

B₂O₃-SiO₂-Na₂O 缓释抑菌剂的合成及性能表征

史蕊蕊¹, 李 萌², 裴元生¹

(1. 北京师范大学 教育部水沙科学重点实验室, 环境学院, 北京 100875; 2. 南昌大学 资源环境与化工学院, 南昌 330031)

摘 要: 硼酸盐具有抑菌和抑藻性能, 研究采用高温熔融法合成了以硼为抑菌因子的 B₂O₃-SiO₂-Na₂O 缓释抑菌剂。运用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)及红外光谱(FTIR)表征抑菌剂的理化性能, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定缓释液中硼元素的浓度并分析抑菌剂的缓释特性, 分别以大肠杆菌和金黄色葡萄球菌为受试细菌, 以抑菌圈和抑菌率为指标评价药剂的抑菌效果。结果表明, 抑菌剂均呈无定形非晶形态, 内部[BO₃]和[BO₄]基团的含量不只与 B₂O₃ 有关, 也受 SiO₂ 的影响; 随着 B₂O₃ 含量的降低, 抑菌剂表面结构逐渐致密, 缓释速率降低。随着缓释液中硼浓度的升高, 抑菌剂的抑菌作用增强, 且对金黄色葡萄球菌的抑制效果优于大肠杆菌。其中 B₂O₃ 含量为 55wt% 的 B₂O₃-SiO₂-Na₂O 缓释抑菌剂的抑菌效果最佳, 这为硼系缓释抑菌剂的继续研究及工业化应用提供了参考依据。

关 键 词: 硼; 缓释; 抑菌作用

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Characterizations of B₂O₃-SiO₂-Na₂O Controlled-release Antibacterial Agent

SHI Rui-Rui¹, LI Meng², PEI Yuan-Sheng¹

(1. Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: High temperature melting method has been used to synthesize B₂O₃-SiO₂-Na₂O controlled-release antibacterial agent on account of the functions that borate can inhibit the growth of bacteria and algae. The new inhibitor, a solid agent with controlled-release capability in water, is different from those liquid and gaseous antibacterial agents. In this study, the physicochemical properties of the inhibitor were characterized by XRD, SEM and FTIR. The concentrations of boron in solution were determined by using ICP-AES to determine the release capability of the inhibitor. Moreover the experiments of inhibitory circle and inhibitory rate were carried out to evaluate the antibacterial effects of the inhibitor on *Escherichia Coli* and *Staphylococcus Aureus*. The results indicate that the inhibitors present amorphous structure, with the content of [BO₃] and [BO₄] groups in the internal structure being affected by the amounts and the ratio of B₂O₃ and SiO₂. The agent surface is denser while the release rate decreases with the decrease of B₂O₃ amount. Furthermore, the antibacterial effect enhances with the increase of boron concentration. *S. Aureus* is more sensitive to the inhibitor than *E. Coli*. The inhibitor containing 55wt% of B₂O₃ gets the best antibacterial effect, which exhibits better controlled-release than the others. The present results provide a reference for fur-

further research and industrial application of the antibacterial agent.

Key words: boron; controlled-release; antibacterial effect

硼是一种非金属元素,在自然界中以化合物形式存在,硼化合物可以抑制细菌和藻类的生长并降低其活性^[1-2]。硼酸盐可以抵抗害虫和真菌,常被用作杀虫剂和木材防腐剂^[3-4]。由此可见,硼在抑制生物活性方面具有显著效果。但是,在缓释型银系硼硅酸盐抑菌剂的研究中,人们往往只关注银,却忽略了硼的缓释和抑菌作用^[5-6]。而事实上,银是一种贵金属且释放到水体中易产生二次污染^[7],因此银系抑菌剂不宜大规模工业生产和应用,而对硼以及缓释型固体抑菌剂的研究仍有广阔的前景^[8-9]。

固体抑菌剂运输方便,投药简单,药效持久,理应是工业水处理的最好选择,但是,目前一些工业循环水的抑菌剂主要还是氯和臭氧^[10-12],如循环冷却水、中央空调系统和游泳池等。这些抑菌剂是液体或者气体形式,药效可持续时间太短,需要不断投加,且微生物易产生抗药性^[13]。因此,对固体抑菌剂的研究具有现实意义,其中缓释型固体抑菌剂因依赖抑菌因子的缓慢释放达到持续性抑菌效果而更具有研究意义^[9]。

