

Magdalena STEPCZYŃSKA^{a)}, Magdalena TWARUŻEK^{b)}

^{a)} Instytut Techniki, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy

^{b)} Instytut Biologii Eksperymentalnej, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy

Niektóre problemy sterylizacji i modyfikowania radiacyjnego materiałów biodegradowalnych

Streszczenie. W artykule przedstawiono metody modyfikacji chemicznych i fizycznych materiałów biodegradowalnych mające na celu ich sterylizację. Zaprezentowano podstawowe metody fizyczne, mechaniczne oraz chemiczne sterylizacji materiałów inżynierskich. Przedstawiono również metody modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych oraz wybrane aspekty badań własnych, dotyczące modyfikowania materiałów biodegradowalnych w celu ich sterylizacji.

SOME PROBLEMS OF RADIATION STERILIZATION AND MODIFY BIODEGRADABLE MATERIALS

Summary. The methods of modify the chemical and physical properties of biodegradable materials to ensure that they sterilizations is reported. The basic methods of physical, mechanical and chemical sterilization used for sterilization of engineering materials is presented. Also provides methods to modify the radiation of polymeric materials and own selected aspects of research, to modify biodegradable materials for their sterilization.

1. Wstęp

Szybki rozwój specjalistycznych zastosowań materiałów polimerowych w różnorodnych dziedzinach techniki i w innych obszarach życia stawia im coraz większe wymagania jakościowe. Powszechne stosowanie tych materiałów implikuje coraz większe obciążenie środowiska naturalnego, postępujące wskutek zwiększającej się masy użytkowych odpadów tworzywowych. Z tych względów wprowadzenie na masową skalę stosowania polimerów biodegradowalnych jest konieczne [1-3].

Materiały biodegradowalne są powszechnie uznawane jako polimery przyszłości, przede wszystkim ze względu na to, iż ulegają szybkiej biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Polimery biodegradowalne otrzymywane z surowców naturalnych, jak i petrochemicznych, są obecnie tematem badań wielu wiodących ośrodków naukowych oraz przemysłowych na świecie. Ze względu na swoją biokompatybilność i biodegradowalność, znalazły zastosowanie w medycynie, a obecnie w coraz szerszym zakresie zaczyna się je stosować w przemyśle opakowaniowym [4]. Są tworzywami o potencjalnie masowym zastosowaniu głównie do wytwarzania przedmiotów jednorazowego użytku, opakowań żywności, kosmetyków, instrumentarium medycznego, leków oraz butelek do napojów i innych płynów, a także do produkcji implantów i wchłanianych nici chirurgicznych, a także w charakterze nośnika leków oraz materiałów do budowy rusztowań w inżynierii tkankowej. Podstawowym ograniczeniem powszechnego ich stosowania była wysoka cena, jednak analizy zmian tych cen w ostatnich kilku latach wykazują systematyczny i szybki jej spadek, co jest dobrą prognozą na najbliższą przyszłość. Ponieważ jednocześnie zużycie opakowań tworzywowych gwałtownie wzrasta, bardzo ważne jest jak najszybsze przygotowanie warunków technicznych wdrażania produkcji opakowań z materiałów biodegradowalnych nie tylko ze względów ekologicznych,

ale także jako materiałów wytwarzanych z surowców naturalnych, które są w tym przypadku cennymi substytutami surowców kopalnych [5-12].

Ze względu na konieczność sterylizacji opakowań żywności, leków, czy też instrumentarium medycznego, wytwarzanych z materiałów biodegradowalnych rośnie zainteresowanie nowymi metodami sterylizującymi, które nie będą zmieniać właściwości fizykochemicznych wytworów oraz będą mogły być bezpiecznie stosowane. W zależności od rodzaju materiału inżynierskiego oraz jego przeznaczenia stosuje się różne metody sterylizacji.

Za początki sterylizacji sprzętu medycznego można uznać wyżarzanie w ogniu narzędzi chirurgicznych przez medyków w średniowieczu. Dopiero odkrycie drobnoustrojów chorobotwórczych w drugiej połowie XIX wieku i udowodnienie, że stanowią one źródło zakażeń szpitalnych oraz rozprzestrzeniania się chorób zakaźnych, zwróciło uwagę na konieczność zapobiegania tym zagrożeniom.

Obecnie do sterylizacji sprzętu medycznego, jak również opakowań produktów spożywczych najczęściej stosowane są promienie gamma oraz metody dezynfekcji za pomocą środków chemicznych. Niestety często materiały polimerowe nie odporne są na działanie powyższych czynników, a stosowane związki chemiczne często zmieniają ich właściwości i trwałość. Ponadto pozostałości związków dezynfekcyjnych na powierzchniach urządzeń stosowanych w medycynie oraz w opakownictwie mają istotny wpływ na zdrowie ludzi. Natomiast sterylizowanie promieniami gamma jest techniką wymagającą dużego nakładu finansowego oraz czasu [13,14].

