

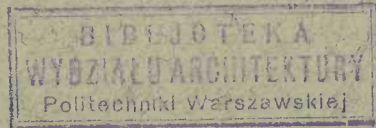
179

Inż. J. JUST i Inż. A. SZNIOLIS

BAKTERJOBÓJCZE WŁASNOŚCI SREBRA
I JEGO ZASTOSOWANIE
DO ODKAŻANIA WODY

Z ODDZIAŁU INŻYNIERJI SANITARNEJ
PAŃSTWOWEJ SZKOŁY HIGJENY

KIEROWNIK INŻ. A. SZNIOLIS



WARSZAWA

1935

Inż. J. JUST i Inż. A. SZNIOLIS

BAKTERJOBÓJCZE WŁASNOŚCI SREBRA
I JEGO ZASTOSOWANIE
DO ODKAŻANIA WODY

Z ODDZIAŁU INŻYNIERJI SANITARNEJ
PAŃSTWOWEJ SZKOŁY HIGJENY

KIEROWNIK INŻ. A. SZNIOLIS

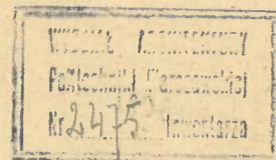


628.16

WARSZAWA

1935

Odbitka z miesięcznika
„ZDROWIE PUBLICZNE“ Nr 11
1935 roku.



Wybitne własności bakterjobójcze związków niektórych metali ciężkich są znane oddawna. Wiadomo również, że metale te posiadają większe lub mniejsze własności trujące i z tych względów obecność ich w produktach spożywczych, oraz w wodzie do picia jest przez higienistów i prawodawstwo zakazana. Pomimo to w poszukiwaniu coraz to nowych środków do odkażania wody, badacze zwrócili uwagę na metale ciężkie, wychodząc z założenia, że można wykorzystać własności bakterjobójcze niektórych metali, przy stosowaniu takich dawek, przy których bakterje giną, a własności trujące tego metalu w stosunku do człowieka zupełnie nie występują. Szczególnie badania lat ostatnich nad zastosowaniem srebra do dezynfekcji wody i zwalczania alg, wywołały powszechne zainteresowanie i przyczyniły się do powstania wielu najrozmaitszych aparatów, które zagranicą znalazły już szerokie rozpowszechnienie. Wywołuje to potrzebę bliższego zapoznania się z istotą zagadnienia, odpowiedniego ustosunkowania się do niego na podstawie własnych badań i ewentualnego zrewidowania stosunku do obecności srebra w wodzie, jako metalu ciężkiego.

Rozwój historyczny.

Dodatni wpływ miedzi i srebra na jakość wody był znany jeszcze w czasach starożytnych, o czym świadczą liczne wzmianki w historii. Tak np. w sanskryckim zbiorze przepisów medycznych „Ousruta Sanghita“ (Rozdział XIV wiersz 15) napisanym przed 4000 lat, podano: „... jest dobrze przechowywać wodę w miedzianem naczyniu, wystawiać na słońce i sączyć przez węgiel drzewny“. Zaś w najstarszym zbiorze przepisów „Neghrund Bhusan“ wskazuje się na potrzebę gotowania wody, wystawiania na słońce i zanurzania do wody 7 razy nagrzanego kawałka miedzi.

O stosowaniu srebra pisze *Herodot* w swojej „Historji“ (Tom I, Klio, Rozdz. 188): „Gdy wielki król wyruszał na wyprawę wojenną, zaopatrywał się w bydło i zboże; zabierał również i wodę z rzeki Choaspes, która przepływała obok Suzy; tylko tę wodę pił król, nigdy innej. I w ten sposób mógł się posuwać dokąd chciał, a za nim ciągnęły

wozy, na których wieziono wodę przegotowaną i przechowywaną w srebrnych naczyniach“. Mowa tu o królu perskim Cyrusie, który żył 2500 lat temu. Rozumie się, że ani autorzy przepisów medycznych, ani król Cyrus nie zdawali sobie sprawy, w jaki sposób działa kawał rozgrzanej miedzi lub srebrny zbiornik na wodę. Wiedzieli tylko tyle, że od takiej wody nikt nie choruje.

Te wiadomości praktyczne uległy widocznie w wiekach późniejszych zupełnemu zapomnieniu, gdyż następne wzmianki o własnościach srebra pojawiają się dopiero w końcu XIX wieku.

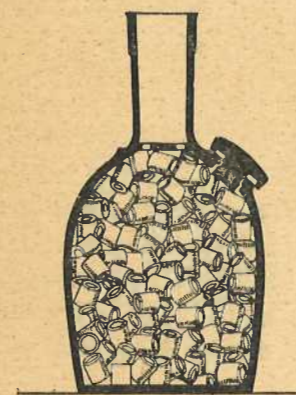
W roku 1883. szwajcarski botanik *Carl v. Nägeli* zauważył, że w wodach, które stykały się z miedzią lub srebrem, albo też które zawierają nieznaczne ilości soli tych metali, giną algi. Ilości tych metali były tak małe, że trudno było stwierdzić ich obecność przy pomocy zwykłej analizy chemicznej. *C. v. Nägeli*, robiąc doświadczenia ze Spirogyrami, stwierdził, że giną one w wodzie zawierającej azotan srebra nawet w rozcieńczeniu 1 : 100.000.000 (10 γ /l Ag). *Nägeli* nie wierzył w możliwość chemicznego działania tego nadzwyczaj słabego roztworu srebra na drobnoustroje i z tego względu stworzył hipotezę istnienia jakiejś specyficznej własności bakterjobójczej nadzwyczaj małych ilości srebra i nazwał to własnością oligodynamiczną*)

Badania *C. v. Nägelego* zostały powtórzone przez wielu badaczy (*Saxl, Thiele, Wolf* i inni), którzy stwierdzili, że bakterje również ulegają działaniu oligodynamicznemu srebra. Przebieg procesu, oraz osiągnięte wyniki osłonięte były tajemniczością, zawartą w słowie „oligodynamiczny“, wierzono bowiem, że srebro działa tylko swoją obecnością. Niektórzy późniejsi badacze (*Salus, Söllner, Freundlich*) wypowiedzieli pogląd, że własności oligodynamiczne są wynikiem własności chemicznych czyli, że bakterje giną dzięki chemicznemu działaniu srebra. Przypuszczenie to zostało potwierdzone przez *Honigschmidta* i *Birbenbacha*, którzy stwierdzili, że w roztworach o własnościach oligodynamicznych srebro istnieje w postaci jonowej. Ponadto *Freundlich* i *Söllner* wykazali, że w algach, uśmierconych drogą oligodynamiczną, znajduje się srebro. W ten sposób oligodynamiczne własności srebra zostały wyjaśnione z chemicznego punktu widzenia. Kwestja, w jaki sposób odbywa się zabijanie bakterij przez jony srebra, jest jeszcze otwarta, ale z praktycznego punktu widzenia jest bez większego znaczenia.