本工作将研究一种新型 $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 缓释抑菌剂,不含银等贵金属,节约了成本,且减少了二次污染。通过对抑菌剂缓释性能的研究以及完整的抑菌测试,筛选出最佳的原料配比,为水处理应用中药剂的投加周期和投加量提供依据。该抑菌剂有望取代氯,应用于冷却水和游泳池等循环水系统中。

1 实验方法

1.1 材料

硼酸(H_3BO_3 , AR)、硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, AR)和二氧化硅(SiO_2 , AR)购自西陇化工股份有限公司。胰蛋白胨、酵母提取物、氯化钠($NaCl$, AR)、琼脂粉、牛津杯和培养皿购自生工生物工程(上海)股份有限公司。大肠杆菌(*Escherichia coli*, CMCC(B)44102)和金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*, CMCC(B)26003)购自中国科学院微生物研究所。

1.2 固体抑菌剂的合成

1.2.1 组分设计

在 $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 缓释抑菌剂中, B_2O_3 作为抑菌因子的提供者,兼具助熔剂的作用,可降低抑菌

剂的合成温度; SiO_2 是抑菌剂无规则网络的形成体,支撑其成型; Na_2O 为助溶剂,促进抑菌剂在水中的溶解。考虑到抑菌剂的合成温度以及抑菌作用对于硼浓度的要求,设计各组分含量如表 1 所示。

1.2.2 合成方法

由硼酸和硼砂提供 B_2O_3 , 硼砂提供 Na_2O , 将硼酸、硼砂和 SiO_2 按照设计好的比例放入研钵中充分研磨,使其混合均匀,置于刚玉坩埚中。为了减少硼挥发,先将 SX-G05162 节能箱式电炉预热至 $1000^\circ C$,再放入坩埚。烧制 1 h 后取出,将熔融状态的抑菌剂倒在石墨模具中骤冷成型,水洗除去表面杂质,然后在 $105^\circ C$ 烘干,即可得到 $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 缓释抑菌剂。

1.3 抑菌剂表征

用 S-4800 场发射扫描电镜观察成型后的抑菌剂表面形态,加速电压 5 kV,发射电流 10.6 μA ,工作距离 8 mm。将抑菌剂充分磨细,过 200 目网筛,用 χ' pert pro MPD 多晶 X 射线衍射仪分析抑菌剂内部的晶体结构,扫描范围 $0 \sim 90^\circ (2\theta)$,扫描速率 $2^\circ/min$,管电压 40 kV,管电流 40 mA。磨细后的粉末用 NEXUS 670 傅里叶红外光谱仪分析不同抑菌剂内部基团结构的变化,摄谱范围 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 2 cm^{-1} 。

1.4 缓释性能测定

通过单位质量的抑菌剂在水溶液中缓释出抑菌因子的量来表示缓释性能。取质量相同,颗粒大小相近的抑菌剂 1 g,溶于 100 mL 去离子水中,每隔 1~2 d 取样,用 SPS8000 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定缓释液中硼的浓度。

1.5 抑菌性能测试

1.5.1 菌种活化与培养

取大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的保藏斜面,用灭菌后的接种环刮取菌苔,置于新鲜的 LB 液体培养基中,在 $37^\circ C$ 、160 r/min 条件下,在 BS-1E 数

表 1 $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 抑菌剂各组分的含量
Table 1 Composition of the $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ inhibitor

Inhibitor	$B_2O_3/wt\%$	$Na_2O/wt\%$	$SiO_2/wt\%$
1	70	12.4	17.6
2	65	11.5	23.5
3	60	10.6	29.4
4	55	9.8	35.2

显振荡培养箱中培养 12 h, 然后按照 1: 100 的接种量继续扩大培养。取菌悬液稀释涂板, 然后挑取单菌落接种到 100 mL 的 LB 液体培养基中, 培养 10 h 制成菌悬液, 放在 4 °C 冰箱中备用。

实验所用器皿和培养基均经过 LDZX-50FBS 立式压力蒸汽灭菌锅 121 °C、24 min 的高压灭菌, 实验操作均在紫外线照射灭菌 30 min 后的超净台中进行。

