

Powłoki przeciwdrobnoustrojowe, przegląd stanu techniki

Słowa kluczowe: materiałoznawstwo, mikroorganizmy, nanocząsteczki, powłoki antybakteryjne

Wprowadzenie

Przemysł powłok przeciwdrobnoustrojowych rozwija się bardzo szybko. Obecnie to branża warta miliardy dolarów. Oczekuje się, że rynek produktów antybakteryjnych będzie nadal się rozrastał w najbliższych latach, chociażby ze względu na rosnące zapotrzebowanie ze strony sektora medycznego [1]. Problematyka ta dotyczy również podłoży drukowych – zainteresowanie w tym obszarze wykazują zwłaszcza firmy związane z produkcją i zadrukiem opakowań.

Powszechnie wiadomo, że mikroorganizmy wykazują tendencję do rozprzestrzeniania się po określonej powierzchni i jej kolonizacji, wskutek czego tworzy się błona mikrobiologiczna (biofilm). Tego typu struktury można zaobserwować w środowisku naturalnym (w glebach, ekosystemach wodnych, tkankach biologicznych) oraz w warunkach przemysłowych (np. w systemach rurociągów wodnych, jak również na implantach i instrumentach medycznych). Biofilmy powodują straty ekonomiczne oraz są przyczyną powikłań w trakcie leczenia.

Dzięki postępom w materiałoznawstwie i metodologiom biotechnologicznym oraz rosnącemu zrozumieniu mikrobiologii środowiskowej, dostępna jest obecnie szeroka gama możliwości projektowania powierzchni o właściwościach antybakteryjnych [2]. Udowodniono, że zmiana topografii powierzchni i jej właściwości hydrofobowych może hamować rozwój kolonii drobnoustrojów. Powierzchnię można modyfikować metodami chemicznymi lub fizycznymi.

Podstawę chemicznych rozwiązań projektowania środków przeciwdrobnoustrojowych stanowią derywatyżacja, funkcjonalizacja powierzchni lub powlekanie powierzchni materiałem bakteriobójczym: nanocząstkami, polimerami, czy antybiotykami. Wymienione rozwiązania ogranicza toksyczność stosowanych substancji chemicznych oraz możliwość wzrostu oporności drobnoustrojów na stosowane preparaty.

Metody fizyczne polegają na zmianie topografii powierzchni materiałów, aby zapobiec powstawaniu kolonii drobnoustrojów. Stwierdzono, że przyczepność drobnoustrojów zależy od struktury powierzchni, jej chropowatości i innych charakterystycznych zmiennych. Odpowiednio zaprojektowane powierzchnie, o sprecyzowanych właściwościach fizyko-mechanicznych stanowią bezpieczną

alternatywę dla metod chemicznych. Szczegółowe omówienie wszystkich opcji projektowania powierzchni o właściwościach antybakteryjnych nie jest niestety możliwe w ramach niniejszego artykułu. Najważniejszymi czynnikami, jakie należy brać pod uwagę przy opracowywaniu efektywnych powłok przeciwdrobnoustrojowych są:

- mikro- i makroporowatość powierzchni oraz jej chropowatość w skali mikro- i nano-,
- energia powierzchniowa, hydrofilowość/hydrofobowość powierzchni, rodzaj i charakter grup funkcyjnych (polarne, niepolarne, o specyficznych właściwościach), stopień uwodnienia powierzchni,
- temperatura, pH, lepkość, stężenie elektrolitów, obecność białek,
- charakter czynników chorobotwórczych (bakterie gram \pm , szczep/rodzaj zarazka, budowa ściany komórkowej)[3].

Aby wykazać, jak wielkie zainteresowanie budzi tematyka powłok antybakteryjnych w środowisku akademickim i przemysłowym wystarczy przeanalizować wyniki wyszukiwania dla zapytania *antimicrobial AND coating* w internetowych bazach czasopism naukowych. Od 2007 roku ukazało się ponad 2880 publikacji z tego tematu – najczęściej w Stanach Zjednoczonych, Chinach, Indiach, Niemczech i Wielkiej Brytanii. Prawie 75% artykułów opublikowano w dziedzinach inżynierii materiałowej i chemii. Publikacje naukowe ze Stanów Zjednoczonych w dużej mierze dotyczyły wykorzystania antybakteryjnych właściwości srebra. Podobnie artykuły z Indii i Chin odnosiły się do stosowania srebra, ale również chitozanu i produktów roślinnych jako substancji o przedłużonym działaniu przeciwdrobnoustrojowym.

