

ZBIGNIEW WZOREK, MICHAŁ KONOPKA\*

## NANOSREBRO – NOWY ŚRODEK BAKTERIOBÓJCZY

### NANOSILVER – A NEW BACTERICIDAL AGENT

#### Streszczenie

Celem podejmowanych działań jest opracowanie technologii otrzymywania płynów dezynfekcyjnych i bakteriobójczych o własnościach dezodorujących, które mogą być stosowane do dezynfekcji i dezodoryzacji pomieszczeń, urządzeń technologicznych i linii produkcyjnych używanych w przemyśle mięsnym i spożywczym, jak również pomieszczeń i urządzeń do przechowywania wyrobów mięsnych i spożywczych, a także do likwidacji odorów w gazach odlotowych i z instalacji technologicznych przetwarzających odpady mięsne.

Wśród najnowszych rodzajów środków bakteriobójczych wyróżnia się zwłaszcza nanosrebro, stosowane w roztworach wodnych. Bakteriobójcze własności srebra znane były już w starożytności, kiedy to używano srebrnych pucharów do picia wody, aby uchronić się od zarazy. Powodowanie śmierci bakterii, pleśniaków, grzybów i różnych zarodników przez związki srebra zostało poznane już na początku dziewiętnastego wieku, ale nie potrafiono wtedy określić mechanizmu tego działania. Dziś wiadomo, że toksyczne dla mikroorganizmów są jony srebra, które działają bezpośrednio na ich pojedyncze komórki. Dzięki katalitycznym właściwościom srebra utlenieniu ulega materiał genetyczny komórki.

*Słowa kluczowe: nanosrebro, środek bakteriobójczy*

#### Abstract

The goal of our work is new technology for production of disinfection and bactericidal liquids having deodorization properties. These liquids could be used to disinfection and deodorization of production room, equipments and technological lines in meat and grocery industry and storage rooms or machinery to store such products too. Another possible implementation could be minimization of unpleasant odours in gas from waste meat industry.

Among new kind of bactericidal agents distinguish a nano silver used in water solutions. Silver bactericidal properties were known in ancient, when the water from silver dishes was drunk to prevent of infection. Silver ability to bacterium, mould, fungus and different spore kill was recognized in XIX century, but the killing mechanism was unknown. Actually we know that the killing mechanism of silver ions to microorganism resulted with their direct impact on to singly cells. Silver catalyses property influence on the oxidation of cell genetic material.

*Keywords: nanosilver, bactericidal agent*

\* Dr inż. Zbigniew Wzorek, dr inż. Michał Konopka, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Celem podejmowanych badań jest opracowanie technologii otrzymywania płynów o własnościach dezodorujących, które mogą być stosowane do dezynfekcji i dezodoryzacji pomieszczeń, urządzeń technologicznych i linii produkcyjnych używanych w przemyśle mięsnym i spożywczym, jak również pomieszczeń i urządzeń do przechowywania wyrobów mięsnych i spożywczych, a także do likwidacji odorów w gazach odlotowych i z instalacji technologicznych przetwarzających odpady mięsne.

Podstawowym problemem przemysłu spożywczego jest dezynfekcja obiektów i linii produkcyjnych, która zapobiega rozwojowi różnego rodzaju bakterii i grzybów z rodziny pleśniowatych. W tym celu stosuje się różnego rodzaju środki już od bardzo dawna. Historycznie pierwsze metody konserwacji i dezynfekcji polegały na stosowaniu wyciągów roślinnych z chrzanu, czosnku, cebuli, pokrzywy czy też wodnych roztworów kwasu octowego. Kwas nadoctowy jest do tej pory jednym z najczęściej stosowanych środków bakteriobójczych używanym w wielu płynach dezynfekcyjnych. Wodorotlenek wapnia, w postaci roztworu tzw. mleka wapiennego, jest najczęściej stosowany jako środek bakterio- i grzybobójczy, np. do dezynfekcji pomieszczeń gospodarczych, bielenia drzew etc. Dezynfekcja pozwala na zapobieganie rozkładowi produktów mięsnych i spożywczych, powodującemu silne wydzielanie związków chemicznych o bardzo nieprzyjemnym zapachu.