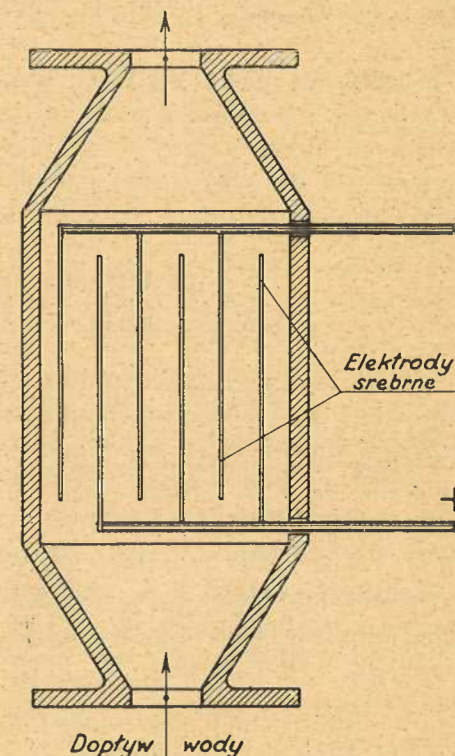
Na praktyczne tory sprawa dezynfekcji wody przy pomocy srebra wkroczyła dopiero w roku 1928, po wydaniu monografji Dr. *G.*

*) oligos — nieliczny.

A. Krauzego p. t. „*Neue Wege zur Wasser Sterilisierung (Katadyn)*“, który opracował techniczne rozwiązanie tego zagadnienia. Zamiast wprowadzania do wody roztworów soli srebra, zastosował on t. zw. katadynizację, opartą na zjawisku rozpuszczania się srebra metalicznego w wodzie naturalnej. Dla otrzymania odpowiedniego stężenia jonów srebra w wodzie, nadawał on srebru odpowiednią strukturę, dzięki czemu powierzchnia metalu stawała się bardzo duża, a przez odpowiedni dobór powierzchni w stosunku do objętości wody, otrzymywał urządzenie, umożliwiające wprowadzenie do wody pewnej określonej ilości srebra w określonym czasie. W ten sposób można w ciągu 6—8 godz. wprowadzić do wody około 60 γ /l Ag w czasie praktycznie krótkim. Na tej zasadzie *G. A. Krauze* wykonywał filtry złożone z posrebrzonego piasku kwarcowego, lub posrebrzonych pierścieni *Raschiga*, oraz świece *Berkefelda*, zawierające srebro. Te urządzenia kontaktowe, aczkolwiek skuteczne w działaniu, posiadają duże wady, a mianowicie:



Rys 1.
Naczynia stołowe wypełnione posrebrzonymi pierścieniami *Raschiga*



Rys. 2.
Schemat aktywatora ze srebrnymi elektrodami.

są dość kosztowne, mają bardzo ograniczoną wydajność w stosunku do ilości wody, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność srebra w wodzie działają wolno, (czas kontaktu do 12 godzin), wymagają wody wyjątkowo czystej pod względem fizycznym, dla uniknięcia zamulania powierzchni srebrnych, które przy mętnej wodzie szybko tracą swoją „aktywność“ (zdolność do rozpuszczania się). Czas „aktywności“ urządzenia nigdy nie jest znany, co nie daje pewności o sprawnym działaniu aparatu. Co pewien czas (trudny do ustalenia) powierzchnia srebrzona powinna być oczyszczona. Z powyższych względów zastosowano nowy sposób wprowadzania do wody dowolnych ilości srebra, a to przy pomocy prądu elektrycznego, czyli t. zw. elektrokatadynizację. Ten nowy sposób polega na tem, że w zbiorniku przepływowym, zwanym aktywatorem, obsadza się szereg elektrod w postaci płytek z czystego srebra, połączonych kolejno z dodatnim i ujemnym biegunem źródła słabego prądu stałego, pod wpływem czego jony srebra z anody przechodzą do wody w ilości zależnej od natężenia prądu.

Teoretyczną podstawą tego zjawiska jest pierwsze prawo elektrolizy *Faradaya*. Domieszki wody ulegają rozkładowi elektrolitycznemu, przyczem niektóre anjony rozpuszczają srebrną anodę w ilościach równoważnych do przeniesionej przez nie elektryczności. Teoretycznie według I prawa *Faradaya* 1 Amperogodzina wprowadza do roztworu

$$\frac{107,88 \times 3600}{96540} = 4,023 \text{ g Ag}$$

przy 100% wykorzystaniu prądu. Jednak przy praktycznej elektrokatadynizacji wód naturalnych nie uzyskuje się 100% odbudowy prądu w stosunku do srebra, a przeważnie około 50%. Urządzenie zasilane jest prądem stałym o napięciu 1—2 Volt. Wymagane natężenie prądu, zależnie od wielkości urządzenia, wynosi 0,02 do 10 Amperów, przy gęstości prądu około 1 Amper na 1m² anody.

Według *Krauzego* ilość srebra potrzebna do odkażenia wody (poza stratą na absorpcję przez powierzchnię urządzeń i ciała organiczne) dla różnych wód wynosi:

- | | |
|---|--------------|
| 1. Woda do picia i wody mineralne | 25—100γ/l Ag |
| 2. Woda w pływalniach | 150—200 „ „ |
| 3. Woda do wyrobu lodu | 400 „ „ |
| 4. Woda do mycia naczyń i narzędzi
w fabrykach przemysłu spożywczego | 25—600 „ „ |

Niektóre z urządzeń *Krauzego* podane są na rys. 1—4. Urządzenia te stosowane są dzisiaj do dezynfekcji wody i do zwalczania mikroflory i mikrofauny w basenach pływackich ze względu na nieobecność zapachu i smaku w wodzie, oraz do dezynfekcji wody do picia i w przemyśle spożywczym (fabryki octu, browary, fabryki sztucznych wód mineralnych i t. p.).

Srebro dodane do wody może być częściowo absorbowane przez związki organiczne zawiesiny i powierzchnie naczyń, reszta zaś pozostaje w postaci jonów, nadając wodzie stałą aktywność w stosunku do bakteryj i innych żywych ustrojów żyjących w wodzie.

Część doświadczalna.

Prace doświadczalne wykonane przez autorów w Pracowni Oddziału Inżynierji Sanitarnej P. S. H. były zapoczątkowane jeszcze w roku 1929. Badania te były dokonane nad filtrami ze srebrem i ze srebrzonym piaskiem, zaś badania późniejsze z roztworami soli srebra oraz z elektrokatadynizacją.