Dobór czynnika sterylizującego jest zależny przede wszystkim od rodzaju sterylizowanego materiału, ponieważ proces sterylizacji nie może uszkadzać lub zmieniać właściwości tego materiału. W przypadku wyrobów o złożonych kształtach, istotna jest właściwa i odpowiednia penetracja czynnika sterylizującego.

2. Podstawowe metody sterylizacji

Współcześnie stosowane metody sterylizacji można podzielić na trzy grupy: metody fizyczne, metody mechaniczne oraz metody chemiczne. Do metod fizycznych zaliczamy m.in. wyżarzanie w płomieniu, sterylizacja parą wodną, suchym gorącym powietrzem, promieniowaniem UV, jonizującym lub plazmą. Do metod mechanicznych zaliczamy filtrację płynów i gazów, dzięki czemu następuje oddzielenie bakterii. Natomiast do metod chemicznych zaliczamy m.in. sterylizację gazami np. tlenkiem etylenu, formaldehydem, kwasem nadoctowym, nadtlenkiem wodoru i ozonu [15,16].

Sterylizacja bieżącą parą wodną polega na trzykrotnym oddziaływaniu na materiał parą wodną w temperaturze ok. 100°C przez 30 min w odstępach 24-godzinnych. Po każdym ogrzaniu materiał jest chłodzony i pozostawiany w temperaturze pokojowej. Sterylizacja parą wodną pod ciśnieniem jest metodą nietoksyczną dla środowiska, w której wykorzystuje się dobre właściwości penetrujące pary wodnej. Proces sterylizacji przebiega w temperaturze od 120 do 140°C i nadciśnieniu od 1 do 2 atm w autoklawach przepływowych (grawitacyjnych) lub próżniowych. Metody tej nie można stosować w przypadku materiałów wrażliwych na temperaturę i wilgoć [17-19].

Sterylizacja suchym gorącym powietrzem odbywa się w sterylizatorach powietrznych (zamknięte komory z termoregulacją), stosując temperatury 160-200°C utrzymywane w czasie od kilkunastu minut do dwóch godzin. Ze względu na wysokie temperatury metoda ta głównie stosowana jest do sterylizacji narzędzi medycznych [18-20].

Wzrost produkcji sprzętu jednorazowego użytku w połowie XX wieku, wykonanych głównie z materiałów polimerowych, spowodował konieczność wynalezienia innych metod sterylizacji. Od lat 40. zaczęto stosować metodę gazową przy użyciu tlenku etylenu ((CH₂)₂O) [21]. Sterylizację gazami stosuje się głównie do jednorazowych materiałów medycznych, wykonanych z materiałów polimerowych, które mogłyby odkształcać się pod wpływem temperatury, np. cewniki. Sterylizacja tą metodą wymaga specjalnych pomieszczeń do tego celu, gdyż gazy używane do wyjaławiania są niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego. Najczęściej stosowany tlenek etylenu jest bardzo reaktywny, silnie bakteriobójczy, ale zarazem toksyczny, rakotwórczy i mutageny. Mimo, iż metoda gazowa jest prosta i tania, to stosowana w sterylizacji materiałów opakowaniowych posiada kilka wad [22].

Przede wszystkim, aby umożliwić dostęp (CH₂)₂O do wnętrza opakowania ze sterylizowanym wyrobem, należy przygotować opakowanie, które będzie przepuszczać gaz, a zatrzyma bakterie, czyli opakowanie półprzepuszczalne. Dyfuzja (CH₂)₂O do opakowania, a następnie jego dyfundowanie na zewnątrz jest procesem długotrwałym. Metoda ta jest nieskuteczna do sterylizacji wyrobów zamkniętych, np. strzykawek, gdyż gaz nie może w równomierny sposób docierać do wszystkich elementów powierzchni takich wytworów.

Podczas sterylizacji gazowej powstają toksyczne produkty reakcji, ponieważ (CH₂)₂O reaguje z wieloma

związkami chemicznymi m.in. wodą, w wyniku czego powstaje trujący glikol:



Kolejną wadą jest szkodliwość dla środowiska naturalnego, ponieważ w przypadku rozszczelnienia instalacji do środowiska dostaje się bardzo toksyczny gaz [23].

Sterylizacja roztworami środków chemicznych, ze względu na toksyczność, stosowana jest tylko w szczególnych przypadkach, gdy brak jest możliwości stosowania innych metod.

Promieniowanie UV jest metodą pomocniczą w sterylizacji, ponieważ nie przenika ono w głąb ciał stałych, a jest absorbowane przez szkło i materiały polimerowe. Dlatego też metodę tę stosuje się do sterylizacji powietrza (np. w szpitalach) lub powierzchni przedmiotów. Używa się fal o długości 210-328 nm (najbardziej aktywne jest promieniowanie o długości fali 254 nm), emitowanych np. przez lampy rtęciowe [24].