Wyszukiwanie w bazach danych patentów ograniczone do frazy *antimicrobial AND coating* skutkuje przedstawieniem ponad 15 000 wyników pochodzących z ostatnich 10 lat. Zdecydowana większość zgłoszeń dotyczyła substancji chemicznych wykazujących działanie przeciwdrobnoustrojowe, będących składnikami powłok antybakteryjnych[4].

Rosnące oczekiwania ze strony klientów motywują sektor przemysłowy do poszukiwania skutecznych produktów przeciwdrobnoustrojowych. Na rynku znaleźć można produkty reklamowane jako wysoce skuteczne w zwalczaniu bakterii.

Istnieją trzy główne strategie projektowania powłok antybakteryjnych:

- uwalnianie środka przeciwbakteryjnego,
- niszczenie/zabijanie bakterii w kontakcie z powierzchnią
- stosowanie substancji antyadhezyjnych/„odstrasżających” bakterie[2].

Powłoki działające poprzez uwalnianie środka przeciwdrobnoustrojowego

Powłoki tego typu działają przeciwbakteryjnie wskutek stopniowego (w miarę upływu czasu) ługowania związków przeciwbakteryjnych, którymi są nasycone. Taki mechanizm pozwala zabijać zarówno drobnoustroje znajdujące się na aktywnej powierzchni, jak i te znajdujące się w jej pobliżu. Substancje aktywne uwalniane

są w wyniku dyfuzji do środowiska wodnego, erozji/degradacji powierzchni lub hydrolizy wiązań kowalencyjnych[5]. W porównaniu z tradycyjnymi metodami dostarczania antybiotyków, bezpośrednia elucja preparatu biobójczego z powierzchni materiału pozwala uzyskać jego wysokie stężenie lokalnie, bez przekraczania granic toksyczności ogólnoustrojowej lub ekotoksyczności. Niestety, działanie omawianych powłok jest tymczasowe, ponieważ z upływem czasu stężenie substancji aktywnej maleje.

Niszczenie/zabijanie bakterii w kontakcie z powierzchnią

Pokrycia przeciwdrobnoustrojowe tego typu zostały opracowane w celu eliminacji problemu okresowego działania preparatów poprzez uwalnianie substancji aktywnej do otoczenia, omówionych powyżej[6].

W tym rozwiązaniu związki przeciwdrobnoustrojowe są kowalencyjnie zaotwiczone na powierzchni materiału za pomocą elastycznych, hydrofobowych łańcuchów polimerowych. Uważa się, że bakterie są niszczone na skutek uszkodzenia błony komórkowej[7]. Ponieważ główny mechanizm działania opiera się głównie na rozpuszczaniu obłonionych elementów komórek drobnoustrojów (liza), bądź zaburzeniu ich właściwego działania, skutecznymi substancjami aktywnymi okazały się w tym przypadku związki kationowe (czwartorzędowe sole amoniowe, peptydy, chitozan, itp.) albo enzymy[8].

Powłoki przeciwdrobnoustrojowe ze środkiem antyadhezyjnym /„odstraszającym” bakterie

Powłoki antyadhezyjne mają zapobiegać najwcześniejszemu etapowi tworzenia biofilmu przy użyciu mechanizmów niecytotoksycznych.

Osadzanie się bakterii na powierzchniach materiałów jest ogólnie opisywane za pomocą modelu dwuetapowego. Pierwszy etap jest szybki i odwracalny (drobnoustroje łatwo usunąć, gdyż zachodzą tu jedynie interakcje fizykochemiczne). Druga faza, to wtórny etap „blokowania”, w którym uczestniczą specyficzne gatunkowo bakteryjne białka adhezyjne[8].

Próby związane z unieruchomieniem na powierzchni nośnika substancji odpornych na adsorpcję białek takich jak glikol polietylenowy (PEG), czy też aminokwasy o charakterze dipolarnym (jony dwubiegunowe) zakończyły się doskonałymi rezultatami *in vitro*, pomimo problemów ze stabilnością.

Podjęmowane były także próby fizycznej modyfikacji powierzchni (zwłaszcza topografii powierzchni) w celu zmniejszenia przyczepności bakterii, jednak takie podejście do problemu okazało się bardziej skomplikowane niż zakładano [10, 11].

Na następnej stronie, w Tabeli 1. [2] zestawiono główne związki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym stosowane w praktyce.