A. Wpływ srebra na bakterje.

1. Badania nad filtrami ze srebrem

a. Filtr piaskowy z dodatkiem opiłek srebra. W cylindrze szklanym z odpływem u dołu przygotowano warstwę filtracyjną z piasku, do którego dodano 10% na wagę drobnych opiłek srebra. Wysokość takiej warstwy wynosiła 150mm. Przed rozpoczęciem doświadczenia filtr dokładnie wypłukano wodą destylowaną, poczem pobrano próbę wody i sprawdzono bakterjologicznie, czy filtr jest dobrze oczyszczony. Przez złożę tak przygotowane sączono wodę wodociagową, do której uprzednio dodano *B. Coli*. Wodę przesączoną posiewano na płytkach agarowych (37°C, 24 godz.) Wyniki podane są w Tab. I.

T A B L I C A I.

Redukcja bakteryj w wodzie przesączonej przez filtr z opiłkami srebra.

Próba	Szybkość filtracji m ³ /m ² /godz.	Zawartość bakt. w 1 ml wody przed filtrem	Zawartość bakt. w 1 ml wody po filtrze, posiew po 15 min.	% red.	Zawartość bakt. w 1 ml wody po filtrze, posiew po 1 godz.	% red.
I.	10	2900	1600	44,9	1500	48,4
II.	2,5	300	100	66,6	85	71,6
III.	2,5	550	2500	54,5	2350	57,3
IV.	2,5	6100	2900	52,5	2700	55,8

b. Filtr z piasku posrebrzonego w sposób chemiczny. Wysokość warstwy filtracyjnej wynosiła 150 mm. Przez filtr przepuszczano wodę wodociągową z dodatkiem B. Coli. Szybkość filtracji wynosiła $2,5\text{m}^3/\text{m}^2/\text{godz}$. Jednocześnie dla ustalenia wpływu samego złoża na redukcję bakteryj, przygotowano drugi filtr z takiego samego piasku, lecz bez srebra. Warunki pracy obu filtrów były jednakowe. Wyniki osiągnięte na płytkach agarowych podane są w Tab. II.

T A B L I C A II.

Redukcja bakteryj na filtrze z piasku srebrzonego oraz na filtrze z samego piasku.

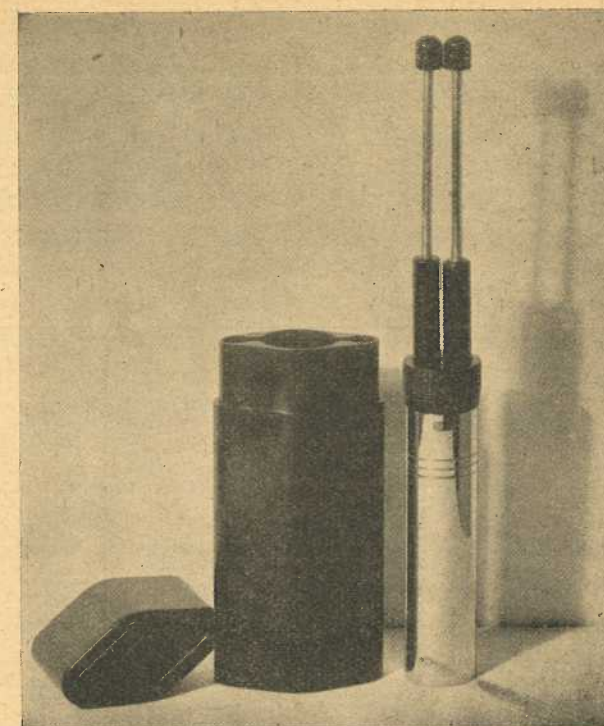
Próba	Filtr z piasku srebrzonego.			Filtr bez srebra		
	Ilość bakteryj w 1 ml wody przed filtrem	Ilość bakteryj w 1 ml wody po filtrze, posiew po 15 min.	% red.	Ilość bakteryj w 1 ml wody przed filtrem	Ilość bakteryj w 1 ml wody po filtrze	% red.
I.	180	60	66,6	5300	5100	3,7
II.	500	200	60,0	4900	4450	9,1
III.	1100	280	65,4	3550	3100	7,1

Wyniki podane w Tab. I i II wskazują wyraźnie, że srebro dodane do złoża filtracyjnego wydatnie zmniejsza liczbę bakteryj. Procent redukcji bakteryj jest stosunkowo niewielki. Można to tłumaczyć dużą prędkością filtracji i małą wysokością złoża.

2. Badania z roztworami soli srebra i z urządzeniem do elektrokatadyzacji.

Jako dalszy ciąg badań nad możliwością wyzyskania bakterjobójczych własności srebra do dezynfekcji wody, dokonano szeregu równoległych doświadczeń z roztworami soli srebra oraz ze specjalnie do tego celu zbudowanym urządzeniem doświadczalnym do dawkowania srebra na drodze elektrolitycznej. Obok tego równolegle przeprowadzono szereg prób z aparacikiem kieszonkowym, dostarczonym przez firmę E. K. Ges. (rys. 3).

a. Opis urządzenia doświadczalnego do elektrokatadyzacji wody. Urządzenie (rys. 4) składa się z aktywatora w postaci rurki szklanej długości 250 mm. i \varnothing 25mm. z obu końców zaopatrzonej w korki gumowe z otworami. Wewnątrz rurki umieszczone są dwie elektrody srebrne w kształcie spirali położonych względem