1.5.2 抑菌圈

取 50 μ L 菌悬液均匀涂布在 LB 固体培养基平板上, 每个平板中均匀放置 3 只牛津杯作为平行样。将抑菌剂完全缓释后的缓释液稀释不同倍数, 使硼浓度分别为 0.5、1、1.5 和 2 mg/mL。缓释液过 0.22 μ m 的滤膜除菌后, 取 260 μ L 加入牛津杯中, 对照组加等量的无菌水。将培养平板放在 4 °C 冰箱中 12 h, 使缓释液能够均匀扩散, 然后取出在 37 °C 恒温培养箱中培养 24 h 后, 用游标卡尺量取抑菌圈的直径。

1.5.3 抑菌率

取初始浓度为 2×10^9 个/mL 的菌悬液, 按照 1:100 的接种量接种到含有 LB 培养基的锥形瓶中。每个实验组加入等体积的缓释液, 使硼的浓度分别是 0.4、0.5、1、1.5 和 2 mg/mL, 设置 3 个平行样, 对照组加等量的去离子水。将锥形瓶置于 37 °C 恒温振荡培养箱中, 160 r/min 振荡培养 24 h, 在 600 nm^[14] 处用瑞士 Tecan Infinite M200 酶标仪测定对照组和实验组的吸光度值(OD)。

$$\text{抑菌率}(\%) = \frac{(\text{对照组 } OD_{600} - \text{实验组 } OD_{600})}{\text{对照组 } OD_{600}} \times 100\%$$

2 实验结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

从图 1 可以看出, XRD 图谱中没有出现特征峰, 说明 B_2O_3 与硅酸盐网络结构相容^[15], 抑菌剂内部没有形成晶体。随着 B_2O_3 含量的增加, 四种抑菌剂

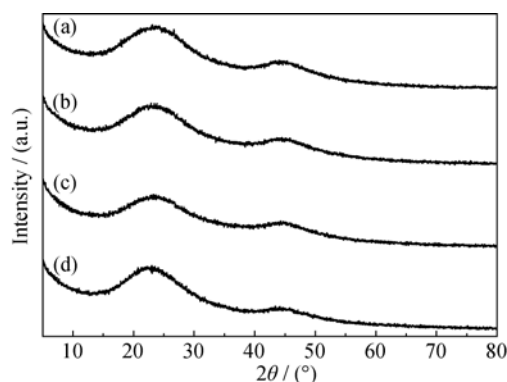


图 1 不同抑菌剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different inhibitors

(a) Inhibitor-1; (b) Inhibitor-2; (c) Inhibitor-3; (d) Inhibitor-4

的衍射图谱没有明显的差别, 每种抑菌剂都是无定形非晶态。抑菌剂在 2θ 为 $15^\circ \sim 30^\circ$ 和 $40^\circ \sim 50^\circ$ 范围内均出现驼峰, 这可能是由于晶体成核的位置^[16]。一般来说, 非晶体结构的物质较晶体结构更易溶于水, 晶体结构通常比较稳定^[17]。而 B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O 抑菌剂的非晶体结构的不稳定性, 使其可以在水中缓慢溶解, 符合抑菌剂对缓释性能的要求。

2.2 扫描电镜分析

图 2 中(a~d)分别是抑菌剂 1、2、3 和 4 的 SEM 照片, 从图中可以看出, 抑菌剂 1、3 和 4 表面没有晶体微粒, 这与 XRD 分析结果一致。抑菌剂 2 表面有些无规则、不均匀地分布小颗粒, 但是经 XRD 检测, 抑菌剂中并不含有晶体结构, 可见这些小颗粒并非晶体微粒, 而可能是由冷却过程中药剂表面受热不均匀导致的。综合四种抑菌剂的表面形态, 随着 B_2O_3 含量的降低, SiO_2 含量增加, 抑菌剂表面有趋于结合紧密的趋势, 这可能是由于 SiO_2 是抑菌剂无规则网络的形成体, SiO_2 含量增加时, 它所能提供的结合位点增多, 不同原子之间的结合更为紧密^[5]。

2.3 红外光谱分析

图 3 是抑菌剂的红外光谱图, 在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内共有六处较为明显的特征吸收峰。表 2 为

