

Nanohõbe – kahe teraga mõõk

Nanoosakeste needus: vesikirbule on nanomõõdus puru kui kont kurgus, mille peale võib kogu nende populatsioon mõnes veekogus otsad anda. Seepeale võib lootusetult hukka minna kogu kohalik, nanoreostuse rohkuse korral ka suurem osa ökosüsteemist. Inimest nanoosakesed nii tõsiselt ja vahetult ohustada ei pruugi, küll on meieni jõudnud "sinivereliste" nimetus, sest aadlike hõbealusel ja hõbedaste söögiriistadega toidulaud põhjustas nii mõnelgi juhul neil sinaka nahatoonid.

Nanomaterjale esineb meie igapäevaelus märkimisväärselt. Tänu antimikroobsetele omadustele kasutatakse nanohõbedat näiteks üha enam haavaplaastrites, antiseptilistes kreemides ja muudes toodetes, mis mõeldud bakterite vastu võitlemiseks. Nii näiteks võivad nanohõbeda-lisandiga joogiveefiltrid kindlustada turvalise joogivee miljonitele inimestele Aafrikas ja Indias, kellele puhas joogivesi on seni kättesaamatu.

Samas, hõbedaioonid on äärmiselt mürgised vetikatele ja kirpvähilistele ning kahjulikud kogu vee-elustikule, mistõttu hõbeda asjatu kasutamine soovimatute bakterite hävitamiseks toob erinevate jäätmevoogude kaudu vältimatult kaasa hõbeda sattumise ka meie veekogudesse ning võib põhjustada nihkeid veeökosüsteemide tasakaalus. Sellest kirjutab lähemalt Inseneria lugejatele Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudi juhtivateadur, Keskkonnatoksikoloogia Laboratooriumi juhataja ja Eesti Toksikoloogia Seltsi esimees **Anne Kahru**.

Nanohõbe

Tutvustan teile nanohõbedat. Kuna teema on ulatuslik, siis võtan vaatluse alla vaid nanohõbeda mikroobidevastase toime ja sellega seonduva. Esmalt tutvustaksin lugejat antud loo peamiste mõistete ja terminitega. Alustame vast nanost, sest see on lugejale ilmselt võõram. Hõbedat ju teame rohkem. Rääkimine hõbe, vaikimine kuld (muide, Facebooki vanasõna pidavat olema „Laikimine hõbe, vaikimine kuld“). Ülemaks kui hõbevara, kallimaks kui kullakoormad tuleb tarkust tunnistada. Kallim, hõbedaselt sul juba helgib juuksekuuld. Need on esimesed fraasid, mis meelde tulevad.

Seega: mis on nano?

Nanoosakesed on osakesed, mille vähemalt üks mõõde on suurusvahemikus 1–100 nm. Nanomeeter (nm) on üks miljardik ehk 10^{-9} meetrit. Et saada nanosuurstest paremat ettekujutust, siis näiteks paberilehe paksus on umbes 100 000 nm, bakterid on umbes 1000 nm suurusel, glükoosimolekul 1 nm ja vesinikuaatom ca 0,1 nm suurune. Sünteetilised nanoosakesed ehk inimese poolt eesmärgipäraselt toodetud nanoosakesed on tänapäeva nanorevolutsiooni peakangelased. Just nende abil peaks realiseeruma nanotehnoloogiate

võidukäik meie igapäevaelus, energeetika, tervishoiu ja paljudes teistes majandusele olulistes valdkondades. Suuri lootusi pannakse nii süsinikupõhistele nanoosakestele (süsinik-nanotorud, grafeen, fullereenid) kui ka metallilistele nanoosakestele, millest ehk tuntuimad on hõbeda, TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CuO ja SiO_2 nanoosakesed. Kõige suuremates kogustes (tuhandetes tonnides) toodetakse SiO_2 ja TiO_2 nanoosakesi (Joonis 1).