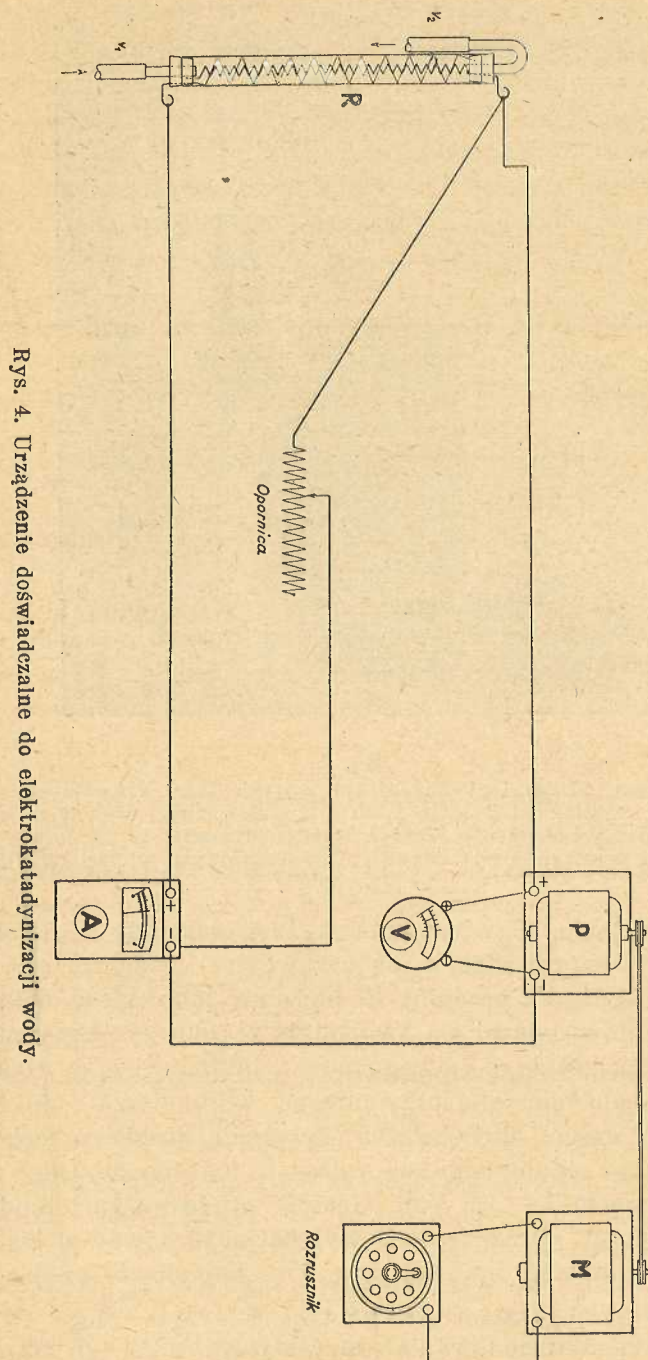


Rys. 3.

Kieszonkowy aparat do doraźnej dezynfekcji małych ilości wody do picia ze srebrnymi elektrodami, zasilanymi prądem z baterji umieszczonej wewnątrz ręczki. Dla odkażenia 1 litra wody należy w/g Elektro Katadyn Gesellschaft zanurzyć elektrody do wody i mieszać w ciągu 60—80 sekund. Czas dezynfekcji wynosi (w/g E. K. Ges.) 1 godzinę.

siebie koncentrycznie. Powierzchnia każdej elektrody wynosiła 22cm^2 . Końce elektrod wyprowadzone są na zewnątrz i połączone ze źródłem słabego prądu stałego z prądnicy P pędzonej motorkiem elektrycznym M o ilości obrotów dającej się swobodnie regulować. Natężenie prądu mierzono za pomocą czułego galwanometra z dokładnością do $0,00005\text{ Amp}$. ($0,05\text{ mA}$). Napięcie mierzono przy pomocy woltomierza z dokładnością do $0,1\text{ Volt}$. W czasie doświadczeń natężenie prądu przechodzącego przez aktywator regulowano opornicą w ten sposób, aby wynosiło $2,5\text{mA}$ przy napięciu $1—1,2\text{ Volt}$. Gęstość prądu na 1m^2 anody wynosiła zatem $2,5\text{ Amp}$. Urządzenie powyższe może dawać w ciągu 1 minuty $83,75\gamma\text{Ag}$ w postaci jonowej przy 50% odbudowie prądu.

b. Kontrola ilości srebra wprowadzonego do wody. W przypadku dodawania do wody srebra w postaci roztworu soli srebra, ilość srebra jest zawsze znana i łatwa do obliczenia.



Rys. 4. Urządzenie doświadczalne do elektrokatalizacji wody.

Przy stosowaniu filtrów srebrnych lub srebrzonych ilość srebra rozpuszczającego się w wodzie jest zależna od wielkości i struktury powłoki srebrnej, ilości i jakości wody, oraz wielu czynników fizykochemicznych, przyczem szybkość przepływu (t. zn. czas kontaktu wody ze złożem srebrnym) posiada znaczenie decydujące. Duże znaczenie posiada również stopień zamulenia powierzchni srebrnych czyli t. zw. stopień aktywności polegający na zdolności do rozpuszczania się srebra. Wobec tego ilość srebra wprowadzonego do wody w tym przypadku nie może być ani obliczona ani nawet z grubsza przewidziana. Jednak dla prawidłowego przebiegu procesu należy znać dawkę srebra, wobec tego powstaje potrzeba określenia ilości srebra na drodze analitycznej. Z metod zalecanych do tego celu żadna nie dawała zadawalających wyników, wobec tego autorzy opracowali własną metodę pozwalającą oznaczyć z łatwością nawet $5\gamma\text{Ag}$ w próbie wody (18).

Co się zaś tyczy ilości srebra wprowadzanego do wody przy elektrokatalizacji to Krauze opiera się na I prawie Faradaya, przyjmując średnio 50% odbudowę prądu. Badania nasze wykazały jednak, że ten sposób obliczania posiada ograniczone zastosowanie, gdyż mineralny skład wody ma, jak wskazują niżej podane wyniki, decydujący wpływ na stopień odbudowy prądu. Tak np. przy pracy z warszawską wodą wodociągową otrzymaliśmy wyniki oznaczenia analitycznego naogół zgodne z obliczeniem, natomiast przy wodach wzbogaconych w związki mineralne odchylenia są b. wysokie.

T A B L I C A III.

Stopień odbudowy prądu przy elektrokatalizacji wody wodociągowej.

Sposób dodawania srebra	Ilość srebra obliczona z natężenia prądu $\gamma/\text{l. Ag}$	Ilość srebra oznaczona analitycznie $\gamma/\text{l. Ag}$	% odbudowy
Aktywator doświadczalny	200	95	47,5
" "	400	190	47,5
Aparat kieszonkowy EKGes	374	190	50,8

c. Doświadczenie z wodą wodociągową z dodatkiem B. Coli. Charakter wody: Mętność — niżej 1 mg/l Pt; odczyn — 7,4 pH; chlorki — 13,2 mg/l Cl; Temperatura — 15° C. Ogólna liczba bakterij w 1 ml wody przy posiewie na agarze w 37° C po 24 godz. — 320.

Wyniki odkażenia przy pomocy srebra podane są w Tab. V.

T A B L I C A V.

Liczba bakterij pozostałych w wodzie po dodaniu azotanu srebra i po zastosowaniu elektrokatadyzacji.