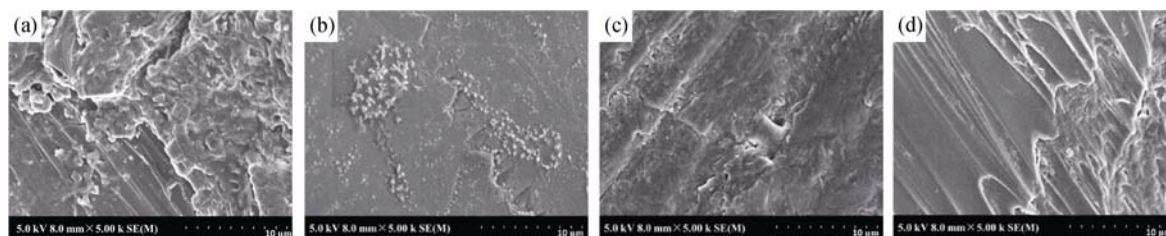


图 2 不同抑菌剂的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images for different inhibitors

(a) Inhibitor-1; (b) Inhibitor-2; (c) Inhibitor-3; (d) Inhibitor-4

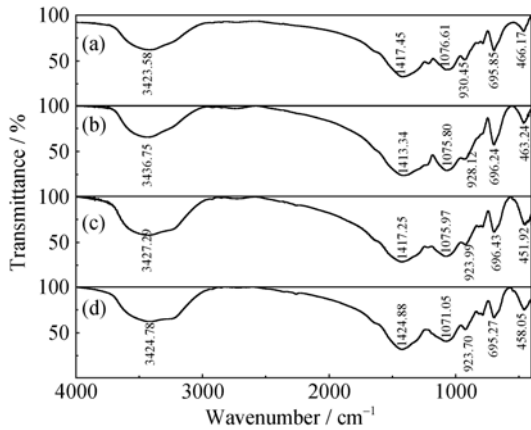


图 3 不同抑菌剂的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of different inhibitors

(a) Inhibitor-1; (b) Inhibitor-2; (c) Inhibitor-3; (d) Inhibitor-4

表 2 硼硅酸盐材料中各基团的红外吸收光谱特征振动
Table 2 Characteristic vibration reflected by infrared absorption spectrum of each group in borosilicate materials

Wavenumber/cm ⁻¹	Corresponding characteristic vibration ascription
3423–3426	H–O stretching vibration peak
1413–1424	[BO ₃] anti symmetrical stretching vibration peak
1071–1076	[BO ₄] anti symmetrical stretching vibration peak
923–930	[BO ₄] anti symmetrical stretching vibration peak
686–696	[BO ₃] flexural vibration peak
451–466	Si–O–Si flexural vibration peak

硼硅酸盐材料结构中各基团的红外特征峰归属^[18-21]。对比抑菌剂 2、3 和 4 的图谱发现,随着 B₂O₃ 含量的降低, [BO₃]和[BO₄]基团的峰强均越来越小,且吸收峰的位置逐渐向高波数方向移动,说明[BO₃]的数量在减少,而与[BO₃]直接相连的[BO₄]数量也在减少。同时,由于[BO₄]中的 B–O 键能小于[BO₃]中的 B–O 键能,因此[BO₄]的存在弱化了[BO₃]中 B–O 键的强度,使得吸收峰的振动频率减小,所以吸收峰向着波数增大的方向移动^[22]。

此外,在抑菌剂 1 的配比中, B₂O₃ 的含量最高,但是[BO₃]和[BO₄]的振动峰强度均不是最大的,即[BO₃]和[BO₄]基团的含量没有随 B₂O₃ 的含量升高而增多。这是由于在硼硅酸盐材料中, [BO₄]带负电,为了维持电中性,其周围会围绕带正电的基团,但是它们彼此不能直接相连,必须有不带电的[SiO₄]隔离^[23],而抑菌剂 1 中, SiO₂ 含量最少,因此[SiO₄]基团也最少,不能作为隔离物存在于结构体系中,导致[BO₄]形式的基团含量少,与之相连的[BO₃]基

团含量也少,因此[BO₃]和[BO₄]的峰强较低,硼可能以其它不带电的基团形式存在。

2.4 缓释性能分析

图 4 为常温下 B₂O₃-SiO₂-Na₂O 抑菌剂在水中缓释出硼的浓度变化,其中 R² 表示拟合度, V_m 表示最大缓释速率。从图 4 可以看出, B₂O₃ 含量越低, R² 越大,即硼的缓释曲线与多项式的拟合度越好,缓释越稳定。抑菌剂缓释出硼的量随时间呈非线性增加,缓释速率逐渐变小到零,硼含量最终维持在一个相对稳定的水平上。四种抑菌剂完全缓释后硼浓度分别是 1.97、1.80、1.55 和 1.45 mg/mL,结合 V_m 便可估算不同时间点溶液中硼的含量及其缓释率。