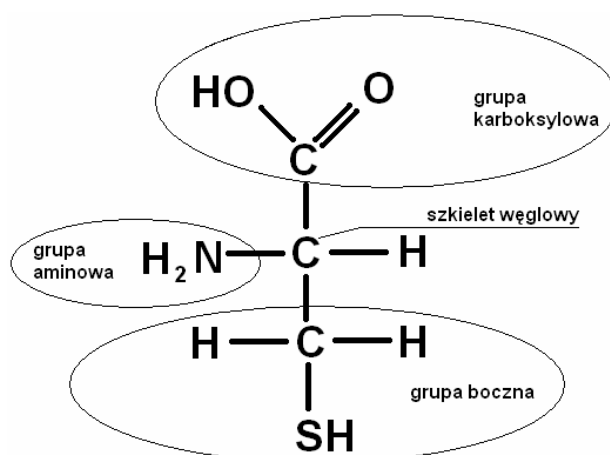
Współczesne środki dezynfekcyjne, bakteriobójcze i dezodorujące zawierają zwykle kilka składników typowych dla środków myjących, takich jak środki powierzchniowo czynne, emulgatory, środki kompleksujące, antyflokulanty, środki spieniające i inne składniki w różnych proporcjach i składach, w zależności od przeznaczenia płynów. Główną rolą tych mieszanin jest stworzenie odpowiednich warunków fizykochemicznych do efektywnego działania alkaliów, a zwłaszcza roztworu wodorotlenku sodu, który jest głównym składnikiem bakteriobójczym wszystkich przemysłowych płynów dezynfekcyjnych i dezodorujących o własnościach bakteriobójczych.

Wśród najnowszych rodzajów środków bakteriobójczych wyróżnia się zwłaszcza nanosrebro, stosowane w roztworach wodnych. Bakteriobójcze własności srebra znane były już w starożytności, kiedy to do picia wody używano srebrnych pucharów, aby uchronić się od zarazy. Powodowanie śmierci bakterii, pleśniaków, grzybów i różnych zarodników przez związki srebra poznano już na początku dziewiętnastego wieku, ale nie potrafiono wtedy określić mechanizmu tego działania. Dziś wiadomo, że toksyczne dla mikroorganizmów są jony srebra, które działają bezpośrednio na ich pojedyncze komórki. Dzięki katalitycznym właściwościom srebra utlenieniu ulega materiał genetyczny komórki [1].

Ściana komórkowa bakterii jest zbudowana inaczej niż np. ściana komórkowa komórki roślinnej – ma swoisty, skomplikowany skład chemiczny (cukrowo-tłuszczowo-peptydowy). U bakterii głównym składnikiem ściany komórkowej jest peptydoglikan (mureina), składający się z długich łańcuchów wielocukrowych, połączonych ze sobą przez krótkie mostki peptydowe aminokwasów – cząsteczek organicznych zbudowanych z atomów węgla (C), wodoru (H), tlenu (O), azotu (N) i czasem siarki (S) (metionina, cysteina).

Jednym z aminokwasów wchodzących w skład ściany komórkowej bakterii jest cysteina (ryc. 1). Siarka jest niezbędna do syntezy białek i witamin oraz tworzenia składników łańcucha transportu elektronów. Aminokwasy różnią się między sobą tylko tzw. grupą boczną (wyjątkiem jest prolina). Właściwości chemiczne danego aminokwasu wynikają

z budowy i własności grupy bocznej. Aminokwasy połączone są między sobą tzw. wiązaniem peptydowym:  $-\text{CONH}-$ .



Ryc. 1. Wzór strukturalny cysteiny

Fig. 1. Structural formula of cysteine

Grupa  $-\text{SH}$  w cysteinie, czyli grupa tiolowa, jest bardzo reaktywna. Dwie cysteiny mogą połączyć się przez grupy tiolowe, tworząc mostek disiarczkowy (disulfidowy):  $-\text{S}-\text{S}-$  w tym samym łańcuchu lub też w dwóch różnych łańcuchach polipeptydowych. Są to silne wiązania atomowe występujące zwykle w liczbie kilku lub kilkunastu w jednej cząsteczce białkowej. Odgrywają one ważną rolę w tworzeniu struktury trzeciorzędowej białek – zapewniają stabilizację struktury.