Modyfikacja materiałów polimerowych pod wpływem promieniowania jonizującego ma istotne znaczenie, gdyż ponad 90% wyrobów medycznych sterylizowanych radiacyjnie wykonanych jest z tych materiałów. Na działanie promieniowania narażone są również opakowania polimerowe wraz ze sterylizowanym produktem, których ilość systematycznie się zwiększa.

Sterylizacja promieniowaniem jonizującym przebiega zarówno w sposób bezpośredni, jak i pośredni, przez produkty radiolizy wody. Źródłem tego promieniowania mogą być na przykład izotopy emitujące promieniowanie gamma – zwykle używa się izotopu kobaltu ⁶⁰Co. Sterylizacja radiacyjna może też być prowadzona z wykorzystaniem wiązki elektronów lub promieniowania X, uzyskiwanego w elektrycznym źródle promieniowania jakim jest akcelerator elektronów. Zwykle stosowaną dawką minimalną jest 25 kGy. Metodę tę stosuje się do sterylizacji wyrobów medycznych jednorazowego użytku, produktów leczniczych, kosmetyków oraz materiałów transplantacyjnych. Jest ona wydajna, proces przebiega w temperaturze pokojowej i można ją stosować do opakowań jednostkowych lub zbiorczych. Sterylizacja promieniowaniem jonizującym powoduje uszkodzenie komórek drobnoustrojów, w wyniku czego następuje śmierć danej komórki [25].

3. Modyfikowanie radiacyjne polimerów

Technika radiacyjna może być stosowana nie tylko w celu sterylizacji, ale również w procesach wytwarzania i modyfikacji materiałów z polimerów syntetycznych i naturalnych. Wykorzystuje się przy tym fakt, że promieniowanie jonizujące inicjuje w materiałach polimerowych reakcje chemiczne jak sieciowanie, szczerpienie lub degradację [26,27].

Sieciovanie radiacyjne może wpływać na właściwości materiałów polimerowych, w efekcie czego następuje: (a) poprawa właściwości mechanicznych, (b) zwiększenie odporności na działanie substancji żrących, olejów i smarów, (c) wzrost odporności cieplnej oraz (d) zwiększenie odporności na płomień. W wyniku degradacji radiacyjnej

następować może: zmniejszenie masy cząsteczkowej makrocząsteczek polimeru (ulegają wówczas pogorszeniu jego właściwości fizykochemiczne i termiczne), zmiana zabarwienia (zmętnienie i żółknięcie materiału) oraz pogorszenie właściwości mechanicznych [28].

Trwają intensywne badania nad kompozytami polimerów biodegradowalnych, które w procesie sterylizacji radiacyjnej nie ulegałyby degradacji, a jednocześnie wskutek sieciowania zyskiwałyby lepsze właściwości mechaniczne. Również degradacja radiacyjna, prowadzona w sposób kontrolowany, jest cennym narzędziem do modyfikacji polimerów pochodzenia naturalnego w celu nadania im właściwości optymalnych do konkretnych zastosowań biomedycznych [29,30].

W procesie sterylizacji zmiany właściwości fizykochemicznych produktów polimerowych, zachodzące pod wpływem promieniowania elektronowego, powinny być za każdym razem badane bezpośrednio po napromienianiu, a także w trakcie przechowywania lub użytkowania tych produktów. Badania te mają na celu określenie, czy energia radiacyjna deponowana w napromienianym wytworze inicjuje procesy jonizacji i wzbudzenia elektronów oraz reakcje rodnikowe, a w konsekwencji zmiany właściwości fizykochemicznych. Skutki działania promieniowania jonizującego zależą od dawki pochłoniętej. Dla większości polimerów napromienianych dawką sterylizacyjną nie przekraczającą 30 kGy efekty są pomijalnie małe.

W ciągu ostatnich dziesięciu lat nastąpił wzrost zainteresowania nowymi sposobami sterylizacji materiałów polimerowych, polegających na modyfikowaniu ich powierzchni plazmą, czyli częściowo zjonizowanym gazem (lub mieszaniną gazów), składającą się w przybliżeniu z równej liczby elektronów, jonów, atomów, cząsteczek obojętnych oraz promieniowania elektromagnetycznego. Jony, atomy i cząsteczki obojętne mogą występować w stanie podstawowym lub wzbudzonym.

Modyfikacja powierzchni przy użyciu plazmy jest efektywnym sposobem sterylizacji biomateriałów. Działa ona biobójczo na bakterie, wirusy, grzyby i wykorzystywana jest do dezynfekcji narzędzi chirurgicznych. Pod wpływem plazmy pomiędzy tlenem, azotem i parą wodną zachodzą reakcje, w których powstają substancje o silnym działaniu dezynfekcyjnym. W ciągu 12 sekund liczebność mikroorganizmów na potraktowanej plazmą powierzchni rąk spada milion razy. Tymczasem porządne chirurgiczne mycie rąk przed operacją trwa kilka minut. Specjaliści twierdzą, że za pomocą plazmy można przyspieszać gojenie ran, czy też leczyć dziąsła. Mechanizmy działania plazmy stwarzają możliwości zastosowania tej techniki do sterylizacji wytworów biodegradowalnych, a także w zakresie nowych technologii utrwalania lub zabezpieczania żywności [31].