Czas dokonania (7god) nawięz	Srebro w postaci AgNO ₃ w ilości		Obliczona*) ilość srebra dodanego zapomocą urządzenia doświadcz.		Obliczona*) ilość srebra dodanego zapomocą aparatu kieszonkowego	
	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag
0	320	320	320	320	320	320
1	115	110	112	85	100	86
2	78	67	72	42	69	50
3	35	29	18	2	13	0
5	16	10	1	0	0	0
	0	0	0	0	0	0

*) W założeniu 50% odbudowy prądu.

d. Woda zanieczyszczona z dodatkiem B. Coli. Wodę taką przygotowano, dodając do wody wodociągowej ścieków uprzednio pozbawionych bakterij. Mieszanina taka po dodaniu zawiesiny B. Coli posiadała następujący skład:

Mętność — 15 mg/l SiO₂; barwa — 17 mg/l Pt; odczyn — 7,7 pH; chlorki — 26 mg/l Cl; temperatura — 15° C. Ogólna liczba bakterij w 1 ml na agarze po 24 godz. w 37° C. — 430.

Wyniki podane są w Tab. VI.

e. Woda mętna zanieczyszczona z dodatkiem B. Coli. Do wody wodociągowej dodano ścieków mętnych, lecz pozbawionych bakterij, oraz mułu z osadnika wody rzecznej na Stacji Pomp Rzecznych w Warszawie. Do tej mieszaniny dodano następnie zawiesiny B. Coli. Mętność — 15 mg/l SiO₂; barwa — 17 mg/l Pt; odczyn — 7,8 pH; chlorki — 25,5 mg/l Cl; utlenialność — 5,8 mg/l O₂; temperatura — 14° C. Ogólna liczba bakterij w 1 ml na agarze po 24 godz. w temperaturze 37° C. — 370.

Wyniki na agarze podane są w Tab. VII.

T A B L I C A IV.
Wpływ mineralnego składu wody na stopień odbudowy prądu.

Próba	RODZAJ WODY	S k ł a d w o d y							Czas aktywacji sek.	Nateżenie prądu m A.	Ilość srebra obliczona z nateżenia prądu γ/l Ag.	Ilość srebra określona analitycznie γ/l Ag.	% odbudowy prądu
		Barwa mg/l Pt	Mętność mg/l Si O ₂	Temper. °C	Odczyn p H.	Azotany mg/l N.	Siarczany mg/l SO ₄	Chlorki mg/l Cl					
1	Woda wodociągowa	15	<1	17	7,3	5,05	35	13	60	7,5	502	240	47,8
2	Woda wodoc. + sole	14	<1	17	7,27	5,05	120	255	60	17-16,5	1123	50	4,4
3	" " + "	14	<1	17	7,3	0,06	38	255	60	15-14,5	988	40	4,04
4	" " + "	14	<1	17	7,3	0,06	120	13,8	60	9,5	636	320	50,3
5	Woda destylowana	0	0	17	6,6	0	0	śl.	60	0,05	3,35	ślad	∞0
6	Woda dest. + sole	0	0	17	6,8	5	100	250	60	14,5-13	921	50	5,44
7	" " + "	0	0	17	6,8	5	0	0	60	1,15	77	75	97,4
8	" " + "	0	0	17	6,8	0	100	śl.	60	5,5	368	350	95,1
9	" " + "	0	0	17	6,8	0	0	250	60	11,5-11	754	25	3,31

T A B L I C A VI.
Redukcja bakteryj w wodzie zanieczyszczonej.

Czas (godz.)	Srebro dodane w postaci AgNO ₃		Srebro dodane przy pomocy urządzenia doświadczalnego		Srebro dodane zapomocą aparaciku kieszonkowego	
	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag
1/2	200	171	188	169	186	170
1	125	110	114	85	95	83
2	70	66	74	67	71	60
3	20	5	29	24	25	10
5	0	0	1	0	0	0

T A B L I C A VII.
Redukcja bakteryj w wodzie mętnej.

Czas (godz.)	Srebro dodano w postaci AgNO ₃		Srebro dodano zapomocą urządzenia doświadczalnego		Srebro dodano zapomocą aparaciku kieszonkowego	
	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag	100 γ/l Ag	200 γ/l Ag
1/2	125	92	136	130	130	92
1	61	57	73	70	55	50
2	28	24	37	25	35	23
3	18	17	22	13	28	10
5	4	3	5	3	11	4
7	0	0	0	0	0	0

f. Woda z pływalni przy ul. Łazienkowskiej (Klub Sportowy „Legja“). Próbę wody pobrano dnia 20/IX. Woda o wyraźnym zanieczyszczeniu fizycznym posiadała skład: Barwa—15 mg/l Pt; mętność — 5 mg/l SiO₂; chlorki — 15,5 mg/l Cl'; odczyn — 7,5 p H; utleniałość — 4,3 mg/l O₂. Ogólna liczba bakteryj na agarze po 24 godz. w tem. 37° C — 600.

Do dwóch jednakowych prób wody dodano srebra w ilości 200 γ/l Ag, do pierwszej w postaci AgNO₃, do drugiej zapomocą urządzenia doświadczalnego. Wyniki na agarze podane są w Tab. VIII.

T A B L I C A VIII.
Wyniki srebrzenia wody z pływalni.

Czas (godziny)	Ag NO ₃		Urządzenia doświadczalne	
	Pozostało bakteryj w 1 ml	% redukcji	Pozostało bakteryj w 1 ml	% redukcji
1/2	60	90,0	50	91,6
1	10	98,3	12	98,0
2	5	99,1	5	99,1
3	3	99,5	3	99,5
5	3	99,5	2	99,6

Jak widać z powyższej serii badań, jony srebra, wprowadzone do wody, powodują stopniowy zanik bakteryj, niezależnie od tego w jaki sposób zostały wprowadzone, t. zn. czy w postaci soli, czy też sposobem elektrochemicznym. Skład wody, a szczególnie mętność, wywiera wpływ na stopień dezynfekcji. W doświadczeniu c) ujawniły się znaczne różnice, co może być wytłumaczone innym procentem odbudowy prądu, niż przyjęto ze względu na skład wody.

g. Badanie nad aktywnością wody odkażonej zapomocą srebra. Do wody wodociągowej w jałowej butelce dodano srebra w postaci Ag NO₃ w ilości 100γ/l Ag. Następnie do wody tej co pewien czas dodawano B. Coli i po pewnym czasie kontaktu dokonywano posiewów na płytkach agarowych. Otrzymane wyniki podane są w Tab. IX.

Jak widać z powyższego, srebro dodane do wody pozostaje w niej w postaci jonowej przez b. długi okres czasu, zachowując swą aktywność w stosunku do bakteryj, t. zn. zabija nie tylko bakterje znajdujące się w wodzie przed dodaniem srebra, lecz także i bakterje, które dostają się do wody już po odkażeniu przy pomocy tego metalu.

T A B L I C A IX.

Wymieranie bakterij dodanych do wody odkażonej srebrem.