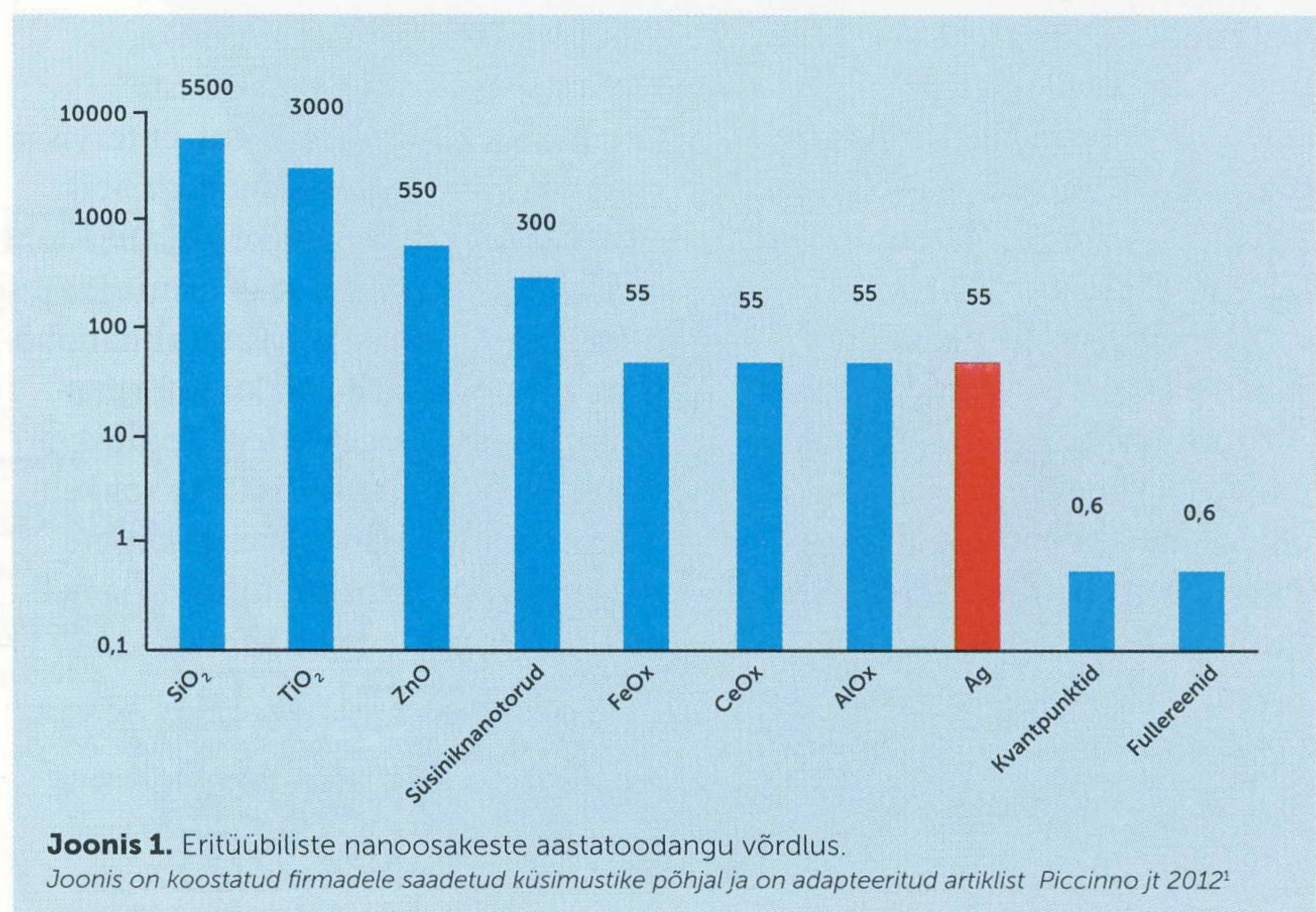
Ei tasu arvata, et nanoosakesed on maailma ilmunud tänu nanorevolutsioonile. Ei midagi taolist. Nanosuures osakesi leidub ka looduses (huumuseosakesed loodusvees, atmosfääri aerosoolid) ja neid tekitab juurde inimeste igapäevane toimetamine: nii näiteks toimub romantiline eine põlevate küünaldega ka küünlaleegis tekkivate nanoosakeste seltsis (Joonis 2), diislitossus leiduvatest nanodest rääkimata. Viimatinimetatud nanoosakesi kutsutakse antropogeenseteks. Seega on olemas looduslikud, antropogeensed ja sünteetilised nanoosakesed. Nanohõbe kuulub sünteetiliste nanoosakeste hulka ja pole mingil juhul loodustoode, nagu seda tihti kiputakse reklaamima. Nanotehnoloogiast ja nanoosakestest saab lisainformatsiooni artiklist (Kahru ja Lippmaa, **Nanode ilu ja valu**, Horisont, 3, 2010).