Tabela 1. Główne związki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym stosowane w praktyce

Typ związku		Mechanizm działania	Uwagi	Ref.
Antybiotyki	Aminoglikozydy (gentamycyna, tobramycyna)	Hamują syntezę białek przez wiązanie do podjednostki 30S rybosomu bakteryjnego		5, 13
	Chinolony (cyprofloksacyna, norfloksacyna)	Hamują replikację DNA i transkrypcję (blokowanie topoisomerazy II i IV DNA)		
	Penicyliny (ampicylina)	Zakłócają syntezę peptydoglikanu w ścianie komórkowej bakterii (inhibicja enzymatyczna)	Dot. głównie bakterii Gram-dodatnich, ale i niektórych szczepów Gram-ujemnych	
	Glikopeptydy (wankomycyna)	Zakłócają syntezę peptydoglikanu w ścianie komórkowej bakterii poprzez wiązanie do aminokwasów	Efektywne działanie w przypadku bakterii Gram-dodatnich i mykobakterii	
	Tetracykliny (minocyklina, tetracyklina)	Hamują syntezę białek		
	Ryfamycyny (ryfampycyna)	Hamują transkrypcję poprzez wiązanie do polimerazy RNA	Skuteczne w przypadku mykobakterii i bakterii Gram-dodatnich	
Peptydy	Ponad 2000 znanych związków, zarówno anionowych, jak kationowych (godne uwagi przykłady obejmują magaininy i nizynę)	Mechanizm zależny od rodzaju peptydu m.in. tworzenie porów w błonie komórkowej bakterii, czy też hamowanie procesów metabolicznych	Działają w oparciu o naturalnie występujące cząsteczki, stanowiące część systemu odpornościowego gospodarza (bakterii)	14, 15, 16
Pierwiastki chemiczne (metale oraz niemetal)	Srebro	Szczegółowy mechanizm działania nie jest dotychczas poznany m.in. dezaktywuje enzymy, wiążąc się z grupami tiolowymi; uczestniczy w procesach tworzenia reaktywnych form tlenu (RFT)	Jak dotychczas najczęściej stosowany metal/nanometal o działaniu przeciwdrobnoustrojowym; w wysokich stężeniach, w połączeniu z innymi metalami,	17, 18, 19

Typ związku	Mechanizm działania	Uwagi	Ref.	
	(reaktywnych indywiduów chemicznych zawierających atomy tlenu z niesparowanym elektronem – rodniki – lub wiązania O–O, zdolnych do uczestniczenia w reakcjach chemicznych)	srebro może być niebezpieczne dla zdrowia		
Miedź	Generuje RFT i usuwa przeciwutleniacze; indukuje peroksydację białek w błonie komórkowej bakterii	Większość metali ciężkich może indukować reakcje utleniania katalitycznego, które prowadzą do uszkodzenia białek lub DNA	20	
Cynk	Hamuje aktywność enzymatyczną		20, 21, 22	
Gal	Zakłóca metabolizm bakterii		23	
Selen	Mechanizm działania niewyjaśniony; prawdopodobnie związany ze stresem oksydacyjnym w ścianie komórkowej bakterii	Selen jest niezbędnym mikroelementem w organizmach zwierząt	24, 25	
Halogeny (chlor, jod)	Przenikają przez ścianę komórki zakłócając syntezę i strukturę białek oraz kwasów nukleinowych		26	
Enzymy	Lizozym	Katalizuje hydrolizę wiązań glikozydowych peptydoglikanów tworzących ścianę komórkową bakterii	Efektywne działanie wobec bakterii Gram-dodatnich	27, 28
	Acylaza	Zakłóca system komunikacji bakteryjnej – wydzielanie małych hormonopodobnych molekuł samoindukujących (ang. quorum-sensing)	Szczególnie skuteczne wobec bakterii Gram-ujemnych	29
Organiczne związki kationowe	Czwartorzędowe sole amoniowe	Zakłócają oddziaływania międzycząsteczkowe pomiędzy enzymami bakteryjnymi a pozostałymi składnikami błony komórkowej	Dodatkowo naładowane jony o strukturze NR_4^+	30