Czas dodania B. Coli	Liczba dodanych B. Coli na 1 ml wody	Czas kontaktu od chwili dodania B. Coli do chwili posiewu	Liczba pozostałych B. Coli w 1 ml	% redukcji
29. XI. 34	42	2 godz.	12	71,4
30. XI.	180	1 „	65	63,8
1. XII,	180	5 „	4	97,7
15. XII.	220	5 „	10	95,5
15. I. 35	280	5 „	35	87,5

B. Wpływ srebra na organizmy roślinne i zwierzęce żyjące w wodzie.

a. Doświadczenie z mikroflorą i mikrofauną.

Do 5 jednakowych kolb Erlenmayera odmierzone po 250 ml. wody wodociągowej, nasyconej CO₂ i dodano do każdej próby po 10 ml wody z płytkiej studni z wyhodowaną uprzednio mikroflorą i mikrofauną. Poczem do prób dodano kolejno 0, 50, 200 i 400 γ/l Ag. Próby ustawiono dnia 15. I. 1935 roku. W ciągu pierwszych dwóch tygodni żadnych widocznych różnic nie stwierdzono w próbach 2, 3, 4 i 5, natomiast w próbie bez srebra plankton rozwinął się obficie. Próby o zawartości 50 i 100 γ/l Ag po miesiącu wykazały wyraźnie rozwinięty plankton, zaś próby o zawartości początkowej 200 i 400 γ/l Ag pozostały bez zmiany w ciągu 3 miesięcy. Po dwóch miesiącach wszystkie próby zbadano mikroskopowo i określono ilość rozpuszczonego srebra w wodzie przefiltrowanej. Wyniki podane są w Tab. X.

Z dokonanego doświadczenia można wnioskować, że jony srebra w wodzie zawierającej ciała organiczne ulegają absorpcji, dzięki czemu mała ilość srebra dodanego może być przez te ciała unieszkodliwiona. Większe dawki dodanego srebra hamują rozwój organizmów na dłuższy okres czasu. Wyniki te pokrywają się z badaniami niemieckimi, wykonanymi w roku 1931 — 32 przez *Deutsche Katadyn Ges.* w małym basenie pływackim we Frankfurcie. W czasie tych badań okazało się, że srebra należy dodawać tyle, aby pokryć straty wywołane przez absorpcję zbiornika i częściowo ciał organicznych. Po dodaniu przy pierwszej próbie 215 γ/l Ag w wodzie pozostało zaledwie 65 γ/l Ag — reszta zaś została absorbowana przez ściany i dno zbiornika, oraz rury.

T A B L I C A X.

Próba	Ilość srebra dodana na 1 l dn. 15. I. γ/l	Stopień rozwoju życia dnia 15. III	Ilość srebra znaleziona dn. 15. III. γ/l Ag.
1	0	b. obfity	0
2	50	„	śląd
3	100	„	15
4	200	niema życia	—
5	400	niema życia	100

b. Doświadczenie z Dafniami.

Do 5 jednakowych naczyń szklanych odmierzone po 250 ml świeżej wody wodociągowej, dodano pożywkę i do każdego naczynia wpuszczono po 10 dafni (*Daphnia magna*), mniejwięcej jednakowej wielkości i ruchliwości, poczem dodano kolejno różne ilości srebra i obserwowano życie dafni. Wyniki podane są w Tab. XI.

T A B L I C A XI.

Zachowanie się dafni w wodzie zawierającej srebro.

Czas obserwacji	Dawka Ag — 0	Dawka Ag — 50 γ/l	Dawka Ag — 100 γ/l	Dawka Ag — 200 γ/l	Dawka Ag — 400 γ/l
	Ilość dafni żywych	Ilość dafni żywych	Ilość dafni żywych	Ilość dafni żywych	Ilość dafni żywych
0	10	10	10	10	10
po 10 min.	10	10	10	10	10
„ 40 „	10	9	8	8	8
„ 70 „	9	8	6	7	6
„ 100 „	9	1	0	0	0
„ 160 „	9	0	—	—	—
po 24 godz.	7	—	—	—	—
„ 48 „	6	—	—	—	—
„ 72 „	5	—	—	—	—
„ 96 „	5	—	—	—	—
„ 6 dniach	2	—	—	—	—

BIBLIOTEKA
WYDZIAŁ
ARCHIWISTYKI

Na podstawie wyżej podanych wyników można twierdzić że dafnie bardzo szybko ulegają działaniu małych ilości srebra, przyczem wielkość dawki w granicach stosowanych dla wody ma wpływ nieznaczny. Ciekawą jest rzeczą, że larwa komara (*Larva culex pipens*) przeniesiona do próby wody o zawartości 400 γ /l Ag, razem z dafniami żyła i czuła się dobrze w ciągu 7 dni.

Zamieranie dafni w wodzie ze srebrem odbywało się w zupełnie odmienny sposób od zamierania naturalnego.

c. Doświadczenie z rybami.

Do doświadczenia użyto karasiów złotych i szarych własnej hodowli. Do naczynia szklanego nalano 15 litrów świeżej wody wodociągowej o temperaturze 18° C. i wpuszczono dwie rybki, szarą i złotą wagi 20 i 26 gramów. Rybki szybko się przyzwyczyły do nowego środowiska, jadły i pływały po całym akwarjum. O godz. 9⁰⁰ dano do wody srebra w postaci AgNO₃ w ilości 250 γ /l Ag i dobrze wymieszano, nie dotykając ryb. Po upływie około 1 godz. (godz. 10⁰⁰) zauważono, iż rybki osiadły na dnie naczynia i oddychały bardzo niespokojnie. Pomimo wyraźnego wysiłku nie mogły się wznieść do góry po jedzeniu. Na łuskach wydzieliał się śluz w postaci pajęczyny. O godz. 18⁰⁰ rybka złota przestała dawać oznaki życia, wobec czego doświadczenie przerwano, przesadzając karasia szarego do akwarjum z wodą bez srebra. Po kilku godzinach czuł się zupełnie dobrze i szukał jedzenia. Żyje do chwili obecnej. Sekcja pobieżna rybki złotej wykazała zupełnie normalny wygląd pęcherzów pławnych.

Doświadczenie powtórzono w sposób podobny z innymi rybkami, dodając do wody tylko 50 γ /l Ag. Z początku, w ciągu około 2 godzin, ryba złota zachowywała się zupełnie swobodnie, jadła i pływała po całym akwarjum. Jednak po upływie trzech godzin od chwili dodania srebra, rybka trzyma się coraz bliżej dna i oddycha nierównomiernie. Po 4 godzinach wykazała wszelkie objawy zaobserwowane w doświadczeniu poprzednim, wobec czego doświadczenie przerwano, usuwając srebro drogą stopniowego rozcieńczenia wody w akwarjum. Po usunięciu w ten sposób srebra, po 2 godzinach rybka czuła się zupełnie normalnie. Żyje do dnia dzisiejszego.