Meie jutu peakangelasi – hõbeda nanoosakesi – võib pidada nanorevolut-



Joonis 2. Romantika küünlavalguse ja nanoosakestega.

JOONIS: ALEKSANDR KÄKINEN



Joonis 1. Eritüübiliste nanoosakeste aastatoodangu võrdlus.

Joonis on koostatud firmadele saadetud küsimustike põhjal ja on adapteeritud artiklist Piccinno jt 2012¹

► siooni reklaamijateks, kui mitte kuulutajateks, kuna just hõbeda nanoosakesed olid esimesed kommertsialiseeritud nanoosakesed – peamiselt nende kasutamisega tarbekaupades. Aga millistes ja miks?

Nanotehnoloogial põhinevate tarbekaupade andmebaas/inventuur on kättesaadav veebiaadressil <http://www.nanotechproject.org/cpi/>. 2015. aasta veebruari seisuga on selles andmebaasis üle 1600 toote. Andmebaasis tehtud otsing (12.02.2015) märksõnaga *silver* leidis 141 toodet, mis moodustab ca 9% kõikidest andmebaasi kantud toodetest. Kõige varem sellesse andmebaasi lisatud hõbetooteks on kolloidhõbeda ja *Aloe vera* geel (Uus-Meremaa firma Skybright Natural Health) ja uusim, 2014. aastal lisatud toode on nanohõbedat sisaldav salv (USA firma *Source Naturals*). Nagu firmade nimetus reedab, on tegu looduslähedaste tervisetoodetena reklaamitavate kaupadega.

Taani nanotoodete andmebaasis *The Nanodatabase* (nanodb.dk) on 2015. aasta veebruari seisuga 1420 kannet ja märksõna *silver* leiab andmebaasist 204 toodet (14%) alates lutipudelitest, mis ei vaja desinfitseerimist, kuni antimikroobsete värvide ja õhufiltriteni.

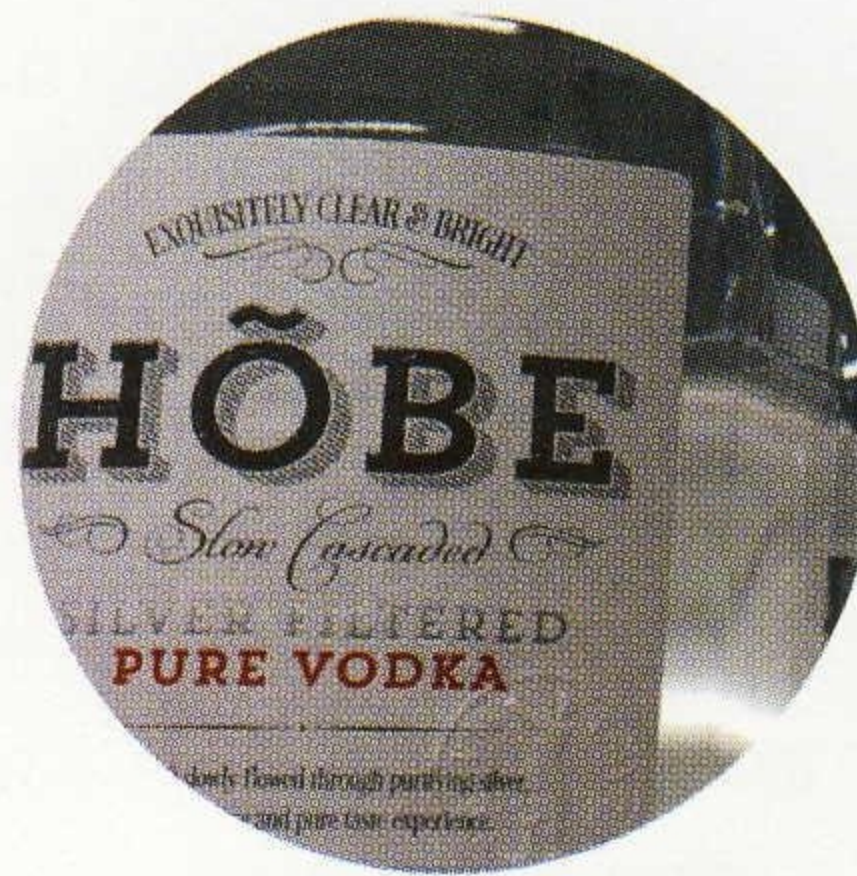
Hõbeda antimikroobseid omadusi teadsid ja kasutasid juba vanad kreeklased ja roomlased, hoides joogivett hõbenõudes. Meenutagem veidi kooliaja keemiat: **hõbe** on keemiline element sümboliga Ag (ladina keeles *argentum*) ja järjenumbriga 47. Hõbeda tihedus on 10,49 g/cm³, oluliselt väiksem kui kullal (19,282 g/cm³). Enimlevinud hõbeda oksüdatsioonaste on +1.

