

Commonness of nanosilver application as an environmental risk factor

Bożena MROWIEC*, Natalia KOSUT – Institute of Environmental Protection and Engineering, University of Bielsko-Biala, Bielsko-Biala, Poland

Please cite as: CHEMIK 2015, 69, 10, 654–659

Introduction

Nanoscale particles have a different physical and chemical properties than conventional micro-particles. The metal which is produced achieved their intended objective by the man at the nano scale is silver. Nanoparticles in which one of the dimensions does not exceed 100 nm, can be classified into a group of colloids. It should be noted, however, that the specified size limit is contractual [1, 2]. Silver nanoparticles are marked as AgNPs of English silver nanoparticles. The other names associated with nanosilver are: ionic silver, free silver nanoparticles, colloidal silver, nanocolloidal silver, silver water that directly relate to its structure and size. Silver nanoparticles, due to their properties are widely used in many areas of life now. Commonness of its use causes that the different forms of silver are present in municipal sewage as well as in waste, whence it gets into the environment, where just like another elements it circulates between the components of the ecosystem, and it can accumulate for the next trophic levels. In inland waters, the silver concentration ranges from less than 0.005 to 0.21 $\mu\text{gAg/L}$. The average silver concentration in freshwater is about 0.20 $\mu\text{gAg/L}$ and in salt waters 0.25 $\mu\text{gAg/L}$. Floor sediments comprise an average of 0.1 $\text{mgAg/kg}_{\text{dm}}$. In soils silver ranges from 0.03 to 0.10 $\text{mgAg/kg}_{\text{dm}}$. In the atmosphere the natural level of silver is less than 0.001 $\mu\text{g/m}^3$ [3]. The permissible concentration of silver in water intended for consumption in Poland is 0.01 mg/L [4]. The modelling studies suggest that silver released from plastics and textiles in 2010, accounted for about 15% of the total amount of silver discharged into the waters in the European Union [5]. Currently the increase of silver concentration in the aquatic environment, which can pose a threat to different ecosystems, is observed.

Properties of silver nanoparticles

Silver has biocidal properties, destroys up to 99.9% of bacteria and fungi. It is considered as “natural antibiotic”. The method of antimicrobial action of silver is associated with the processes of catalytic oxidation, denaturation of protein and DNA contamination. In addition, it also causes a reaction with the cell wall of the microorganism, which inhibit cellular respiration. It should be noted, that microorganisms acquire the resistance to silver with difficulty [5, 6, 7]. The reduction in particle size from micro to nano scale has the direct impact on their properties. Increasing the ratio of the number of atoms on the surface of the particles to the number of atoms in its interior is followed during the synthesis processes [8]. The changes in physical properties such as thermal and electrical conductivity occur. Also magnetic, optical and chemical properties are changed, as the melting point of silver which is 960°C, and for the nanoparticles having a diameter of 2.4 nm is lowered to 360°C [9, 10]. The size of silver nanoparticles also affects their biocidal properties. The direct effects on antibacterial, antifungal and

antivirus properties of nanosilver has the large active surface area of nanoparticles with respect to the volume, and the shape and size of nanoparticles (optimum is from 1.5 to 5 nm) [2]. The main advantage of silver nanoparticles as compared to conventional silver is the size, because it determines with better chemical and biological properties. A small silver particles of the size up to 10 nm, release a large amount of ions as opposed to large sizes greater than 10 nm. Therefore good bactericidal properties are determined by sufficiently large number of ions or the same silver nanoparticles [6, 11, 12]. Also the more reactive silver nanoparticles are characterized as opposed to its ions. This thesis is supported by studies using algae (*Chlamydomonas reinwardtii*), which showed that the silver ions are very active only during the first hour of the experiment. In contrast, the bactericidal effect of nanosilver was observed for two hours duration of the experiment [13]. The other important properties of nanosilver are its activity both in daylight and in the dark, ability to catalytic oxidation, absorption of atomic oxygen and reflection of the solar radiation. In addition to these, silver nanoparticle is antistatic, which means it can reduce the value of the electrostatic charge accumulated on the surface [6, 12].