Na efektywność sterylizacji plazmą mają wpływ liczne parametry doświadczalne jak: skład gazu stosowanego podczas modyfikowania (np. modyfikowanie plazmą tlenową daje lepsze efekty niż modyfikowanie w argonie), szybkość jego przepływu, ciśnienie, moc modyfikowania, temperatura, a także geometria próbek modyfiko-

wanych [32-35]. W przypadku próbek o powierzchni chropowatej mikroorganizmy mogą „zakotwiczyć się” we wżerach próbki, przez co efektywność modyfikowania plazmą może się wydawać słabsza. Na efekty sterylizacji plazmą ma wpływ również rodzaj mikroorganizmów jakie chcemy zniszczyć. Część z nich wytwarza przetrwalniki (struktury umożliwiające przetrwanie w niesprzyjających warunkach środowiska), które są odporne na działanie różnych czynników chemicznych lub fizycznych, a m.in. na środki dezynfekcyjne, ciepło w wysokiej temperaturze oraz zamrożenie [48].

Cały czas rozwijane są również prace naukowe nad zastosowaniem wyładowań koronowych (WK) jako metody służącej do sterylizowania materiałów opakowaniowych i medycznych [36-42]. Pierwsze doniesienia opisujące wpływ wyładowań koronowych na pasożyty oraz mikroorganizmy ukazały się w latach 80. i 90. ubiegłego wieku [43-45]. W kolejnych pracach wykazano, że na śmiertelność mikroorganizmów pod wpływem wyładowań koronowych mają wpływ różne czynniki m.in. rodzaj gazu użytego podczas generowania wyładowań, parametry procesu modyfikowania tj. moc wyładowań koronowych, wartości jednostkowej energii (E_j) modyfikowania [42,46-48].

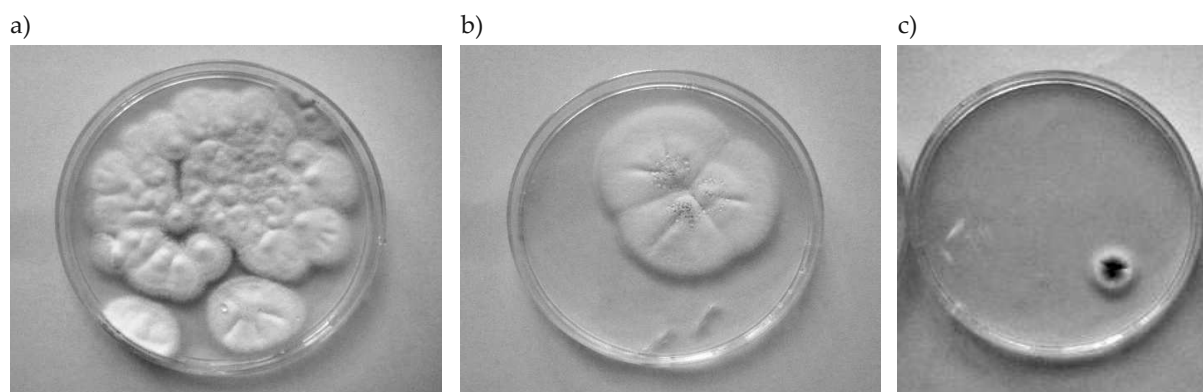
4. Wybrane aspekty badań własnych

Ze względu na prowadzone przez nas wcześniej prace dotyczące modyfikowania materiałów polimerowych, w tym biodegradowalnych różnymi sposobami, postanowiliśmy wiedzę i doświadczenie w tym zakresie wykorzystać do zastosowania metod wyładowań koronowych (WK) i plazmy niskotemperaturowej, jako technik służących do sterylizacji folii opakowaniowej z polilaktydu (PLA).

Do modyfikowania wyładowaniami koronowymi stosowano aktywator folii AF2 (IPTS Metalchem, Toruń), natomiast do modyfikowania plazmą niskotemperaturową stosowano generator plazmy Femto (Diener electronic GmbH, Germany) o mocy nominalnej 100 W. Główne parametry aktywatora: generator o mocy 2 kW (Energoelektronika, Bydgoszcz, Polska), częstotliwość wyładowań 50 kHz, napięcie międzyelektrodowe ok. 15 kV, elektroda wysokiego napięcia (EWN) jednoostrzowa do wyładowań w powietrzu (o długości 0,25 m) wykonana z aluminium, ze względu na jego odporność w stosunku do utleniającego działania ozonu, elektroda walcowa (EW) zwana również elektrodą uziemioną (EU), dokładność regulacji szczeliny międzyelektrodowej 0,1 mm, prędkość przesuwu folii od 0 do 100 m/min.

W licznych pracach badawczych naszego zespołu naukowego, dotyczących efektów modyfikowania warstwy wierzchniej materiałów biodegradowalnych metodą WK oraz plazmy niskotemperaturowej, badania efektów sterylizacji tymi metodami przeprowadzono w kilku etapach.