2012. aastal kaevandati maailmas kokku 24 000 tonni hõbedat. Juhtivad hõbedakaevandusmaad on Mehhiko (2012. aasta toodang 4250 tonni), Hiina (3800 tonni) ja Peruu (3450 tonni). Argentiina – riik, mille nimi tuleb sõnast hõbe (*argentum*) – on kaevandatud 700 tonni hõbedaga järjekorras siiski alles 10. kohal¹.

Pool toodetud hõbedast läheb erinevate tööstusharude tarbeks ja pool ehete, müntide, hõbelusikate jne valmistamiseks. Tänu digirevolutsioonile on hõbeda kasutamine fotograafias viimase 10 aasta jooksul vähenenud 19%lt 5%le².

Biotsiidse (antimikroobse) hõbeda hinnanguline vajadus meditsiinis on 3125 tonni ja toiduhügieeni ja veepuhastuse tarbeks 2800 tonni (Swathy jt 2014³).

Ka mõningate eesti-maiste toodete puhul tuleb mängu hõbe (Joonis 3): nii toodetakse Eestis AS Suva poolt hõbesokke, mis kandes kauem lõhnatuna püsivad kui nn tavalised sokid. Turult leiame ka AS Liviko hõbeviina, mis on filtreeritud läbi söe- ja hõbefiltrite, et saavutada joogi puhas maitse.



Joonis 3. Eelista eestimaist: Eesti oma hõbesokid ja hõbeviin. Autori fotod

Nanohõbe – mis see on ja milleks see hea on?

Nanohõbe on nanosuures metallilise hõbeda osakene. Nanohõbeda aastatoodanguks on pakutud erinevaid arve alates 55 tonnist (Joonis 1) 400 tonnini (Keller jt, 2012⁴).

Nanohõbedat kasutatakse väga erinevates valdkondades: katalüsaatorina, sensorite valmistamiseks, elektroonikas, optikas ja antimikroobsete ainete koostises (Joonis 4).