Typ związku		Mechanizm działania	Uwagi	Ref.
	Chlorheksydyna	Wiązanie do ujemnie naładowanej ściany komórkowej bakterii, prowadzące do jej uszkodzenia	Często stosowana w stomatologii i do odkażania miejscowego	31
	Oktenidyna	Mechanizm działania zbliżony do czwartorzędowych soli amoniowych		32
	Kationowe związki powierzchniowo czynne (BAC, CTAB, DODAB)	Powodują zmianę potencjału elektrycznego ściany komórkowej bakterii z ujemnego na dodatni		5, 30
	Chitozan	Mechanizm działania niewyjaśniony; najbardziej prawdopodobne uszkodzenie ściany komórkowej bakterii przez dodatnio naładowane cząsteczki chitozanu	Aktywność przeciwo-drobnoustrojowa zależy głównie od masy cząsteczkowej i efektywnej gęstości ładunku kationowego	33
Organiczne związki niekationowe	Furanony	Zakłócają system komunikacji bakteryjnej	Otrzymywane z alg morskich	34, 35
	Triklosan	Reaguje z bakteryjnym enzymem ENR blokując syntezę kwasów tłuszczowych	Stosowanie zakazane w niektórych krajach ze względu na ekotoksyczność; zaburza funkcjonowanie układu hormonalnego	36, 37
Inne związki nieorganiczne, pierwiastki chemiczne (metale oraz niemetale)	Tlenek azotu (II)	Wywołuje stres oksydacyjny i nitrozacyjny przenikając przez ścianę komórkową bakterii	Krótki czas połowicznego rozpadu (sekundy), wymaga ścisłej kontroli przy stosowaniu	38, 39, 40
	TiO ₂ i jego nanokompozyty	Fotokatalitycznie wywołuje tworzenie RFT	Wymaga promieniowania UV; szerokie spektrum działania	41

W kolejnej tabeli zestawiono wytwarzane przez różnych producentów produkty przeciwdrobnoustrojowe obecne na rynku, wraz z wyszczególnionymi substancjami aktywnymi (Tabela 2. [42]).

Tabela 2. Główne związki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym stosowane w praktyce

Firma	Produkty	Substancje czynne	Zastosowanie
AkzoNobel	Interlux Micron	miedź, tlenek miedzi, tlenek cynku pokrycia	kadłubów łodzi i statków
PPG	SilverSan	srebro	powłoki przeciwdrobnoustrojowe
BASF	Irguard B6000	zeolit cynkowy i srebrowy	kleje i pokrycia biobójcze
Sciessent	Agion Active XL		usuwanie nieprzyjemnych zapachów, działanie przeciwbakteryjne
Dow Chemical	Silvadur	jony srebra	impregnacja tkanin
	BiobanIPBC 100	3-jodo-2-propinylobutylokarbaminian	impregnacja papieru, olinowania, dodatek do farb, klejów, uszczelnień oraz płynów stosowanych w obróbce metali
	Amical	dijodometylo-p-tolilosulfon	kleje, impregnacja papieru i tkanin, dodatek do tworzyw, składnik płynów do obróbki metali oraz środków ochrony drewna
	Dowicide	o-fenylufenian	dodatek do różnych materiałów wykończeniowych
	Vinyzene IT	10,10'-oksybisfenoksiran (OBPA)	przetwórstwo tworzyw, warstwy ochronne
Dow Chemical	DOWCIL QK-20	2,2-dibromo-3-nitrylopropionamid (DBNPA)	dodatek do farb i lakierów, wosków, past, detergentów, klejów, emulsji żywic i lateksów
DuPoint	Alesta	srebro	malowanie proszkowe
Sherwin-Williams	Microban	polifluorek winylidenu	powłoki antybakteryjne
Dunmore	DUN-SHIELD	jony srebra	powłoki antybakteryjne
Troy Corportion	Mergal 530	2,2-dibromonitrylopropionoamid (DBNPA)	farby i lakiery

Firma	Produkty	Substancje czynne	Zastosowanie
Ashland	Nuosept 14	5-chloro-2-metylo-2H-izotiazolin-3-on (CMIT) oraz 2-metylo-2H-izotiazol-3-on (MIT)	dezynfekcja wody i systemów klimatyzacji, składnik płynów stosowanych do obróbki metali
	Nuosept Bmc 412	1,2-benzoizotiazol-3(2H)-on (BIT), 5-chloro-2-metylo-2H-izotiazolin-3-on (CMIT) oraz 2-metylo-2H-izotiazol-3-on (MIT)	
	Bodoxin TG	alifatyczne hemiacetale, 1,2-benzoizotiazol-3(2H)-on (BIT)	
Lonza	seria Proxel	1,2-benzoizotiazol-3(2H)-on (BIT), pirytionian sodu (NaPT), 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (BNP), pirytionian cynku (ZPT), 2-metylo-2H-izotiazol-3-on (MIT)	powlekanie papieru, kleje dyspersyjne, farby drukarskie, farby emulsyjne
	seria Dantogard	1,3-bis(hydroksymetylo)-5,5-dimetyloimidazolidyno-2,4-dion (DMDM hydantoina), 1-(hydroksymetylo)-5,5-dimetyliomidazolidyno-2,4-dione (NDN hydantoina)	powlekanie papieru
	seria Vantocil	chlorowodorek poliheksametylenu biguanidyny (PHMB)	kleje, powłoki, uszczelnienia
	seria Omacide	3-jodo-2-propionylo-n-butylokarbaminian (IPBC)	farby i powłoki przeciwdrobnoustrojowe
	seria Densil	diuron (DCMU), pirytionian cynku (ZPT), n-butylo-1,2-benzotiazolino-3-on (BBIT), chlorotalonil (CTL)	powłoki przeciwdrobnoustrojowe