Use of nanosilver

The most applications of silver nanoparticles, particularly in medicine and cosmetology, are taking advantage of their bactericidal, fungicidal and virucidal properties. Antiacne creams, deodorants, soaps and toothpastes are produced with addition of nanosilver. The same properties of nanosilver are used in case of teats for children, bidons, bottles, as well as hygiene products like toilet paper or tissues. Special coating with nanosilver is also used for production of household appliances such as refrigerators, washing machines, hair dryers, vacuum cleaners, filters for those, and even toilets. Nanosilver is also used in the furniture industry for the production of upholstery and mattresses, floor and wall coverings, door handles, light switches and door limiters. A wide field of nanosilver application is the textile industry, including production of bedding, underwear, clothing and toys. The textile products containing nanosilver prevent unpleasant odors and also reflect solar radiation in the summer, which results in a reduction of body temperature [2, 6, 12, 14]. Nanosilver is also used in production of wide range of household chemicals (detergents, surface cleaners, carpet shampoos). Also it is used in construction, as a component of insulating materials, roofing materials, paints, adhesives, fugs, wallpapers and even electric cables [6, 12]. The biocidal properties of nanosilver are also used for disinfecting hospital rooms, public transport and public places (offices, libraries, lecture halls, cinemas and theatres). Filters for air comprise carbon fibers and silver nanoparticles in a size of 12 to 15 nm. The studies have confirmed that after a contact time of 10 minutes the bacteria *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* are removed [15]. Polyurethanes or polysulfones containing nanosilver are used to disinfect pool water and process fluids. The National Aeronautics and Space Administration – NASA uses water filters

Corresponding author:
Bożena MROWIEC – Ph.D., D.Sc., (Eng.), Associate Professor,
e-mail: bmrrowiec@ath.bielsko.pl

with nanosilver in space shuttles [16]. Nanosilver is used also for the preservation of historical objects and archival documents in order to remove bacteria and fungi. For similar reason, it is also used for maintenance and food production through the use of various kinds of fertilizers with nanosilver for trees and shrubs or liquid disinfectants in farm and transport of animals. The studies on the use of nanosilver or its composites to reduce ammonia emissions from animal manure in breeding facilities are conducted [6, 9, 12, 15]. Nowadays a dietary supplement, which is colloidal silver, becomes more and more popular. Not without reason it is called the “natural antibiotic”. Good quality colloidal silver is colorless, reflecting the appropriate size of silver nanoparticles and the lack of pollution. It is used topically for treating skin diseases (acne, warts, herpes, psoriasis and tinea pedis), and internally in smaller concentrations for the treatment of eye diseases, respiratory, gastrointestinal, urinary, genital, or even nervous system. Nanosilver can be a component of materials from which arise gowns and masks for hospital staff, as well as bed linen. Above these, housing medical equipment and the surgical tools contain nanosilver. The other area of medicine in which nanosilver is used is dentistry (a component of teeth fillings). Also, the increase of its use as a biomaterial in the manufacture of implants in orthopedic and maxillofacial surgery is observed. A positive aspect of nano-silver use is the prevention of biofilm formation on the implant surface, which makes that they are “accepted” by the human body [2, 9, 12, 14, 15, 17]. Innovative seems to be the use of silver nanoparticles in medical diagnostics, where they play the role of optical biosensors in the application of surface plasmon resonance (LSPR) [8].