W pierwszym etapie badań określono, czy metoda WK działa biobójczo na mikroorganizmy. W tym celu badania wykonywane były z zastosowaniem podłoża aga-

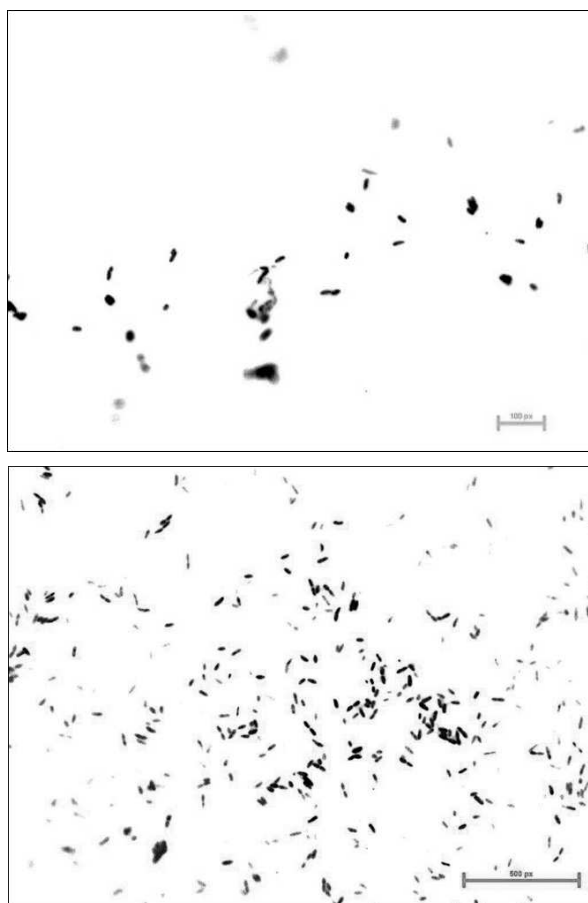


Rys. 1. *Penicillium chrysogenum*: a) P0, b) P50, 5 min, c) P100, 5 min
 Fig. 1. *Penicillium chrysogenum*: a) P0, b) P50, 5 min, c) P100, 5 min

rowego [49], w celu zapewnienia odpowiednich warunków środowiskowych dla rozwoju bakterii. Ponieważ wyniki badań potwierdziły skuteczność metody WK [42], kolejne prace badawcze wykonywane były w celu sterylizacji folii PLA [48] stosując aktywator folii oraz generator plazmy.

W tym celu na wycinki folii PLA nanoszone były bakterie lub grzyby. Dokładna metodyka nanoszenia mikroorganizmów na folię PLA oraz modyfikowania jej wyładowaniami koronowymi wraz z wynikami badań podana została w [48]. W przypadku modyfikowania folii PLA w celu jej sterylizacji w generatorze plazmy zastosowano różne moce oraz czasy modyfikowania. Wcześniej przygotowane zarodniki grzybów nanoszone były w warunkach jałowych na każdą próbkę PLA o wymiarach około 5 cm × 6 cm i rozprowadzane gładką jałową po powierzchni próbek. Na każdy wycinek folii PLA nanoszone było po 10 zarodników grzyba. Liczba zarodników została celowo dobrana na niskim poziomie, aby później możliwe było zliczanie kolonii rosnących na agarze, po wykonaniu odcisków z powierzchni próbek. Folie PLA z zarodnikami umieszczano kolejno w komorze generatora plazmy, a następnie poddano modyfikowaniu jednostronnemu w atmosferze powietrza i pod ciśnieniem 20 Pa (powierzchnia PLA z grzybami była stroną modyfikowaną i zarazem badaną). Moc (P) modyfikowania wynosiła 35, 50, 75 oraz 100 W, czas (t) modyfikowania 5 i 10 min. Po przeprowadzonym procesie modyfikowania próbki PLA zostały poddane oznaczeniu liczby żywych i zdolnych do wzrostu kolonii. Po zastosowaniu metody wysiewu wgłębnego na podłożu agar odżywczy i następnie 5-dniowej inkubacji próbek w temperaturze 25°C zliczano wyrosłe kolonie.

Uzyskane wyniki badań potwierdziły skuteczność plazmy niskotemperaturowej jako metody sterylizacyjnej. We wszystkich badanych przypadkach następowało zahamowanie wzrostu grzybów (od 54% dla P=35W, t=5 min do 100% dla P=100W, t=10 min). Mimo, iż dla poszczególnych rodzajów grzybów skuteczność działania plazmy była różna, to jednak powodowała ona śmiertelność wszystkich badanych zarodników i dlatego można uznać plazmę za czynnik sterylizacyjny.