Firma	Produkty	Substancje czynne	Zastosowanie
	Reputain	2-bromo-2-nitropropano- -1,3-diol (BNP), 2,2-dibromo-3-nitrylopropionamid (DBNPA)	farby i powłoki przeciwdrobnoustrojowe
Epple Druckfarben AG	Finishfit Microbe Protect 2400	nanosrebro	lakier
Siegverk/ Varcotec	seria Lock 3	fotokatalizator (pochodne tioksantonu)	lakiery dyspersyjne (wodne)

Właściwości antybakteryjne nanocząstek niektórych metali znane są od czasów starożytnych. Do najpopularniejszych nanozwiązków metalicznych należą: nanomiedź, nanoplatyna, nanosrebro, nanozłoto i nanopallad [43]. Możliwa jest również nanomodyfikacja materiałów i surowców przez osadzanie nanometali na nośnikach [44] m.in. w celu ich immobilizacji oraz obniżenia kosztów produkcji nanopreparatów. Nanocząsteczkami o potwierdzonym działaniu biobójczym są nanokompozyty na bazie tlenku glinu modyfikowanego srebrem [45].

W celu zahamowania rozwoju patogenów preparatami zawierającymi nanozwiązki można pokrywać różne powierzchnie, zazwyczaj blaty mebli, ściany, klamki i inne miejsca, które dotykane są przez wiele osób. Preparatami tego typu impregnowane są tkaniny, maski, rękawiczki i dywany [1]. Pokrywa się też nimi papier [46] oraz folie z tworzyw sztucznych [47, 48] w celu nadania im właściwości biobójczych, dezodorujących, antystatycznych i impregnujących [49–51]. Znane są również przykłady zastosowania nanocząstek srebra jako dodatku do farb [52–54].

Produkty biobójcze nie powinny być udostępniane na rynku ani stosowane, jeśli nie uzyskały pozwolenia zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r. Podobnie, do obrotu nie powinny być wprowadzane wyroby poddane działaniu produktów biobójczych, o ile wszelkie substancje czynne wchodzące w ich skład nie zostały zatwierdzone zgodnie z ww. rozporządzeniem.

Obecnie procedowany jest projekt decyzji wykonawczej Komisji Europejskiej niezatwierdzającej zeolitu srebra jako substancji czynnej w środkach dezynfekujących i glonobójczych, nieprzeznaczonych do bezpośredniego stosowania u ludzi lub zwierząt oraz w preparatach przeciwdziałających powstawaniu biofilmu (grupy produktowe 2 i 7, zał. V rozporządzenia 528/2012). W opinii Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) nie wykazują one wystarczającej skuteczności.

Trwałość wyrobów papierniczych

Odporność papierów drukowych na starzenie jest zaliczana do ich właściwości specjalnych i jest niezmiernie ważną właściwością dla wszystkich papierów przeznaczonych do użytkowania w niekorzystnych warunkach (np. w podwyższonej temperaturze na świetle słonecznym), lub do długiego przechowywania.

Starzenie papieru objawia się w postaci zmniejszenia jego wytrzymałości mechanicznej bądź żółknięcia (spadek białości) lub zmiany pewnych właściwości chemicznych (np. spadek zawartości α -celulozy, tj. celulozy o stopniu polimeryzacji $SP > 200$). Największą trwałość wykazują tzw. papiery szmaciane (tzn. wykonane z mas długowłóknistych), najmniejszą zaś papiery zawierające ścier drzewny lub inne masy włókniste mające w swoim składzie dużo ligniny. Starzeniu sprzyja zaklejenie papieru klejem w środowisku kwaśnym tj. z użyciem siarczanu glinu. Papiery zaklejone w środowisku obojętnym lub zasadowym są bardziej odporne na starzenie. Ponadto, starzeniu papierów sprzyjają także: mała zawartość α -celulozy, duża zawartość β -celulozy (tj. celulozy o SP 30–200), duża zawartość ligniny i żywicy, niskie pH, obecność SO_2 w atmosferze oraz naświetlanie papieru (szczególnie promieniowaniem nadfioletowym, UV) oraz wysoka temperatura i wilgotność pomieszczenia [55].

