natural clay samples were devoid of antimicrobial activity. Porous clay ceramic granules made from quaternary deposits of Prometejs clay and sintered at the temperatures from 800 °C to 1150 °C, whole or crushed, in low concentration inhibited the growth of bacteria (Gram-negative *Pseudomonas putida* and *Escherichia coli*, and Gram-positive *Staphylococcus aureus*) in the aquatic environment. At higher concentration, the bactericidal effect was noticed. Suspension alone, without whole or crushed granules, had no effect on the growth or viability of bacteria. Studied ceramic materials showed no antifungal activity. Pearson correlation coefficient $r = 0.84$ showed a close relationship between pH value and electrical conductivity of the suspension. Attempts were made to explain the observed antibacterial effect with the formation of hydroxyl ions and increase of pH in the suspension that occurred during hydration of CaO and other oxides of alkali and alkaline earth metals. Chemically treated clay containing cationic surfactants octadecyltrimethylammonium chloride (ODTMA) and hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) showed both antibacterial and antifungal activity. Clay samples enriched with surfactants reduced the suspension pH to 2.50-2.36, increased its electrical conductivity and destroyed microorganisms. The opportunity for the development of new antimicrobial clay material technologies and products was suggested.

Визма Николаева, Татьяна Гриб, Зайга Петрина, Юлия Карась. Антимикробная активность натуральной и обработанной глины

Обычно глина является дружелюбной средой для микроорганизмов, но иногда глина проявляет антимикробные свойства, которые можно использовать в медицине и производстве стройматериалов. В работе были изучены натуральные и обработанные глины. Результаты показали, что природная латвийская глина не обладает антимикробным эффектом. Пористые керамические гранулы, изготовленные из глины месторождения Прометей, четвертичный период, и обожжённые при температуре от 800 °C до 1150 °C, цельные или измельчённые в небольших концентрациях замедляли рост бактерий (Грамм (-) *Pseudomonas putida* и *Escherichia coli*, и Грамм (+) *Staphylococcus aureus*) в водной среде. Большие концентрации производили бактерицидный эффект. Эффект не наблюдался при отсутствии цельных или измельчённых гранул в суспензии. Изучаемые гранулы не оказали противогрибкового действия. Коэффициент корреляции Пирсона $r = 0.84$ продемонстрировал тесную связь между pH и электропроводностью суспензии. Антибактериальный эффект можно пытаться объяснить образованием гидроксильных ионов и, как следствие, повышением уровня pH. Химически обработанная глина содержала катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ): октадецил триметил хлорид аммония и гексадецил триметил бромид аммония, которые проявили антибактериальную и противогрибковую активность. Образцы глины, обогащённые ПАВ, снизили уровень pH суспензии до 2.50-2.36, что увеличило электропроводность и уничтожило микроорганизмы. В работе предложены возможности развития новых технологий и продуктов антимикробных глинистых материалов.