Rys. 2. Zdjęcia mikroskopowe powierzchni próbek PLA z naniesionymi bakteriami *Pseudomonas aeruginosa*: a) próbka niemodyfikowana, b) próbka modyfikowana (P=100 W, t=5 min) (zdjęcia wykonał: dr hab. Maciej Walczak z Zakładu Mikrobiologii Środowiskowej i Biotechnologii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu)

Fig. 2. Microscopic images of the PLA samples with the deposited and stained bacteria of the *Pseudomonas aeruginosa*: a) non-modified sample, b) modified sample (P=100 W, t=5 min.) (photo made: Maciej Walczak, Assoc. Prof. at the Department of Environmental Microbiology and Biotechnology of the Faculty of Biology and Environment Protection, Nicolaus Copernicus University, Toruń)

Na rys. 1 przedstawiono wyniki badań wpływu modyfikowania plazmą niskotemperaturową na zarodniki grzyba *Penicillium chrysogenum*. W celu porównania efektów modyfikowania zobrazowano próbki niemodyfikowaną z modyfikowanymi plazmą o mocy 50 oraz 100 W, w czasie 5 min.

Do zobrazowania uzyskanych wyników badań stosowano metody mikroskopowe, w tym: mikroskop epifluorescencyjny ECLIPSE E200 (Nikon, Japonia), mikroskop polaryzacyjny MP-350 (OpaTech, Polska) oraz skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi SU8010 (Hitachi High-Technologies Co., Japonia). Dzięki zastosowaniu technik mikroskopowych można było zauważyć, że śmiertelność mikroorganizmów następowała w wyniku pęknięcia ich błon komórkowych.

Na rys. 2 przedstawiono wyniki badań uzyskane z obserwacji mikroskopowej dla szczepu bakterii *Pseudomonas aeruginosa*. Zdjęcia te wykonano przy użyciu mikroskopu epifluorescencyjnego, stosując metodę barwienia komórek bakteryjnych przy użyciu testu LIVE/DEAD pozwalającego na rozróżnienie komórek żywych i martwych. W zastosowanej procedurze komórki bakterii żywych barwią się na kolor zielony, natomiast komórki martwe barwią się na kolor czerwony lub pomarańczowy [48].

5. Podsumowanie

Problem wyboru metody modyfikowania w celu sterylizacji wytworów jest bardzo istotny i decyduje często o rodzaju użytego do produkcji materiału, sposobie produkcji, opakowania, a także okresie przydatności produktu.

Sterylizacja radiacyjna jest bezpieczną i ekonomiczną metodą sterylizacji sprzętu medycznego jednorazowego użytku, przeszczepów, czy endoprotez, o coraz szerszym stosowaniu, zwłaszcza wtedy, gdy uzyskiwane produkty są tańsze, a technologie mniej skomplikowane niż odpowiadające im procedury z zastosowaniem inicjatorów chemicznych. Dodatkowym walorem technik radiacyjnych jest możliwość łączenia procesu sterylizacji i końcowego formowania produktu.

W odniesieniu do polimerów biodegradowalnych, metody wyładowań koronowych lub plazmy niskotemperaturowej są bardzo efektywnymi narzędziami, które pozwalają na modyfikację zarówno w celach sterylizacyjnych, jak i w celu zmiany właściwości warstwy wierzchniej wytworów biodegradowalnych. Ma to szczególne znaczenie podczas stosowania polimerów biodegradowalnych do wytwarzania opakowań produktów spożywczych, ponieważ jednym z warunków ich zastosowania do tych celów jest odpowiednie przygotowanie warstwy wierzchniej wytworów biodegradowalnych do procesów drukowania, klejenia lub zdobienia, a także jego sterylizacja, gdyż wytwarzane opakowania produktów żywności (nie tylko z polimerów biodegradowalnych) muszą być wolne od drobnoustrojów.

Takie przygotowanie warstwy wierzchniej materiałów polimerowych do procesów drukowania, klejenia lub zdobienia osiąga się za pomocą modyfikowania plazmą nisko-

temperaturową lub metodą wyładowań koronowych, która obecnie jest powszechnie stosowana w przemyśle.

Na podstawie wyników badań własnych można stwierdzić, że modyfikowanie wyładowaniami koronowymi oraz plazmą niskotemperaturową powoduje śmiertelność poszczególnych mikroorganizmów na różnym poziomie. Różna skuteczność niszczenia mikroorganizmów przez zastosowanie wyładowań koronowych oraz plazmy niskotemperaturowej może być spowodowana tym, że niektóre bakterie wytwarzają przetrwalniki (struktury umożliwiające przetrwanie w niesprzyjających warunkach środowiska) odporne na działanie czynników chemicznych lub fizycznych, a m.in. na środki dezynfekcyjne, ciepło w wysokiej temperaturze oraz zamrożenie. Różna skuteczność niszczenia mikroorganizmów może również wynikać z naturalnej śmiertelności bakterii związanej z jej wysychaniem, gdzie trudno jest odnotować spadek liczby żywych komórek.