Zmiany wytrzymałości papieru, przebarwienia, zbrzylenia, plamy, obniżenie pH, jak również problemy podczas produkcji papieru (osady, biofilmy, zrywanie wstęgi) mogą być powodowane obecnością enzymów wydzielanych przez szczepy bakterii: *Bacillus*, *Bacterioides*, *Cellulomonas*, *Cellvibrio*, *Clostridium*, *Cytophanga*, *Desulfobrio*, *Escherichia*, *Eubacterium*, *Microbiaspora*, *Micronospora*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, *Sporocytophaga*, *Streptomyces*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Candida*, *Chaetomium*, *Claddosporium*, *Epicoccum*, *Fusarium*, *Mucor*, *Myrothecium*, *Penicilinum*, *Rhodotorula*, *Scopulariopsis*, *Stachybotrys*, *Trichoderma*, *Verticillium* i grzyby domowe [56].

Mimo wszystko eksperci oceniają, że obecnie drukowane książki mogą przetrwać nawet 300 lat, i to w dobrym stanie. Zależy to oczywiście od stosowanych do ich produkcji materiałów (podłoży, farb, lakierów) oraz warunków przechowywania [57].

Odpady papierowe składowane na wysypiskach, zagrzebane pośród śmieci w warunkach beztlenowych, ulegają minimalnemu rozkładowi dopiero po upływie 6–18 lat [59]. Oczywiście wyroby papiernicze można kompostować, przy podwyższonej temperaturze i wilgotności ulegają przyspieszonemu rozkładowi. W takich warunkach papier rozkłada się średnio ok. 6 miesięcy (choć na przykład bilet komunikacji miejskiej ulegnie biodegradacji w 3 miesiące, a gazeta w 6 tygodni) [58]. Dodatki przeciwdrobnoustrojowe stosowane powierzchniowo, jako domieszki do farby lub lakieru, nie mają w tym procesie znaczenia – trwałe papiery zabezpieczone są „w masie”.

Literatura

1. Ashkin S., *Pros and Cons of Antimicrobial Surface Coatings; Identifying the true effectiveness of coatings*. <https://www.cmmonline.com/articles/pros-and-cons-of-antimicrobial-surface-coatings> (dostęp 15.06.2020).
2. Cloutier M., Mantovani D., Rosei F., *Antibacterial Coatings: Challenges, Perspectives, and Opportunities*, *Trends in Biotechnology*, 33 (11), 2015, 637–652.
3. Snigdha S. [i in.], *Engineered Antimicrobial Surfaces; Chapter 1. The Need for Engineering Antimicrobial Surfaces*, Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2020.