四种抑菌剂完全缓释所需时间分别为 16、20、33 和 50 d,这与它们的表面结构相关,表面越是致密,结构越是均匀,缓释时间越长。此外,由于缓释型抑菌剂要求抑菌因子的溶出速度在不同时间内应比较稳定,这样便于估算药剂的使用量、作用时间和抑菌效果^[24]。因此,从缓释时间及稳定性上对比缓释性能,抑菌剂的缓释效果: 抑菌剂 4>抑菌剂 3>抑菌剂 2>抑菌剂 1。

2.5 抑菌性能分析

2.5.1 抑菌圈

表 3 列出了不同配比的抑菌剂分别在硼浓度为 0.5、1、1.5 和 2 mg/mL 时的抑菌圈直径,当抑菌直径>20 mm,时为极敏感“+++”, 15 mm<抑菌直径<20 mm 为高敏“++”, 10 mm<抑菌直径<15 mm 为中敏“+”, 抑菌直径<10 mm 为低敏或无效“-”^[25],由此可判断出细菌对抑菌剂的敏感度。从表中可以看出,随着硼浓度升高,抑菌圈直径均越来越大,细菌对抑菌剂的敏感度越来越高,即抑菌效果越来越好。而硼浓度相同时,细菌对不同抑菌剂的敏感度基本相同。抑菌圈定性说明了硼对大肠杆菌和金

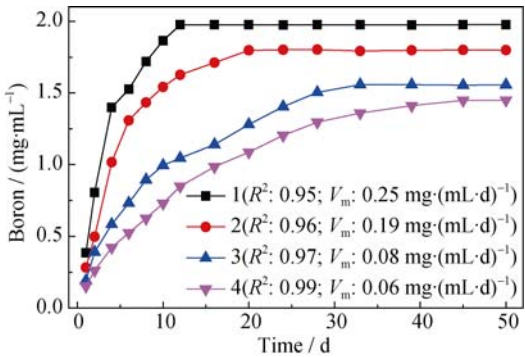


图 4 不同抑菌剂在常温下缓释出硼的量(mg/mL)

Fig. 4 Concentration of controlled-releasing boron of different inhibitors at room temperature (mg/mL)

表 3 抑菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌圈/mm
Table 3 Inhibitory circle of *E. Coli* and *S. Aureus* against inhibitor/mm

Inhibitor	Boron /(mg·mL ⁻¹)	<i>E. coli</i>				<i>S. aureus</i>			
		0.5	1	1.5	2	0.5	1	1.5	2
1	Diameter	<10	10±0.5	12±0.5	15±0.5	11±0.5	17±0.5	19±0.5	30±0.5
	Sensitivity	—	+	+	+	+	++	++	+++
2	Diameter	<10	10±0.5	11±0.5	17±0.5	13±0.5	17±0.5	20±0.5	23±0.5
	Sensitivity	—	+	+	++	+	++	++	+++
3	Diameter	<10	11±0.5	13±0.5	18±0.5	14±0.5	17±0.5	19±0.5	22±0.5
	Sensitivity	—	+	+	++	+	++	++	+++
4	Diameter	<10	14±0.5	14±0.5	16±0.5	12±0.5	16±0.5	20±0.5	30±0.5
	Sensitivity	—	+	+	++	+	++	+++	+++

黄色葡萄球菌均有抑菌效果, 且后者优于前者。由于两种细菌分别属于革兰氏阴性菌和阳性菌, 主要区别在于细胞壁的不同^[26], 因此硼抑菌的作用位点可能在细胞壁上。肽聚糖是原核微生物细胞壁的重要组成部分, 它是一种多糖, 含有多个羟基, 硼能与羟基结合, 且与两个以上的羟基基团的反应更强烈^[27], 因此硼可能与肽聚糖形成络合物, 进而影响细胞壁的合成, 达到抑菌效果。而金黄色葡萄球菌细胞壁中肽聚糖的含量比大肠杆菌多, 因此效果更显著。

2.5.2 抑菌率

图 5 是不同抑菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率, 从图中可以看出, 随着硼浓度升高, 抑菌剂对大肠杆菌的抑菌率有增大的趋势。此外, 当硼浓度≤1mg/mL 时, 抑菌剂对金黄色葡萄球菌