Environmental hazard

By the REACH Regulation conventional silver is classified as acute and chronic posing a threat to the aquatic environment (Aquatic Chronic 1 and Aquatic Acute 1) with supplementary indications H410: Very toxic to aquatic organisms and cause long-lasting effects and H400: Very toxic to aquatic organisms. This classification does not include nanosilver, but it can expect in this case similar negative effects on living organisms [18]. It should be noted that the nanosilver can be released to the environment at any stage of the life cycle of products (LCA- Life Cycle Assessment), from the manufacture, use, and disposal or recycling processes [5]. The main carriers of both of conventional particles, nanoparticles and silver ions into water and soil are municipal and industrial wastewater. The municipal sewage contain nanosilver for example as a result of washing clothes or the use of nanosilver preparations [11]. The concentration of nanosilver in the raw sewage is in the range of 0.03 – 0.13 µg/L [19]. The sewage treatment process does not guarantee the limiting of nanosilver concentrations, which remains in sewage sludge at about 10% of the nanosilver contained in raw sewage. Also, the sludge disposal processes can affect on the amount of silver nanoparticles introduced into the environment. The migration process causes that on the action of nanosilver the majority of freshwater and marine organisms is exposed. Nanosilver can get into the atmosphere by the evaporation of surface water, which closes the circulation [11]. In case of nanosilver measurements of the concentration, or even the presence of it in the environment are not performed. More than that, there is not enough data on the ways of its penetration and accumulation in living organisms [5, 7, 20, 21].

Summary

The authors of scientific papers point to the increasing of silver nanoparticles use, and thus a threat to the environment which can be caused by the silver in this form. This is due to their specific characteristics and impact on other substances or living organisms. It

is also emphasized that the fate of nanosilver in the environment is not yet thoroughly investigated. The preparation and use of nanosilver create a new problem in the field of environmental engineering, which are nanowastes from both of the processes, production and use of the products. Therefore, there is a need to analyze these factors in order to determine the effect of silver concentration increase in the environment on living organisms, including plants, animals and in particular water and humans. This knowledge will allow to design more economical and efficient synthesis processes of nanoparticles, but will also create management methods of nanowastes without serious environmental consequences.

Literature

1. Malina D., Sobczak-Kupiec A., Kowalski Z.: Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy. *Czasopismo Techniczne. Chemia* 2010, **107**, 1, 183–192.
2. Mroczek-Sosnowska N., Jaworski S., Siennicka A., Gondk A.: Unikalne właściwości nanocząstek srebra. *Polskie Drobnarstwo* 2013, **20**, 2, 6–8.
3. Kacper K., Kowalska-Górska M., Senze M.: Srebro w wodzie rzeki czerwonej (województwo zachodniopomorskie). *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Materiały konferencyjne* 2012, **2**, 239–244.
4. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. Nr 61, poz. 417)
5. Tolaymat T. M., El Badawy A. M., Genaidy A., Scheckel K. G., Luxton T. P., Suidan M.: An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**, 999–1006.
6. Szlecht A., Schroeder G.: Zastosowanie nanotechnologii w kosmologii. [w:] red. Schroeder G. *Nanotechnologia, kosmetyki, chemia supramolekularna*, Wydawnictwo Cursiva 2011, **1**, 7–33.
7. Rai M., Yadav A., Gade A.: Silver nanoparticles as a new generatio of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 2009, **27**, 76–83.
8. Rzeszutek J., Matysiak M., Czajka M., Sawicki K., Rachubik P., Kruszewski M., Kapka-Skrzypczak L.: Zastosowanie nanocząstek i nanomateriałów w medycynie. *Hygeia Public Health* 2014, **49**, 3, 449–457.
9. Maliszewska I., Sadowski Z., Skłodowska A., Leśkiewicz- Laudy A.: Wykorzystanie metod biotechnologicznych do otrzymywania nanocząstek metali. *Polimery* 2011, **56**, 2, 140–145.
10. Maruyama M., Matsubayashi R., Iwakuro H., Komatsu T.: Silver nanosintering: a lead – free alternative to soldering. *Applied Physic A – Materials Science and Processing* 2008, **93**, 467–470.
11. Hałajewska-Wosik A., Mroziewicz K.: Nanosrebro – problemy w ocenie środowiskowej. *Chemia, Zdrowie, Środowisko. Biuletyn Biura do Spraw Substancji Chemicznych* 2013, **5**, 24–28.
12. Rodewald D.: Ocena trwałości mikrobiologicznej preparatów kosmetycznych w opakowaniach polimerowych modyfikowanych nanosrebrem. Praca doktorska, Uniwersytet Ekonomiczny, Poznań 2013, http://www.wbc.poznan.pl/Content/290683/Rodewald_Dorota_doktorat.pdf [01.04.2015].
13. Piccaptera F.: Colloidal stability of silver nanoparticles and their interactions with the alga *Chlamydomonas reinhardtii*”, Doctoral These, ETH Zurich 2012, <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:5853/eth-5853-02.pdf> [01.04.2015]
14. Bugla – Płoskońska G., Leszkiewicz A.: Biologiczna aktywność srebra i jego zastosowanie w medycynie. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych* 2007, **56**, 1- 2, 115–122.
15. Chmielowiec-Korzeniowska A., Krzosek Ł., Tymczyna L., Pyrz M., Drabik A.: Bactericidal, fungicidal and virucidal properties of nanosilver. Mode of action and potential application. A review. *Annales Universitatis Mariae Curie – Skłodowska Secto EE* 2013, **2**, 1–11.
16. Gziut W.: Srebro koloidalne. *Naturalny antybiotyk*, Wydawnictwo Grasshopper sp. z. o. o., Lublin, 2010, 1–48.
17. Pokrowiecki R., Mielczarek A.: Wybrane przykłady wykorzystania nanocząsteczek srebra w procedurach medycznych. *Nowa Stomatologia* 2012, **3**, 117–121.

18. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady i Europejskiego Komitetu Ekonomiczno – Społecznego: Drugi przegląd regulacyjny poświęcony nanomateriałom, Bruksela, 03.10.2012.
19. Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R., Nowack B.: Model environmental concentration of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environ. Sci Technol.* 2009, **43**, 24, 9216–9222.
20. Snopczyński T., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Hernik A., Korcz W., Ludwicki J. K., 2009, „Nanotechnologia – możliwości i zagrożenia”, *Roczn. PZH* 2009, **60**, 2, 101–111.
21. Rebe Raz S., Leontaridou M., Bremer M., Peters R., Weigel S.: Development of surface plasmon resonance-based sensor for detection of silver nanoparticles in food and the environment. *Anal. Bioanal. Chem.* 2012, **403**, 2843–2850.

*Bożena MROWIEC – Ph.D., D.Sc., (Eng.), Associate Professor of University of Bielsko-Biala, Faculty of Materials, Civil and Environmental Engineering. Specialty – water and wastewater treatment.

e-mail: bmrowiec@ath.bielsko.pl, phone: +48 33 827 91 82

fax: +48 33 827 91 01

Natalia KOSUT – M.Sc., graduated from the Faculty of Materials, Civil and Environmental Engineering (2015).

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 656

NAUKA

Wsparcie z NCBR dla młodych liderów nauki

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju rozstrzygnęło szóstą edycję programu Lider. W tym roku dzięki wsparciu NCBR swoje innowacyjne projekty będzie realizować 34 młodych naukowców. Sukces w konkursie oznacza dla nich nie tylko wsparcie finansowe, ale także możliwość stworzenia i zarządzania własnym zespołem badawczym.

„Potrzebujemy młodych liderów ze świata nauki, którzy w dobie globalnej konkurencji będą swym działaniem inspirować innych. Kluczowe jest przy tym zacieśnianie więzi pomiędzy nauką a biznesem i pokazanie korzyści, jakie płyną z ich współpracy. Młodzi naukowcy wyróżnieni w programie Lider mogą stać się wzorem do naśladowania i przykładem połączenia naukowego talentu, pomysłowości i przedsiębiorczości” – mówi minister nauki i szkolnictwa wyższego prof. Lena Kolarska – Bobińska.

Celem programu Lider jest aktywizacja środowiska młodych naukowców i wspieranie ich rozwoju. Jednocześnie program stymuluje współpracę młodych naukowców z przedsiębiorstwami, a także mobilność uczonych wewnątrz sektora nauki oraz pomiędzy nauką a przemysłem.

„Oprócz najciekawszych i najlepszych projektów eksperci nagradzają najbardziej obiecujących naukowców młodego pokolenia. Promują osoby, które mają cechy przywódcze i potrafią kierować pracą zespołu w działaniach prowadzących do osiągnięcia sukcesu komercyjnego. Jestem przekonany, że wyniki prac badawczych naszych Liderów przyczynią się do podniesienia konkurencyjności polskiej gospodarki” – podkreśla dyrektor NCBR prof. Krzysztof Jan Kurzydłowski.