4. Tiwari A., *Handbook of Antimicrobial Coatings 1st Ed.*, Elsevier 2017.
5. Campoccia D. [i in.], *A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces*, Biomaterials, 34, 2013, 8533–8554.
6. Tiller J. C. [i in.], *Designing surfaces that kill bacteria on contact*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 98, 2001, 5981–5985.
7. Lewis K., Klibanov A. M., *Surpassing nature: rational design of sterile-surface materials*, Trends Biotechnol., 23, 2005, 343–348.
8. Green J-B. D. [i in.], *A review of immobilized antimicrobial agents and methods for testing*, Biointerphases, 6, 2011, MR13–MR28.
9. Dunne W. M., *Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately?*, Clin. Microbiol. Rev., 15, 2002, 155–166.
10. Hasan, J. [i in.], *Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials*, Trends Biotechnol., 31, 2013, 295–304.
11. Friedlander, R. S. [i in.], *Bacterial flagella explore microscale hummocks and hollows to increase adhesion*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 110, 2013, 5624–5629.
12. Variola, F. [i in.], *Oxidative nanopatterning of titanium generates mesoporous surfaces with antimicrobial properties*, Int. J. Nanomed. 9, 2014, 2319–2325.
13. Zilberman M., Elsner J.J., *Antibiotic-eluting medical devices for various applications*, J. Control. Release, 130, 2008, 202–215.
14. Glinel K. [i in.], *Antibacterial surfaces developed from bio-inspired approaches*, Acta Biomater. 8, 2012, 1670–1684.
15. Brogden K. A., *Antimicrobial peptides: pore formers or metabolic inhibitors in bacteria?*, Nat. Rev. Microbiol. 3, 2005, 238–250.
16. Kazemzadeh-Narbat M. [i in.], *Multilayered coating on titanium for controlled release of antimicrobial peptides for the prevention of implant-associated infections*, Biomaterials, 34, 2013, 5969–5977.
17. Page K. [i in.], *Antimicrobial surfaces and their potential in reducing the role of the inanimate environment in the incidence of hospital-acquired infections*, J. Mater. Chem., 19, 2009, 3819–3831.
18. Chaloupka K. [i in.], *Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications*, Trends Biotechnol. 28, 2010, 580–588.
19. Eckhardt S. [i in.], *Nanobio silver: its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine*, Chem. Rev., 113, 2013, 4708–4754.
20. Lemire J. A. [i in.], *Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications*, Nat. Rev. Microbiol., 11, 2013, 371–384.
21. Samani S. [i in.], *In vitro antibacterial evaluation of sol-gel-derived Zn-, Ag-, and (Zn+Ag)-doped hydroxyapatite coatings against methicillin-resistant Staphylococcus aureus*, J. Biomed. Mater. Res. A, 101, 2013, 222–230.
22. Jin G. [i in.], *Synergistic effects of dual Zn/Ag ion implantation in osteogenic activity and antibacterial ability of titanium*, Biomaterials, 35, 2014, 7699–7713.
23. Kelson A. B. [i in.], *Gallium-based anti-infectives: targeting microbial iron-uptake mechanisms*, Curr. Opin. Pharmacol., 13, 2013, 707–716.
24. Tran, P. A., Webster, T. J., *Antimicrobial selenium nanoparticle coatings on polymeric medical devices*, Nanotechnology, 24, 2013, 155101.
25. Rodríguez-Valencia C. [i in.], *Novel selenium-doped hydroxyapatite coatings for biomedical applications*, J. Biomed. Mater. Res. A, 101, 2013, 853–861.
26. Shirai, T. [i in.], *Antibacterial iodine-supported titanium implants*, Acta Biomater., 7, 2011, 1928–1933.
27. Eby D. M. [i in.], *Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical instruments*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 1, 2009, 1553–1560.