的抑菌率高于大肠杆菌; 而当硼浓度>1.5 mg/mL 时, 抑菌剂对二者的抑菌率差别不大, 均达到 99% 以上。因此, 抑菌率定量说明了抑菌剂对金黄色葡萄球菌的抑菌效果优于对大肠杆菌的抑菌效果。

对比四种抑菌剂的抑菌效果, 对于大肠杆菌来说, 当硼浓度为 0.5 mg/mL 时, 各抑菌剂的抑菌率差别不大; 而当硼浓度升高到 1 mg/mL 时, 抑菌剂 4 的抑菌率明显高于其他三种; 当硼浓度继续升高时, 四种抑菌剂的抑菌率均达到 99% 以上。对于金黄色葡萄球菌, 当硼浓度为 0.4 mg/mL 时, 抑菌剂 4 的抑菌率已达到 95% 以上, 而其他三种抑菌剂的抑菌率均在 90% 以下; 当硼浓度升高到 0.5 mg/mL 时, 四种抑菌剂的抑菌率均已达到 99% 以上。因此, 抑菌剂中, 抑菌剂 4 的抑菌效果最好。

3 结论

实验研究了 B₂O₃ 含量≥55% 的 B₂O₃-SiO₂-Na₂O 缓释抑菌剂, 在 1000 °C 的熔制条件下即可合成表观较好的抑菌剂, 且抑菌剂均呈无定形非晶态。抑菌剂缓释出的硼可以抑制大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的生长, 抑菌效果随着硼浓度的增大越来越好, 且对金黄色葡萄球菌的抑制效果优于大肠杆菌。此外, 研究的抑菌剂的缓释性能和抑菌性能表现出良好的一致性, B₂O₃ 含量为 55wt% 的抑菌剂效果最好, 这为硼系缓释抑菌剂的继续研究与应用提供了参考依据。该抑菌剂有望取代氯, 应用于循环水系统中。

参考文献:

[1] GUNES Y. Inhibition of boric acid and sodium borate on the biological activity of microorganisms in an aerobic biofilter. *Environmental Technology*, 2013, **34**(9): 1117–1121.

[2] LIU H, CHEN X Q, PEI Y S. Acute toxic effects of boron compounds on chlorella vulgaris. *Research of Environmental Sciences*,

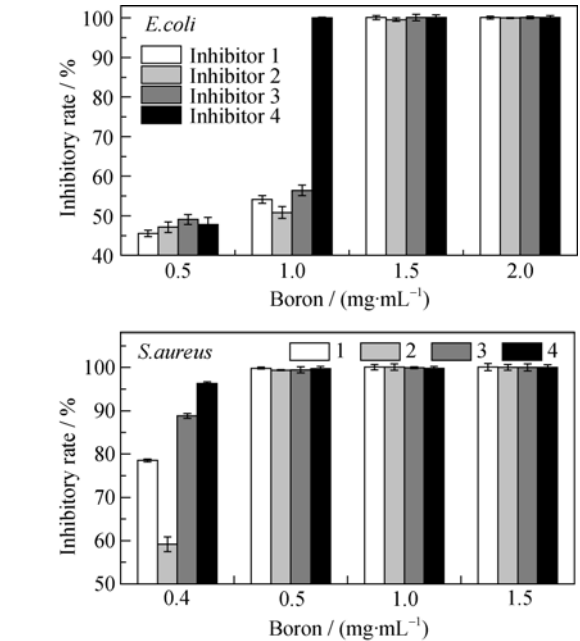


图 5 不同抑菌剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率
Fig. 5 Inhibitory rate of *E. Coli* and *S. Aureus* against different inhibitors