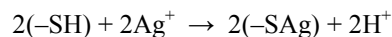
## 2. Metody dezaktywacji bakterii [2, 3]

### 2.1. Utlenianie katalityczne

Srebro, na poziomie atomowym, ma zdolność pochłaniania tlenu oraz działania jako katalizator utleniania. Tlen atomowy absorbowany na powierzchni jonów srebra w roztworze zaczyna czynnie reagować z „wystającymi” grupami tiolowymi ( $-\text{SH}$ ) otaczającymi powierzchnię bakterii lub wirusów, usuwając z nich atomy wodoru (tworząc np. wodę) i powodując tym samym wytworzenie przez atomy siarki wiązań typu  $-\text{S}-\text{S}-$ . Bakteria traci możliwość oddychania, gdyż zamykane są dotychczasowe (ułożone w poprzek błony komórkowej) „kanały” przenoszenia elektronów, tzw. łańcuch oddechowy. Prowadzi to do obumarcia bakterii. Dla wyjaśnienia – utlenianie nie musi być sprzężone ze wzbogacaniem utlenianej substancji w tlen. Istotą utleniania jest oderwanie od substratu elektronów (zwykle odrywane są jednocześnie dwa elektrony), czemu z reguły towarzyszy odłączenie od nich dwóch protonów ( $\text{H}^+$ ) i ich przeniesienie na odpowiedni akceptor. Dzięki katalitycznym właściwościom srebra i obecności tlenu aktywnego utlenieniu ulega materiał genetyczny komórki.

## 2.2. Reakcja ze ścianą komórki bakterii

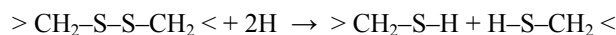
Srebro reaguje z odsłoniętymi peptydoglikanami, uniemożliwiając oddychanie komórkowe, co powoduje ich unicestwienie. Powstaje



Ponieważ komórki ssaków mają zupełnie inną powłokę – brak peptydoglikanów – więc srebro nie działa na nie. Wymienione oddziaływanie srebra jest ukierunkowane na strukturę komórkową. Każda komórka bez ścianki chemicznie odpornej jest podatna na oddziaływanie srebra. Dotyczy to wszelkich bakterii i innych organizmów bez ścianek komórkowych, jak na przykład wirusów międzykomórkowych.

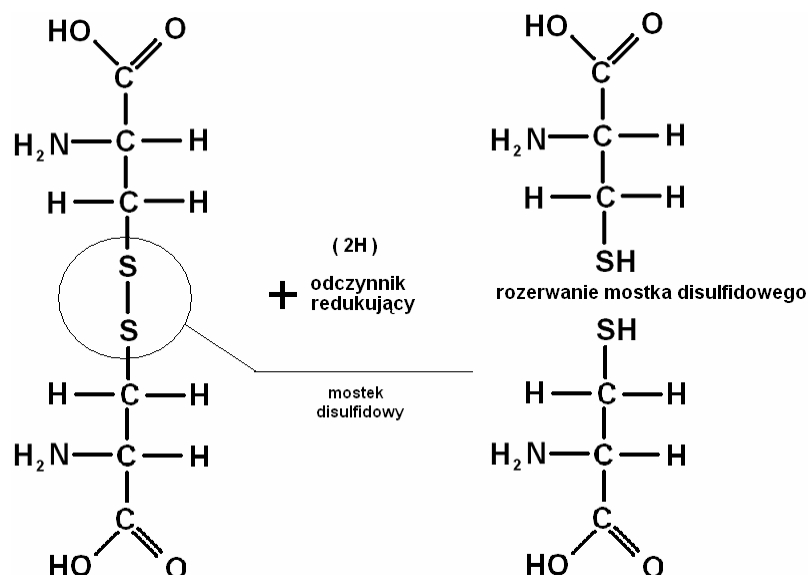
## 2.3. Denaturacja białka

Denaturacja białka polega na takiej zmianie jego budowy przestrzennej, która powoduje zanik aktywności biologicznej. Wiązania disulfidowe  $-S-S-$  ulegają rozszczepieniu w obecności odczynników redukujących ( $2H$ ). Powstaje



W wyniku rozerwania wiązań disiarczkowych zniszczeniu ulegają struktury przestrzenne białka – prowadzi to do zaniku aktywności biologicznej białka.