28. Zhou B. [i in.], *Antibacterial multilayer films fabricated by layer-by-layer immobilizing lysozyme and gold nanoparticles on nanofibers*, Colloids Surf. B: Biointerfaces, 116, 2014, 432–438.
29. Ivanova K. [i in.], *Enzyme multilayer coatings inhibit Pseudomonas aeruginosa biofilm formation on urinary catheters*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 99, 2015, 4373–4385.
30. Carmona-Ribeiro A. M., de Melo Carrasco L. D., *Cationic antimicrobial polymers and their assemblies*, Int. J. Mol. Sci., 14, 2013, 9906–9946.
31. Zhao L. [i in.], *Antibacterial coatings on titanium implants*, J. Biomed. Mater. Res. B, 91B, 2009, 470–480.
32. Baier G. [i in.], *Enzymatic degradation of poly(l-lactide) nanoparticles followed by the release of octenidine and their bactericidal effects*, Nanomedicine 10, 2014, 131–139.
33. Chua P-H. [i in.], *Surface functionalization of titanium with hyaluronic acid/chitosan polyelectrolyte multilayers and RGD for promoting osteoblast functions and inhibiting bacterial adhesion*, Biomaterials, 29, 2008, 1412–1421.
34. Baveja J.K. [i in.], *Furanones as potential anti-bacterial coatings on biomaterials*, Biomaterials 25, 2004, 5003–5012.
35. Vasilev K. [i in.], *Antibacterial surfaces for biomedical devices*, Expert Rev. Med. Devices, 6, 2009, 553–567.
36. Wang Z. [i in.], *Systematic review and meta-analysis of triclosan-coated sutures for the prevention of surgical-site infection*, Br. J. Surg., 100, 2013, 465–473.
37. Weber D. J., Rutala W. A., *Self-disinfecting surfaces: review of current methodologies and future prospects*, Am. J. Infect. Control, 41, 2013, 31–35.
38. Storm W. L. [i in.], *Dual action antimicrobial surfaces via combined nitric oxide and silver release*, J. Biomed. Mater. Res. A, 103, 2015, 1974–1984.
39. Carpenter A. W., Schoenfisch M. H., *Nitric oxide release, Part II. Therapeutic applications* Chem. Soc. Rev., 41, 2012, 3742–3752.
40. Michl T. D., *Nitric oxide releasing plasma polymer coating with bacteriostatic properties and no cytotoxic side effects*, Chem. Commun., 51, 2015, 7058–7060.
41. Rtimi S. [i in.], *Growth of TiO₂/Cu films by HiPIMS for accelerated bacterial loss of viability*, Surf. Coat. Tech. 232, 2013, 804–813.
42. Snigdha S. [i in.], *Material Horizons: From Nature to Nanomaterials; Engineered Antimicrobial Surfaces*, Springer, Nowy Jork, 2020.
43. Pulit J., Banach M., Kowalski Z., *Właściwości nanocząsteczek miedzi, platyny, srebra, złota i palladu*. (2011). http://suw.biblos.pk.edu.pl/resources/i5/i9/i7/i3/r5973/Pulit_WlasciwosciNanoczasteczek.pdf (dostęp 24.03.2020).
44. Zienkiewicz-Strzałka M., Deryło-Marczewska A., *Nanocząstki srebra w układach kompozytowych*, 2. Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i Przemysł – Metody spektroskopowe w praktyce, Nowe wyzwania i możliwości”, 26–28.VI.2018, Lublin.
45. Jastrzębska A. M., Karwowska E., Olszyna A. R., Kunicki A. R., *Comparative assessment of antimicrobial efficiency of ionic silver, silver monoxide and metallic silver incorporated onto an aluminium oxide nanopowder carrier*. Journal of Nanoscience, Hindawi Publishing Corporation, DOI: 10.1155/2013/263583, 2013.
46. Gottesman R., Shukla S., Perkas N., Solovyov L. A., Nitzan Y., Gadanken A., *Sonochemical coating of paper by microbial silver nanoparticles*, Langmuir, 27, 2011, 720–726.
47. Tankhiwale R., Bajpai S. K., *Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging*, Colloid Surface B, 90, 2012, 16–20.
48. Chawengkijwanich C., Hayata Y., *Development of TiO₂ powdercoated fod packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in in vitro and in actual tests*, International Journal of Food Microbiology, 123, 2008, 288–292.

49. Zang W., Qiao H., Chen J., *Review. Synthesis of silver nanoparticles – effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B, 142, 2007, 1–15.
50. Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J., *Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*, Journal of Material Science, 44, 2009, 1076–1081.
51. Xu J., Han X., Liu H., Hu Y., *Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 273, 2006, 179–183.
52. Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M., Piotrowska M., *Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates*, Progress in Organic Coatings, 72 (1–2), 2011, 193–201.
53. Sahoo P. Ch., Kausar F., Lee J. H., Han J.I., *Facile fabrication of silver nanoparticle embedded CaCO₃ microspheres via microalgae-templated CO₂ biomineralization: application in anti-microbial paint development*, RSC Advances, 4, 2014, 32562–32569, DOI: 10.1039/c4ra03623a.
54. Dileep P., Jacob S., Narayanankutty S. K., *Functionalized nanosilica as an antimicrobial additive for waterborne paints*, Progress in Organic Coatings, 142, 2020, 105574–105590.
55. Jakucewicz S., *Papier w poligrafii*, INICJAŁ, Warszawa 1999.
56. Gutarowska B., *Niszczenie materiałów technicznych przez drobnoustroje*, LAB Laboratoria, Aparatura, Badania, 18 (2), 2013, 10–14.
57. Tomala L., *Ekspert o tajnikach starzenia się papieru*, <http://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C376263%2Cekspert-o-tajnikach-starzenia-sie-papieru.html> (dostęp 15.06.2020).
58. <https://esbud.pl/zycie-smieci-jak-dlugo-rozkladaja-sie-odpady/> (dostęp 15.05.2020).
59. Ximemes F., *The decomposition of paper products in landfills*, https://www.researchgate.net/publication/288600543_The_decomposition_of_paper_products_in_landfills (dostęp 29.05.2020).

Abstract

Antimicrobial coatings – a review of current state of technology

The article presents methods of obtaining bioactive properties in the production of printed coatings. The problems associated with the design of coatings are discussed and the currently known measures for combating pathogenic microorganisms are compared. Attention was also paid to special effects related to the durability of printed products with bioactive coatings.