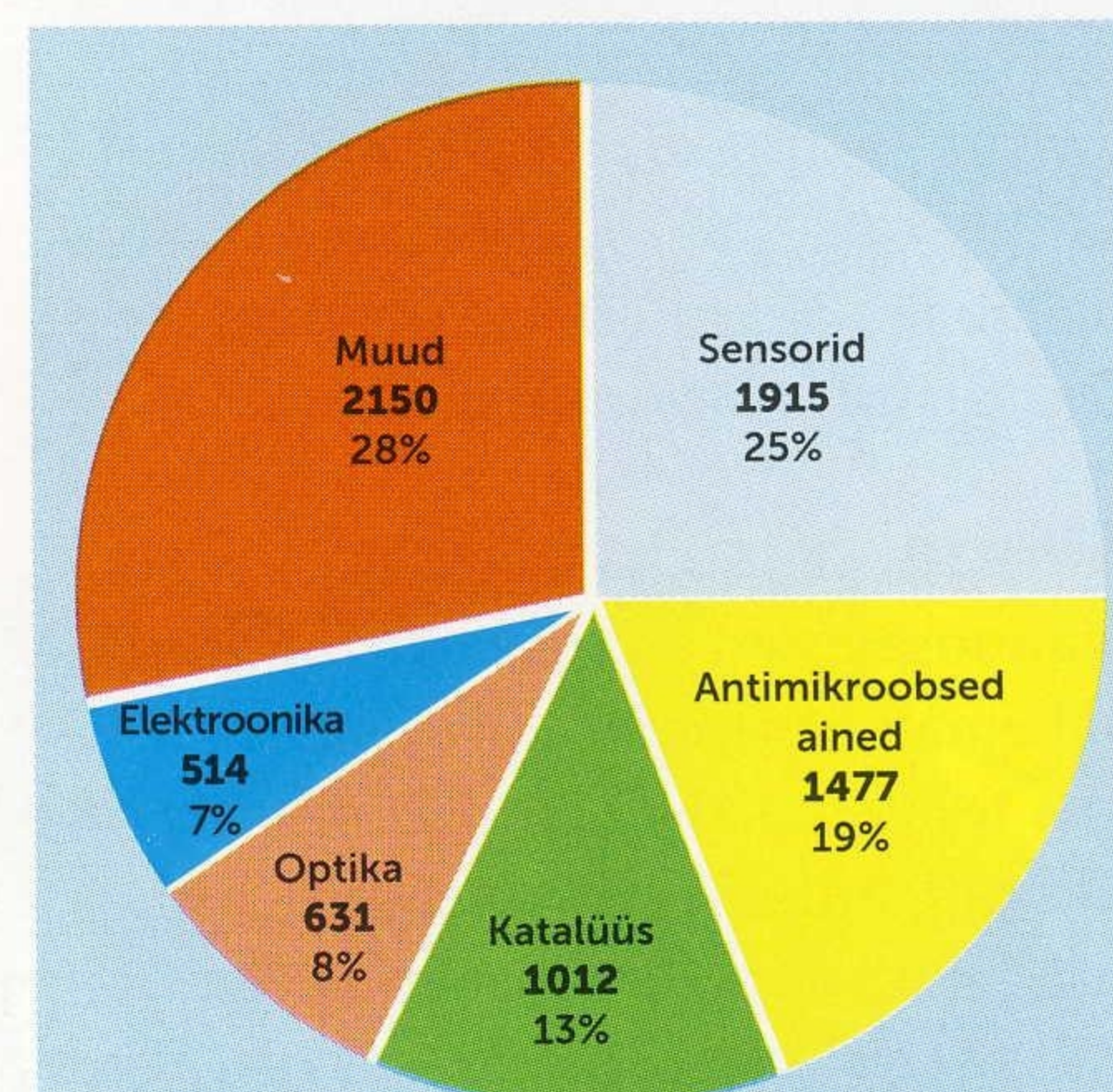
Tänapäeval ei jää entusiastlikule guugeldajale midagi saladuseks. Ka leiab internetist mõndagi huvitavat nanohõbeda kohta. Küllaltki märkimisväärne osa sellest internetis leiduvast ja üha suurenevast informatsioonist kuulub tervendamise temaatika, alkeemia ja holistiliste „teaduste“ amplituaasse. Ilmselt seetõttu, et tervis ja tervendamine – ka nanohõbeda abil – paelub nii kergeusklikke kui aferiste, keda on ikka olnud ja saab olema ka tulevikus. Ei tasu aga arvata, et nanohõbeda kohta tõsiteaduslikku informatsiooni napib. Kaugel sellest. Teaduskirjandus, eriti hiljutine, sisaldab rohkelt informatsiooni nanohõbeda uudsete omaduste, toimemehhanismide ja neil põhinevate rakenduste kohta.

³ Swathy, J.R.; Sankar, M.U.; Chaudhary, A.; Aigal, S.T.; Pradeep, T. (2014) Antimicrobial silver: An unprecedented anion effect. *Scientific reports* 4:7161

⁴ Keller, A. A.; McFerran, S.; Lazareva, A.; Suh, S. (2013) Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanoparticle Res.* 15, 1–17.

Thomson Reuters'i teaduskirjanduse andmebaasis ISI Web of Science 12.02.2015 tehtud otsing andis märksõnale *silver* vastuseks kokku 140 379 dokumenti, neist 36% keemia, 21% materjaliteaduste ja 20% füüsika vallast. Lisaks 9% nii teadustehnoloogia kui inseneriteaduste valdkonnast. Nanohõbedat puudutavad artiklid (44 859 kokku) moodustasid nn hõbeda-artiklitest 32%, kusjuures valdkondadevaheline jaotus oli laias laastus sama, mis hõbeda puhul: lõviosa artiklitest on keemia, materjaliteaduste ja füüsika alalt.