W niektórych przypadkach śmiertelność mikroorganizmów po zastosowaniu wyładowań koronowych lub plazmy niskotemperaturowej wynosi nawet 100 % badanych mikroorganizmów co świadczy o możliwości stosowania tych metod w celach sterylizacji biodegradowalnych materiałów polimerowych. Mogą one stanowić również czynnik wspomagający procesy sterylizacji prowadzone innymi metodami fizycznymi lub chemicznymi. Modyfikowanie wyładowaniami koronowymi oraz plazmą niskotemperaturową powoduje zahamowanie wzrostu zarodników, wskutek uszkodzenia błony komórkowej mikroorganizmów.

Literatura

1. Lunt J.: Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 145.
2. E. T. H., Rábago K. R., Glassner D. A., Gruber P. R. E.: Applications of cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production, *Polym. Degrad. Stab.* 2003, 80, 403.
3. Lim L. T., Auras R., Rubino M.: Processing technologies for poly(lactic acid), *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 820.
4. „Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk Chemicals from Renewable Resources – The Potential of White Biotechnology”, The BREW Project, 2006.
5. Armentano I., Dottoria M., Fortunatia E., Mattioli S., Kenyňa J.M.: Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review, *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 2126–2146.
6. Garlotta D.: A literature review of poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.* 2002, 9, 63.
7. Gupta A.P.: New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique, *Europ. Polym. J.* 2007, 43, 4053.
8. Chen G.-Q., Wu Q., Jung Y.K., Lee S.Y.: *Comprehensive Biotechnology (Second Edition), Industrial Biotechnology and Commodity Products (Vol. 3): PHA/PHB*, 2011, pp. 217–227.
9. Bucci D.Z., Tavares L.B.B., Sell I.: Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging, *Polymer Testing* 2007, 26, 908–915.