Z tych nawet nielicznych doświadczeń można wnioskować, że fauna wodna jest niezmiernie wrażliwa na obecność jonów srebra, tak że nawet małe dawki, 50 γ /l Ag, powodują jej szybkie wymieranie.

A. Możliwość ujemnego wpływu srebra w wodzie na zdrowie człowieka.

Jak wynika z badań wyżej przytoczonych, jony srebra działają skutecznie na obecne w wodzie bakterje oraz mikroflorę i mikrofaunę. Powstaje pytanie, czy te ilości srebra używane do odkażania wody nie będą szkodliwe dla organizmu ludzkiego, t. zn. czy nie będą wywoływać objawów zatrucia, ewentualnie chorobowego stanu narządów wewnętrznych.

Literatura zagraniczna główną uwagę skupiła na możliwość wywołania srebrozycy u człowieka. Tak np. *Poulsso*n podaje, że w organizmie ludzkim musi się zgromadzić od 15—30 g. srebra, aby wywołać objawy srebrozycy. Na podstawie tego obliczono, że przy stałym spożywaniu wody o zawartości przeciętnej srebra 100 γ /l Ag, trzeba by używać tę wodę w ciągu około 200 lat. Wynik tego obliczenia zdaje się być bardzo zachęcającym tembardziej, że człowiek może spożyć w ciągu 70 lat około 6 — 7 g Ag, pijąc wodę odkażoną przy pomocy srebra. Do podobnych wniosków przychodzą *Degkwitz* i *Konrich* na podstawie badań dokonanych na szczurach i świnkach morskich, którym podawano 0,5 g. Ag tygodniowo w wodzie do picia. Na podstawie wyników swoich doświadczeń doszli do wniosku, że srebro w tych ilościach nie może mieć wpływu na zdrowie ludzkie. Autorzy jednak, na podstawie niżej opisanych badań na szczurach, doszli do odmiennego poglądu.

Do badania użyto szczurów z dobrej i zdrowej kolonii. Przeciętna waga szczura w dniu rozpoczęcia badania wynosiła 88 g. Partję szczurów, złożoną z dwudziestu kilku sztuk, podzielono na 8 grup po 3 sztuki w jednej grupie i dawano do picia każdej grupie wodę wodociągową o różnej zawartości srebra dodawanego w postaci AgNO₃. Badanie wykonano w dwóch serjach, przyczem doświadczenie I serji obejmowało grupy otrzymujące do picia wodę o zawartości 0, 50, 100, 200 i 400 γ /l Ag i trwało 40 dni, zaś doświadczenie II serji obejmowało grupy otrzymujące wodę o zawartości 400, 700 i 1000 γ /l Ag i trwało 100 dni. W obu serjach doświadczeń szczury otrzymywały jednakowe pożywienie kolonii hodowlanej *).

W czasie badania szczury zachowywały się zupełnie normalnie, rozmnażały się, karmiły młode, które następnie piły wodę zawierającą srebro.

W dniu ukończenia doświadczenia drugiej serji przeciętna waga 1 szczura wynosiła 186 g. Ilość wody wypijanej przez 1 szczura w ciągu

*) Szczury w czasie doświadczenia znajdowały się w specjalnym pomieszczeniu przy Stacji Badania Wartości Odżywczej Produktów Spożywczych.

doby wynosiła przeciętnie 19 ml. czyli ilość srebra wprowadzonego wynosiła w poszczególnych grupach 4,08; 7,16; i 10,2 mg Ag na 1 kg. wagi szczura. Po ukończeniu doświadczenia szczury drugiej serji poddano sekcji i badaniu histologicznemu niektórych organów wewnętrznych.

Szczegółowa sekcja*) szczurów nie wykazała żadnych zmian w organizmie oprócz lekkiego przekrwienia. Objawów srebrzycy i zatrucia nie stwierdzono. Natomiast badania histologiczne**) śledziony, wątroby i nerek wykazały następujące zmiany:

1. przy dawce 400 γ /lAg.

Śledziona — normalna.

Wątroba — lekko przekrwiona.

Nerki. Lekkie przekrwienie kłębków, przekrwienie żylnie i naczyń włoskowatych. Gdziekolwiek wybroczyny do światła kanalików występujące ogniskowo (haematoria) i powodujące zmiany wsteczne w nabłonkach. W niektórych kłębkach, w większych naczyniach, a specjalnie w ściankach kanalików zawierających wybroczyny i w samych wybroczynach odkłada się obfity, brunatny pigment (prawdopodobnie Haemosyderyna).

2. przy dawce 700 γ /lAg.

Śledziona normalna.

Wątroba. Przekrwienie, wybroczyny domięsiste świeże i stare. Duże ilości barwnika krwi w naczyniach i wybroczynach.

Nerki. Jak przy dawce 400 γ /lAg, lecz wszelkie zmiany silniej zaznaczone.

3. przy dawce 1000 γ /lAg.

Śledziona. Zwiększenie ilości barwnika.

Wątroba. Przekrwienie, wybroczyny domięsiste świeże i stare. Bardzo duża ilość barwnika krwi w naczyniach i wybroczynach.

Nerki. Jak przy dawce 700 γ /lAg. Zmiany krwiotoczne jeszcze silniej zaznaczone.

Powyższe wyniki następują szereg uwag i zastrzeżeń co do szkodliwości srebra. Widocznie badacze zagraniczni nie dokonywali badań histologicznych, bo o tem nie wspominają, sekcja zaś i obserwacje zewnętrzne nad zachowaniem szczurów prawdopodobnie nie wystarczają do wysnuwania wniosków. Prawda, że dawki w II serji naszych badań były znacznie wyższe od normalnie proponowanych do dezynfekcji wody do picia, co może mieć pewien wpływ na przyspie-

*) Sekcji szczurów dokonał Dr. A. Szczygieł w Oddziale Biochemji P. S. H.

**) Badania histologiczne zostały dokonane w Oddziale Badania Organopreparatów P. S. H. przez Dr. Janinę Duszyńską.

szenie zmian w organach wewnętrznych, jednakże ilości srebra wprowadzone do organizmu przy tych dawkach były wielokrotnie mniejsze od dawek w doświadczeniu *Konricha*. Czy zjawisko to obserwowane na szczurach można dosłownie przenieść na człowieka, mogą w tej sprawie zabrać głos biolodzy i lekarze. W każdym razie wyniki otrzymane na szczurach silniej podważają pogląd niemieckich autorów na całkowitą nieszkodliwość srebra dla człowieka i wymagają dokonania dodatkowych badań biologicznych, zanim ten sposób odkażania wody do picia będzie mógł uzyskać prawo obywatelstwa.

Streszczenie i wnioski o możliwościach wykorzystania bakterjobójczych własności małych ilości srebra.