Tegelikult ei ole nanohõbeda kasutamine antimikroobse aina (Joonis 4) kaugelki nanorevolutsiooni tulemus. Juba 1909. aastal võeti Pariisi haiglates antiseptikumina kasutusele kolloidne hõbe (*Argyrol*, *Collargol* ja *Protargol*). Nanohõbe oli suureks abiks ka esimese maailmasõja aegsete haavade desinfitseerimisel, kuna antibiootikumid olid siis veel avastamata. Tänapäeval võib nanohõbedal ja/või kolloidhõbedal ja/või hõbedaioonidel põhinevaid desinfitseerivaid tooteid leida maailma eri nurkade apteekidest



Joonis 4. Nanohõbeda peamised kasutusvaldkonnad.

Joonise aluseks on artiklite arv ja osakaal kasutusvaldkondade (ingl *application category*) lõikes Thomson Reuters'i teaduskirjanduse andmebaasis ISI Web of Science seisuga 2013. aasta märts.

Joonis on adapteeritud Bondarenko jt 2013 artiklist².

¹ <http://www.zeallc.com/2013/silvtrd.htm>

² Thomson Reuters 2014 Interim Silver Market Report (PDF); <https://www.silverinstitute.org/site/publications/>

(sh käsimüügist). Asi ei piirdu apteekidega – hõbedaioonidega rikastatud „võlu“-nõudepesuvahendi leidsin ühe Tallinna poe riiulilt (Joonis 5). Hõbesokkidest ja hõbeviinast juba rääkisime.



Hõbeda kasutamine joogivee puhastamiseks

Rohkem reisinud inimesed on vast nõus, et üheks riigi arengutaseme näitajaks on ka see, kas antud maal kraanivesi juua kõlbab või ei. Või siis nii ja naa. Eriti hästi teavad seda need, kelle ilus soojamaareis on luhta läinud, kuna kohalikud kolibakterid on reisija enda soolemikroobe seljatanud. Me ei oska hinnatagi, milline privileeg on puhas joogivesi. Pigem on see ju inimõigus. Eriti meile, kes arvavad, et inimõiguste hulka peaks kuuluma prii wifi.

Turvalise joogivee puudumise tõttu sureb maailmas igal aastal miljoneid inimesi: UNICEF-i (*United Nations Children's Fund*) andmetel⁵ sureb iga päev 1400 alla 5-aastast last kõhulahtisuse tõttu, mis oleks enamasti ära hoitav puhta joogivee ja piisavate sanitaar-

⁵ Fact sheet N°330, April 2013; <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs330/en/>



Joonis 5. Nanohõbedat ja/või Ag-ioone sisaldavad tooted maailma apteekidest (all) ja Tallinna kauplusest (ülal). Autori fotod.

Lõuna-Ameerika) kasutatav käepärane veepuhustusseade – keraamiline pottfilter – kasutab ka hõbeda antimikroobseid omadusi (Joonis 6). Seadme saab valmistada praktiliselt põlve otsas: savi, vesi ja saepuru segatakse omavahel ja vormitakse potikujuline anum. Anumat põletatakse, saepuru põleb ära ja tekib poorne keraamiline nõu, mis kaetakse seestpoolt hõbedaga. Sageli kolloidhõbedaga. Filtri tootluseks on 1–3 liitrit joogivett tunnis. 2009. aastal toodeti taolisi keraamilisi pottfiltreid 18 maal kokku 35 tehases, üle 20 000 filtri kuus