10. Buccì D.Z., Tavares L.B.B., Sell I.: PHB packaging for the storage of food products, *Polymer Testing* 2005, 24, 564–571.
11. He W., Benson R.: *Polymeric Biomaterials, Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, A volume in *Plastics Design Library*, 2014, pp. 55–76.
12. Żakowska H.: „Systemy recyklingu odpadów opakowaniowych w aspekcie wymagań ochrony środowiska”, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań 2008.
13. Khattak K. F., Simpson T. J.: Effect of gamma irradiation on the antimicrobial and free radical scavenging activities of glycyrrhiza glabra root, *Rad. Phys. Chem.* 2010, 79, 507 – 512.
14. Tallentire A., Miller A., Helt-Hansen J.: A comparison of the microbicidal effectiveness of gamma rays and high and low energy electron radiations, *Rad. Phys. Chem.* 2010, 79, 701 – 704.
15. Stachowicz W.: *Metody sterylizacji medycznej*, IV Wiosenna Szkoła Sterylizacji Radiacyjnej Sprzętu Medycznego, Przeszczepów, Farmaceutyków i Kosmetyków, Warszawa 1997.
16. Lerouge S.: *Non-traditional sterilization techniques for biomaterials and medical devices*, Woodhead Publishing Limited, 2012.
17. Sandle T.: *Steam sterilisation, Sterility, sterilisation and sterility assurance* Published by Woodhead Publishing Limited 2013, 93-109.
18. Solon J. G., Killeen S.: *Decontamination and sterilization, Surgery* (Oxford) 2015, 33, 572-578.
19. Rogers W.J.: *Steam and dry heat sterilization of biomaterials and medical devices*, *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, Woodhead Publishing Limited 2012, 20-55.
20. Sandle T.: *Dry heat sterilisation, Sterility, sterilisation and sterility assurance* Published by Woodhead Publishing Limited 2013, 83-92.
21. Sandle T.: *Gaseous sterilisation, Sterility, sterilisation and sterility assurance* Published by Woodhead Publishing Limited 2013, 111-128.
22. Mendes G.C., Brandão T.R.S., Silva C.L.M.: Ethylene oxide (EO) sterilization of healthcare products, *Sterilisation of Biomaterials and Medical Devices*, Woodhead Publishing Limited 2012, 71-96.
23. Rafalski A.: *Sterylicacja radiacyjna na tle innych metod wyjaławiania*, XIII Szkoła Sterylizacji i Mikrobiologicznej Dekontaminacji Radiacyjnej, Warszawa 2015.
24. Iwaguch S., Matsumura K., Tokuoka Y., Wakui S., Kawashima N.: Sterilization system using microwave and UV light, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2002, 25, 299–304.
25. Tohfafarasha M., Baykalb D., Kielb J.W., Mansmann K., Kurtz S.M.: Effects of gamma and e-beam sterilization on the chemical, mechanical and tribological properties of a novel hydrogel, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2016, 53, 250-256.
26. Walo M., Przybytniak G., Nowicki A., Świeszkowski W.: Radiation-Induced Effects in Gamma-Irradiated PLLA and PCL at Ambient and Dry Ice Temperatures, *Journal of Applied Polymer Science* 2011, Vol. 122, 375–383.
27. Przybytniak G., Kornacka E.M., Mirkowski K., Walo M., Zimek Z.: Functionalization of polymer surfaces by radiation-induced grafting, *Nukleonika* 2008, 53(3), 89-95.
28. Przybytniak G.: *Modyfikacja materiałów polimerowych pod wpływem promieniowania jonizującego*, XIII Szkoła Sterylizacji i Mikrobiologicznej Dekontaminacji Radiacyjnej, Warszawa 2015.
29. Ulański P.: *Zastosowanie techniki radiacyjnej do wytwarzania, modyfikacji i sterylizacji biomateriałów polimerowych*, XIII Szkoła Sterylizacji i Mikrobiologicznej Dekontaminacji Radiacyjnej, Warszawa 2015.
30. Filipczak K., Wozniak M., Ulański P., Olah L., Przybytniak G., Olkowski R. M., Lewandowska-Szumiel M., Rosiak J.M.: Poly(ϵ -caprolactone) Biomaterial Sterilized by E-Beam Irradiation, *Macromol. Biosci.* 2006, 6, 261–273.
31. Kryża K., Szczepanik G.: *Zastosowanie techniki zimnej plazmy jako nowoczesna technologia zabezpieczania surowców żywnościowych*, RSI Klaster Spożywczy 2010.
32. Lerouge S., Wertheimer M.R., Yahia L'H.: *Plasma Sterilization: A Review of Parameters, Mechanisms, and Limitations*, *Plasmas and Polymers* 2001, 6, 175-188.
33. Boucher B. R. M. G., *Med. Device and Diagn. Ind.* 1985, 7, 51.
34. Egitto F. D., Vukanovic V., Taylor G. N.: *Plasma etching of organic polymers*, *Plasma Deposition, Treatments and Etching of Polymers*, d'Agostino R. (Ed.), Academic Press, Boston 1990, p. 321.
35. Wrobel A. M., Lamontagne B., Wertheimer M.R., *Plasma Chem. Plasma Process.* 1998, 8, 315.
36. Doi Y., Steinbüchel A. (2002). *Bio-polymers* (t. 4, pp. 235-250). Wiley-VCH Verlag GmbH.
37. Radetić M., Ilić V., Vodnik V., Dimitrijević S., Jovančić P., Šaponjić Z., Nedeljković J. M. (2008). Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(12), 1816-1824.
38. Khattak K. F., Simpson T. J. (2010). Effect of gamma irradiation on the antimicrobial and free radical scavenging activities of glycyrrhiza glabra root. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(4), 507-512.
39. Scholtz V., Julák J., Kříha V. (2010). The Microbicidal Effect of Low-Temperature Plasma Generated by Corona Discharge: Comparison of Various Microorganisms on an Agar Surface or in Aqueous Suspension. *Plasma Processes and Polymers*, 7(3-4), 237-243.
40. Tallentire A., Miller A., Helt-Hansen J. (2010). A comparison of the microbicidal effectiveness of gamma rays and high and low energy electron radiations. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(6), 701-704.
41. Stepczyńska M., Żenkiewicz M. (2011). The 11th International Scientific and Technical Conference. Engineering polymers and composites. Olsztyn, Poland.
42. Stepczyńska M., Walczak M., Żenkiewicz M. (2013). Effect of corona treatment on the mortality rate of bacterial strains. *Przemysł Chemiczny*, 92/5, 710-714.
43. Peyrou R. (1986). Simulation de l'évolution temporelle de diverses espèces gazeuses créées par l'impact d'une impulsion électronique dans de l'oxygène ou de l'air sec ou humide. PhD Thesis, University of Pau, Pau.
44. Morar R., Suarasan I., Budu S., Guhizdavu I., Porca M., Dascalu L. (1997). Corona discharge effects on some parasitical insects of cultured plants. *Journal Electrostatic*, 40-41, 669-673.

45. Benstaali B., Moussa D., Addou A., Brisset J.L. (1998a). Plasma treatment of aqueous solutes: some chemical properties of gliding arc in humid air. *The European Physical Journal Applied Physics*, 4(2), 171-179.
46. Kuzmichev A.I., Soloshenko I.A., Tsiolko V.V., Kryzhanovsky V.I., Bazhenov V.Y., Mikhno I.L., Khomomich V.A. (2000). Features of sterilization by different type of atmospheric pressure discharges. *Proceeding of 7th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry*. Greifswald, Germany.
47. Pointu A.M., Ricard A., Dodet B., Odic E., Larbre J., Ganciu M. (2005). Production of active species in N₂-O₂ flowing post-discharges at atmospheric pressure for sterilization. *Proceeding of 17th International Symposium on Plasma Chemistry*. Toronto, Canada.
48. Stepczyńska M.: Research of biocidal effect of corona discharges on poly(lactic acid) packaging films, *Journal of Food Engineering* 2014, 126, 56-61.
49. Stepczyńska M., Walczak M., Rytlewski P., Żenkiewicz M., Patent, *Podłoże do badań biobójczości*, Polska, nr 218037, 2013.

Data przyjęcia publikacji do druku: 09-02-2016.