Inne czynniki denaturujące białko to: kwasy, zasady, alkohol, stężone roztwory mocznika, temperatura. W większości wypadków denaturacja białek jest procesem nieodwracalnym.



Ryc. 2. Proces denaturacji białek

Fig. 2. Protein denaturation process

#### 2.4. Wiązania z DNA

Badania wykonane w odniesieniu do *Pseudomonas Aeruginosa*, bakterii odpornej i trudnej do zwalczania, wykazały, że jej organizm pochłania 12% srebra. Mimo iż pozostaje niejasny mechanizm wiązania srebra z DNA bakterii bez uszkodzenia wiązań wodorowych, to proces ten zapobiega rozwijaniu DNA, który stanowi ważny etap w rozmnażaniu komórek.

### 3. Płyny dezynfekcyjne z dodatkiem nanocząstek srebra

Wodne roztwory zawierające nanocząsteczki metalicznego srebra o wymiarach rzędu  $10^{-12}$  m osadzone na różnych nośnikach, np. krzemionkowych lub polimerowych, są jednym z najnowocześniejszych i najskuteczniejszych środków dezynfekcyjnych [4–6]. Najczęściej stosowany jest produkt na bazie wody z cząsteczkami nanokompozytu srebra i krzemu, którego można użyć jako komponentu lub impregnatu. Produkt łączy biobójcze zalety srebra i dezodoryzujące krzemu. Nadaje traktowanym podłożom trwałe właściwości bakteriobójcze, grzybobójcze, dezodoryzujące (w tkaninach i kosmetykach) i antystatyczne. Skuteczność obejmuje likwidację przeszło 99,99% bakterii i grzybów. W  $1\text{ cm}^3$  roztworu przy stężeniu 1 ppm jest około 600 bilionów ( $600 \times 10^{12}$ ) drobin srebra. Wykazuje właściwości biobójcze przez cały czas pozostawiania nanocząsteczek w podłożu lub cieczy. W podłożach, które są często myte, kolejne prania mogą powodować znikome wypłukiwanie cząstek. Zabieg można powtarzać. Niszczenie pierwszych mikroorganizmów zaczyna się po około 6 minutach od aplikacji. Osłabienie lub całkowite zakończenie efektywności biobójczej następuje wraz z mechanicznym zniszczeniem powłoki (zdrapanie, wytarcie, zmycie) lub zasłonięciem jej przez obumarłe drobnoustroje, kurz, pył lub powłokę malarską.

Próby zastosowania nanokompozytów srebra jako środka dezynfekcyjnego i bakteriobójczego na liniach technologicznych i w halach produkcyjnych przemysłu mięsnego przyniosły jednak przeciętne wyniki. Przyczyną ograniczonego oddziaływania nanosrebra na bakterie i grzyby pleśniowe była obecność tłuszczów, które utrudniały kontakt bakterii i grzybów z cząsteczkami srebra, a także dostęp tlenu do powierzchni srebra, który jest niezbędny w reakcjach utleniania.

Istotne jest także opracowanie metod wytworzenia płynów dezynfekcyjnych i dezodoryzujących o właściwościach bakteriobójczych, które umożliwiłyby pełne wykorzystanie właściwości bakterio- i grzybobójczych srebra i jego związków, przy takich stężeniach srebra, które nie byłyby toksyczne dla człowieka i przy takiej technologii wytwarzania, która umożliwiałaby opłacalność ekonomiczną ich stosowania. Jest to niezwykle ważne zwłaszcza w przemyśle mięsnym, spożywczym i pokrewnych, wszędzie tam, gdzie problemem są zatłuszczone powierzchnie stwarzające znakomite warunki do rozwoju bakterii i grzybów pleśniowatych.