1. Jony srebra dodane do wody działają na bakterje, mikroflorę i mikrofaunę w sposób jednakowy, niezależnie od tego, czy wprowadzone zostały w postaci rozpuszczalnej soli srebra, czy przez rozpuszczenie w wodzie srebra metalicznego, czy też w sposób elektrochemiczny.

2. Dla dezynfekcji wód mało zanieczyszczonych pod względem fizycznym i chemicznym wystarcza dawka około 100 γ /lAg, przyczem dostateczny stopień dezynfekcji osiąga się w ciągu 3 — 5 godzin.

3. Większość srebra jonowego dodanego do wody pozostaje przez dłuższy okres czasu w stanie niezmiennym, nadając przez to stałą aktywność wodzie pod względem bakterjobójczym. Z tego względu wtórny rozwój bakterij zarodnikowych w wodzie, długo przechowywanej, jest uniemożliwiony, a wtórne zakażenie wody ulega 4—5 godzin zupełnej likwidacji.

4. Dla dezynfekcji wody i zwalczania mikroflory i mikrofauny w otwartych zbiornikach (np. pływalnie) potrzebna jest większa dawka srebra — conajmniej 200 γ /lAg. Ze względu na osiadanie srebra na powierzchniach zbiorników oraz absorbcję przez ciała organiczne i zawiesiny, konieczne jest w tym wypadku stałe uzupełnianie strat srebra (codziennie 60 — 70 γ /lAg).

5. Na wyższe ustroje żyjące w wodzie, jak np. dafnie i ryby, jony srebra działają w sposób widoczny w krótkim czasie już przy dawce 50 γ /lAg.

6. Obserwacja i sekcja szczurów pojęnych w ciągu 100 dni wodą zawierającą 400 — 1000 γ /lAg nie wykazała widocznych skutków ujemnego działania srebra. Jednak, opierając się na badaniach histologicznych organów wewnętrznych tych szczurów, dochodzimy do wniosku, że stałe używanie wody odkażonej zapomocą srebra nie może być

jeszcze uważane za całkiem bezpieczne dla zdrowia człowieka i że zagadnienie to powinno być dokładnie zbadane na drodze biologicznej.

7. Można przypuszczać, że sporadyczne używanie wody odkażonej srebrem np. w wyprawach naukowych, wycieczkach, oraz w czasie wojny, nie może wywołać objawów szkodliwości.

8. Używanie srebra do zwalczania alg i odkażania wody w pływalniach nie wzbudza obaw co do szkodliwości i może być zalecane ze względu na skuteczność działania oraz nieobecność zapachu i smaku, jak np. przy chlorowaniu.

9. Koszt odkażania wody tym sposobem jest znacznie wyższy od chlorowania. Przy dawce 100 mg Ag na 1m³ koszt dezynfekcji wody wynosi około 2,5 grosza przy elektrokatadynizacji i 1,5 grosza przy stosowaniu Ag NO₃.

10. Ze względu na znaczny wpływ mineralnego składu wody (chlorki) na stopień odbudowy prądu przy elektrokatadynizacji, dawkowanie srebra nie może być oparte wyłącznie na obliczeniach, lecz powinno być kontrolowane analitycznie.

PIŚMIENNICTWO.

1. Nägeli, C. von. Über die oligodynamischen Erscheinungen an lebenden Zellen. Neue Denkschriften der allg. Schweizer Gesellschaft für die gesamte Naturwissenschaft. 33. Abt. 1. (1893).
2. Babit, M. S. and Doland B. C. C. E. Water Supply Engineering. First ed. p. 561 (1929).
3. Krauze, G. A. Neue Wege zur Wassersterilisierung (Katadyn). Verlag J. T. Bergmann, München (1928).
4. Krauze, G. A. Wasserentkeimung durch das Elektrokatadynverfahren. Vom Wasser, 7 310 (1933).
5. Krauze, G. A. Oligodynamische Wassersterilisierung durch Katadynsilber. Ges. — Ing. 52, 500 (1929).
6. Thiele, H. u. Wolf, K. Über die bakterienschädigenden Einwirkungen der Metalle. Arch. f. Hyg. 34, 43 (1899).
7. Saxl, P. Über die keimtötende Fernwirkung von Metallen (oligodynamische Wirkung). Wien. Kl. Woch. 30, 714 (1917).
8. Salus, G. Oligodynamische Metallwirkungen. Wien. Kl. Woch. 32, 1220 (1919).
9. Freundlich, H. u. Söllner, K. Zur Erklärung der oligodynamischen Wirkung. Bioch. Zeitschr. 203, 3 (1928).
10. Laubenheimer, K. Über die Einwirkung von Metallen und Metallsalzen auf Bakterien und Bakteriengifte. Zeitschr. f. Hygiene. 92, 253 (1920).
11. Olszewski, W. Die Desinfektion von Wasser mit Silbersalzen sowie mit Katadynsilber. Vom Wasser 3, 91 (1929).
12. Degkwitz, R. Neue Wege zur Sterilisierung. Kl. Wochschr. 8, 342 (1929).
13. Konrich, F. Über oligodynamische Trinkwassersterilisierung vermittelst des Katadynverfahrens. Ges. — Ing. 52, 804 (1929).

14. Moiseev, S. V. The Sterilisation of Drinking Water by Silver coated Sand. Journ. Am. W. W. Assoc. 26, 217 (1934).

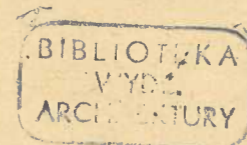
15. Poulson, E. Lehrbuch der Pharmakologie. Verlag von S. Hirzel Leipzig. S. 495-6. 1909).

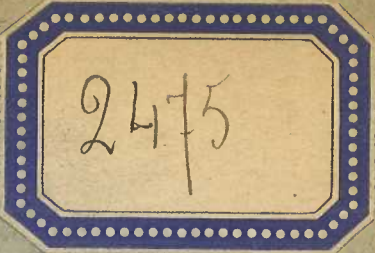
16. Beger H. Über die oligodynamische Metallwirkung und ihre praktische Anwendung in dem sogenannten „Katadynverfahren“. Kl. Mitt. für die Mitglieder des Vereins für Wasser-Boden und Lufthygiene, 10, 182 u. 339 (1934).

17. Feigl, E. Silberbestimmung mittelst p. — Dimethylaminobenzylidenrhodanin. Ztschr. anal. Chem. 74. 38 (1923).

18. Just J. i Szniolis A. Nowa metoda oznaczania chemicznego małych ilości srebra w wodzie. Archiwum Chemji i Farmacji 2, 171 (1935).

19. Lock, W. von. Sieben Jahre Wasserwirtschaft im Stadion zu Frankfurt a/M. Das Bad. 30, 12 (1935).





2475