- 2015, **28(12)**: 1887–1894.
- [3] GENTZ M C, GRACE J K. A review of boron toxicity in insects with an emphasis on termites. *Journal of Agricultural and Urban Entomology*, 2006, **23(4)**: 201–207.
- [4] THEVEN M F, TONDI G, PIZZI A. Environmentally friendly wood preservative system based on polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. *Maderas-Ciencia Y Tecnologia*, 2010, **12(3)**: 253–257.
- [5] LUCACEL R C, RADU T, TATAR A S, *et al.* The influence of local structure and surface morphology on the antibacterial activity of silver-containing calcium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, **404**: 98–103.
- [6] LIU J C. Study on inorganic antibacterial borosilicate glass and its performance. *Journal of Zhejiang Fashion Institute of Technology*, 2009, **04**: 63–66.
- [7] KRIZKOVA S, RYANT P, KRYSOFOVA O, *et al.* Multi-instrumental analysis of tissues of sunflower plants treated with silver(I) ions—plants as bioindicators of environmental pollution. *Sensors*, 2008, **8(1)**: 445–463.
- [8] LESNIKOWSKI Z J. Recent developments with boron as a platform for novel drug design. *Expert Opinion on Drug Discovery*, 2016, **11(6)**: 569–578.
- [9] PEREVRA A M, GONZALEZ M R, ROSATO V G, *et al.* A-type zeolite containing $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$ as inorganic antifungal for waterborne coating formulations. *Progress in Organic Coatings*, 2014, **77(1)**: 213–218.
- [10] HAN Y, TIAN Y M, PING W U, *et al.* Compound preparation of biocide in reclaimed water used as circulating cooling water. *China Water and Wastewater*, 2013, **29(21)**: 107–110.
- [11] QIU Z Z, YANG L, LI D L, *et al.* Application of ozone technological process for recirculated cooling water treatment in central air-conditioning system of subway stations. *Water Purification Technology*, 2011, **30(1)**: 53–57.
- [12] HOFFMANN M. Ozone-bromine treatment—water treatment in public pools without chlorine—a new standard? *Ozone Science and Engineering*, 2015, **37(5)**: 456–466.
- [13] MILLER H C, WYLIE J, DEJEAN G, *et al.* Reduced efficiency of chlorine disinfection of naegleria fowleri in a drinking water distribution biofilm. *Environmental Science and Technology*, 2015, **49(18)**: 11125–11231.
- [14] SEZONOV G, JOSELEAU-PETIT D, DARI R. Escherichia coli physiology in luria-bertani broth. *Journal of Bacteriology*, 2007, **189(23)**: 8746–8749.
- [15] ZHAO Y N, WU Y L, ZHANG W L. Study on phase separation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glass. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2005, **06**: 70–72, 119.
- [16] KAUR K, SINGH K J, ANAND V. Structural properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ glasses for gamma ray shielding applications. *Radiation Physics and Chemistry*, 2015, **120**: 63–72.
- [17] WANG W H. The nature and properties of amorphous matter. *Progress in Physics*, 2013, **33(5)**: 177–351.
- [18] TANG Y, JIANG Z, SONG X. NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, **112(1–3)**: 131–135.
- [19] VERHOEF A H, HARTOG H W. Structure and dynamics of alkali borate glasses—a molecular dynamics study. *Journal of Non-Crystalline Solid*, 1995, **182**: 235–247.
- [20] ZHANG X, LI J M, LI C Z. The research of IR and crystal structure in borax. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, **37(08)**: 77–79.
- [21] DOWEIDAR H, EL-DAMRAWI G, AL-ZAIBANI M. Distribution of species in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses as probed by FTIR. *Vibrational Spectroscopy*, 2013, **68(9)**: 91–95.
- [22] EL-EGILI K. Infrared studies of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses. *Physica B-Condensed Matter*, 2003, **325(02)**: 340–348.
- [23] 万军鹏. 浮法硼硅酸盐平板玻璃组成、结构与性能的研究. 武汉: 武汉理工大学博士学位论文, 2008.
- [24] REGEV-SHOSHANI G, KO M, MILLER C, *et al.* Slow release of nitric oxide from charged catheters and its effect on biofilm formation by Escherichia coli. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2010, **54(1)**: 273–279.
- [25] LIU J, WANG H Y, ZHAO S J. Determination of the antibacterial activity of galla chinensis on pathogen vibrio of pseudosciaena crocea by oxford plate assay system. *Ocean Science*, 2009, **33**: 44–47.
- [26] SEVERIN A I, KOKEGUCHI S, KATO K. Chemical composition of Eubacterium nodatum cell wall peptidoglycan. *Archives of Microbiology*, 1989, **151(4)**: 353–358.
- [27] SAMMAN S, NAGHII M R, WALL P L, *et al.* The nutritional and metabolic effects of boron in humans and animals. *Biological Trace Element Research*, 1998, **66(1/2/3)**: 227–235.