Istotą rozwiązania powinno być zapobieganie rozkładowi półproduktów i odpadów mięsnych poprzez niszczenie grzybów i bakterii wywołujących to zjawisko, co uniemożliwi wydzielanie związków organicznych o nieprzyjemnych zapachach powstających w efekcie procesów gnicia mięsa i produktów spożywczych. Tym samym działanie takie stanowi próbę likwidacji odorów u źródła ich powstawania, a więc zgodne jest z metodami kreowania „czystszych produkcji” [7–11].

Wytwarzane płyny powinny:

1. Zmniejszać napięcie powierzchniowe na granicy faz płyn myjący–zabrudzone, zatłuszczone powierzchnie, co wymaga stosowania w ich składzie środka powierzchniowo czynnego.
2. Kompleksować jony metali zawartych w rozpuszczonych zanieczyszczeniach, co wymaga stosowania odpowiednich środków kompleksujących.
3. Zapobiegać wtórnemu osadzaniu się brudu, co wymaga stosowania odpowiednich środków emulgujących.
4. Mieć, zwłaszcza w przypadku mycia trudno dostępnych miejsc maszyn i urządzeń, trwałe właściwości spieniające, aby zwiększyć powierzchnię oddziaływania składników, co osiąga się przez dodatek odpowiedniego stabilizatora piany.
5. Mieć odczyn alkaliczny sprzyjający rozpuszczaniu tłuszczów, co osiąga się przez dodanie do płynu wodorotlenku sodu.
6. Zawierać nanosrebro w ilości zapewniającej jego skuteczne działanie, a nie powodującej zagrożenia toksycznością ze strony metalicznego srebra.
7. Sprawiać, że zdezynfekowane elementy hal czy urządzeń po myciu będą spełniać wymogi norm europejskich na zawartość ogólnej liczby drobnoustrojów TVC, 0–10/cm<sup>2</sup>, oraz bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae*, 0–1/cm<sup>2</sup>.

Płyny dezynfekcyjne z nanokompozytami będą mogły także być zastosowane do nasywania wkładów biofiltrów odorów różnego rodzaju (np. powszechnie stosowanej w przemyśle odpadów mięsnych kory drzewnej), co powinno zdecydowanie poprawić ich skuteczność.

#### Literatura

- [1] Cho K.-H., Park J.-E., Osaka T., Park S.-G., *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*, *Electrochimica Acta*, 51 (5), 2005, 956-960.
- [2] Song H.Y., Ko K.K., Oh I.H., Lee B.T., *Fabrication of Silver Nanoparticles and Their Antimicrobial Mechanisms*, *European Cells and Materials*, Vol. 11, Suppl. 1, 2006, 58.
- [3] Ryan J.M., *Silver Antimicrobial Nanotech: An Alternative to Antibiotic Use*, Longmont, CO: Ionic Fusion Corp., 2005.
- [4] Zilg C., Thomann R., Baumert M., Finter J., Mulhaupt R., *Organic/inorganic hybrid materials and nanocomposites based upon layered silicate modified with cyclic imidines*, *Macromol Rapid Commun*, 21, 2000, 1214-1219.
- [5] Le Baron P.C., Wang Z., Pinnavaia T.J., *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*, *Appl. Clay Sci.*, 15, 1999, 11-29.
- [6] Reichert P., Kressler J., Thomann R., Mulhaupt R., Stoppelmann G., *Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12*, *Acta Polym.*, 49, 1998, 116-123.
- [7] Kowalski Z., *Czystsza produkcja jako strategia ochrony środowiska naturalnego*, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Biuletyn nr 3, Kraków 1998.

- [8] Kowalski Z., Kulczycka J., *Cleaner production as a basic element for the sustainable development strategy*, Polish Journal of Chemical Technology, 6, 4, 2004, 35-40.
- [9] Meat Handbook, *Enzymatyczne przetwarzanie surowców mięsnych na produkty/składniki wartościowe*, 1993.
- [10] Knipe C.L., Pearson A.M., Dutson T.R., *Edible Meat By-Products*, Advances in Meat Research, Vol. 5, Elsevier Applied Science, Londyn 1988.
- [11] Rosik-Dulewska Cz., *Podstawy gospodarki odpadami*, PWN, 2005.