W szóstej edycji programu Lider o dofinansowanie starało się 358 młodych naukowców. Warunkiem udziału w konkursie było przygotowanie do samodzielnej realizacji projektu, który ma szansę na zastosowanie w praktycznych działaniach. Kolejnym etapem były rozmowy kwalifikacyjne. 149 najwyższej ocenionych wcześniej autorów, musiało przed wybitnymi ekspertami udowodnić znaczenie swojego pomysłu dla polskiej gospodarki i nauki. Panel ekspercki wyłonił 34 najlepsze projekty. Na ich wsparcie NCBR przeznaczyło prawie 40 mln PLN, tj. 1,1 mln PLN średnio na jeden projekt młodego naukowca. Najwięcej zwycięskich projektów pochodzi z dziedziny inżynierii materiałowej (5) oraz nauk inżynierskich i technicznych (4).

W dotychczasowych edycjach Programu wyłoniono łącznie 179 Liderów, którzy łącznie otrzymali z NCBR wsparcie w wysokości ponad 184 mln PLN. Najwięcej laureatów pochodzi z Politechniki War-

szawskiej – aż 16 młodych naukowców. Liczną grupą Liderów mogą się również pochwalić Politechnika Gdańska, Politechnika Poznańska, Politechnika Łódzka oraz uniwersytety – Gdański i Warszawski. Informacje o wynikach szóstej edycji programu Lider dostępne są na [NCBR.gov.pl](http://ncbr.gov.pl). (abc)

(inf. Centrum Prasowe PAP, 2 października 2015 r.)

NOWE INWESTYCJE

Największa inwestycja petrochemiczna Grupy ORLEN w Czechach

Unipetrol, spółka zależna PKN ORLEN oraz włoska firma Technip zawarły umowę w sprawie budowy nowej instalacji polietylenu (PE3) w zakładzie w Litvínovie. Ta największa inwestycja Grupy ORLEN na rynku czeskim będzie również największą w historii czeskiej branży petrochemicznej i jedną z najnowocześniejszych instalacji produkcyjnych tego typu w Europie. Wartość kontaktu wynosi 5,76 mld CZK (213 mln EUR), natomiast całkowity koszt inwestycji szacowany jest na 8,5 mld CZK (314 mln EUR). Uruchomienie instalacji planowane jest w połowie 2018 r. (kk)

(<http://www.orklen.pl/>, 10.09.2015)

ORLEN nabywa polskie koncesje DEA

ORLEN Upstream kontynuuje zapowiadaną rozbudowę portfela aktywów poszukiwawczo-wydobywczych. W wyniku zawartych umów Koncern przejmie od DEA Deutsche Erdoel AG 100% udziałów w dwóch koncesjach w Małopolsce i na Podkarpaciu. Zgodnie z założeniami strategii PKN ORLEN, rozwój segmentu upstream w najbliższych latach planowany jest zarówno poprzez akwizycje aktywów poszukiwawczo-wydobywczych w Polsce i na świecie, jak również rozwój organiczny w ramach prowadzonych samodzielnie projektów. W zakresie niekonwencjonalnych złóż węglowodorów Koncern koncentruje się na obszarach o większej perspektywie. Jednocześnie PKN ORLEN wzmacnia obecność na polu poszukiwań konwencjonalnych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Nabyte koncesje nr 29/2013/p na częściach bloków 434 i 433 oraz nr 30/2013/p na bloku 435 położone są w obrębie Karpat Zewnętrznych i zajmują powierzchnię ok. 2,2 tys. km². Prowadzenie prac poszukiwawczych na obszarze tych koncesji będzie możliwe po uzyskaniu od Ministerstwa Środowiska zgody na transfer praw do poszukiwań węglowodorów. (kk)

(<http://www.orklen.pl/>, 24.09.2015)

Dokończenie na stronie 667