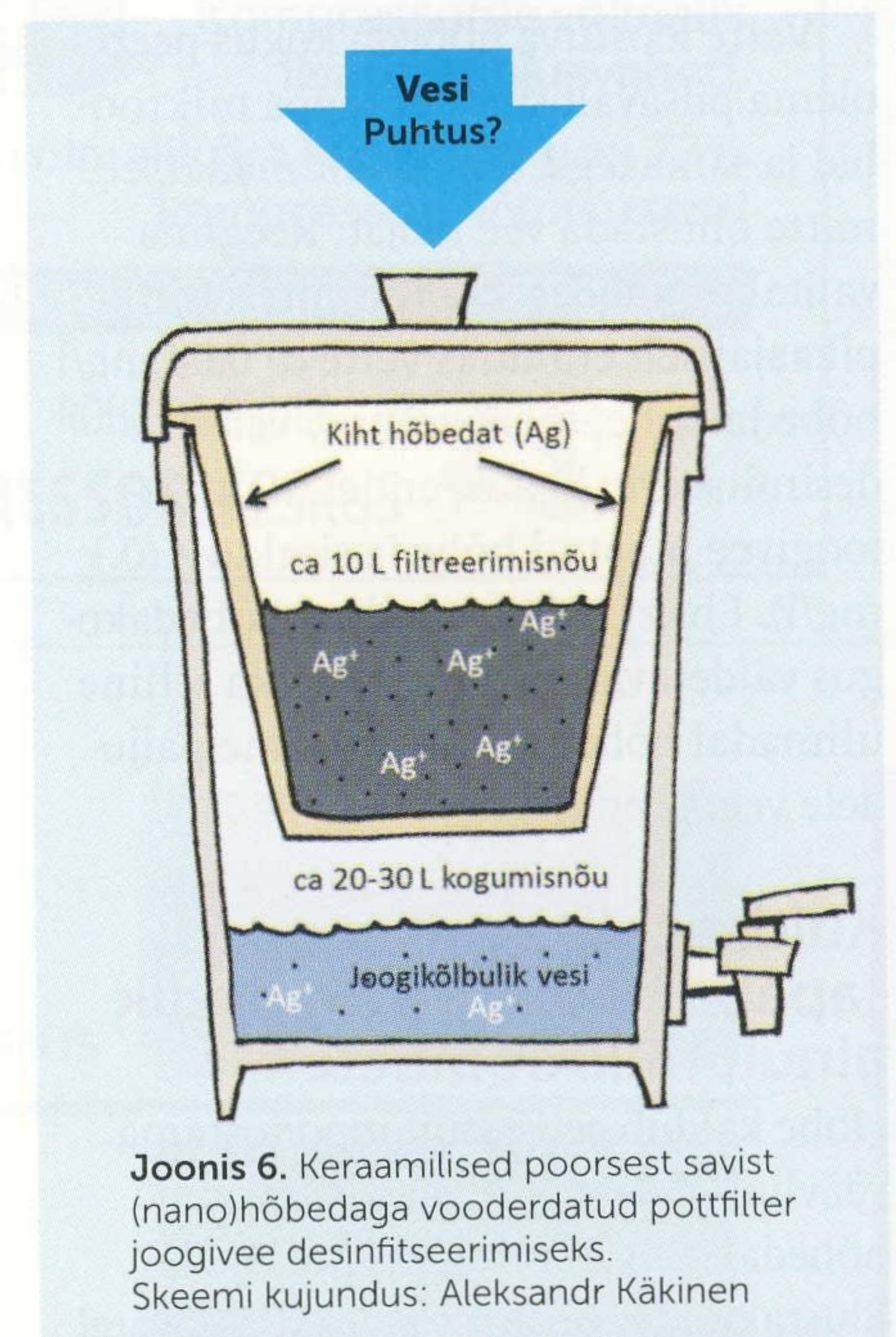
hügieeninõuete tagamisega. Saastunud joogiveega levivad lisaks *Escherichia coli* (soolekepike) poolt tekitatud kõhuhaigustele ka koolera, hepatiit, kõhutüüfus, düsenteeria ja veel muudki koledad haigused.

Võttes arvesse, et arengumaades, kus on probleeme puhta joogiveega, puudub sageli ka elekter, siis on püütud leida inimeste elukvaliteedi parandamiseks nutikaid lahendusi. Üks probleemse joogiveega maades (India, Aafrika ja

(Rayner jt, 2013⁶) ja 2012. aastal kasutas taolisi pottfiltreid igapäevase kõlbuliku joogivee saamiseks üle nelja miljoni inimese maailmas (Van der Laan jt., 2014).

Pottfilter on suhteliselt taskukohane, kuna teda toodetakse reeglina kohalikest materjalidest ja tarbijale lähedal. Filtersüsteem toimib kuni viis aastat, ent soovituslik kasutusaeg on 1–2 aastat, sest tänu hõbeda järk-järgulisele leostumisele tema kontsentratsioon kattekihis langeb ja seega ka antimikroobne toime väheneb.

⁶ Rayner, J., Skinner, B., Lantagne, D. (2013) Current practices in manufacturing locally-made ceramic pot filters for water treatment in developing countries. *J. Water, Sanit. Hygiene Dev* 3 (2), 252e261.



Joonis 6. Keraamilised poorsest savist (nano)hõbedaga vooderdatud pottfilter joogivee desinfitseerimiseks. Skeemi kujundus: Aleksandr Käkinen

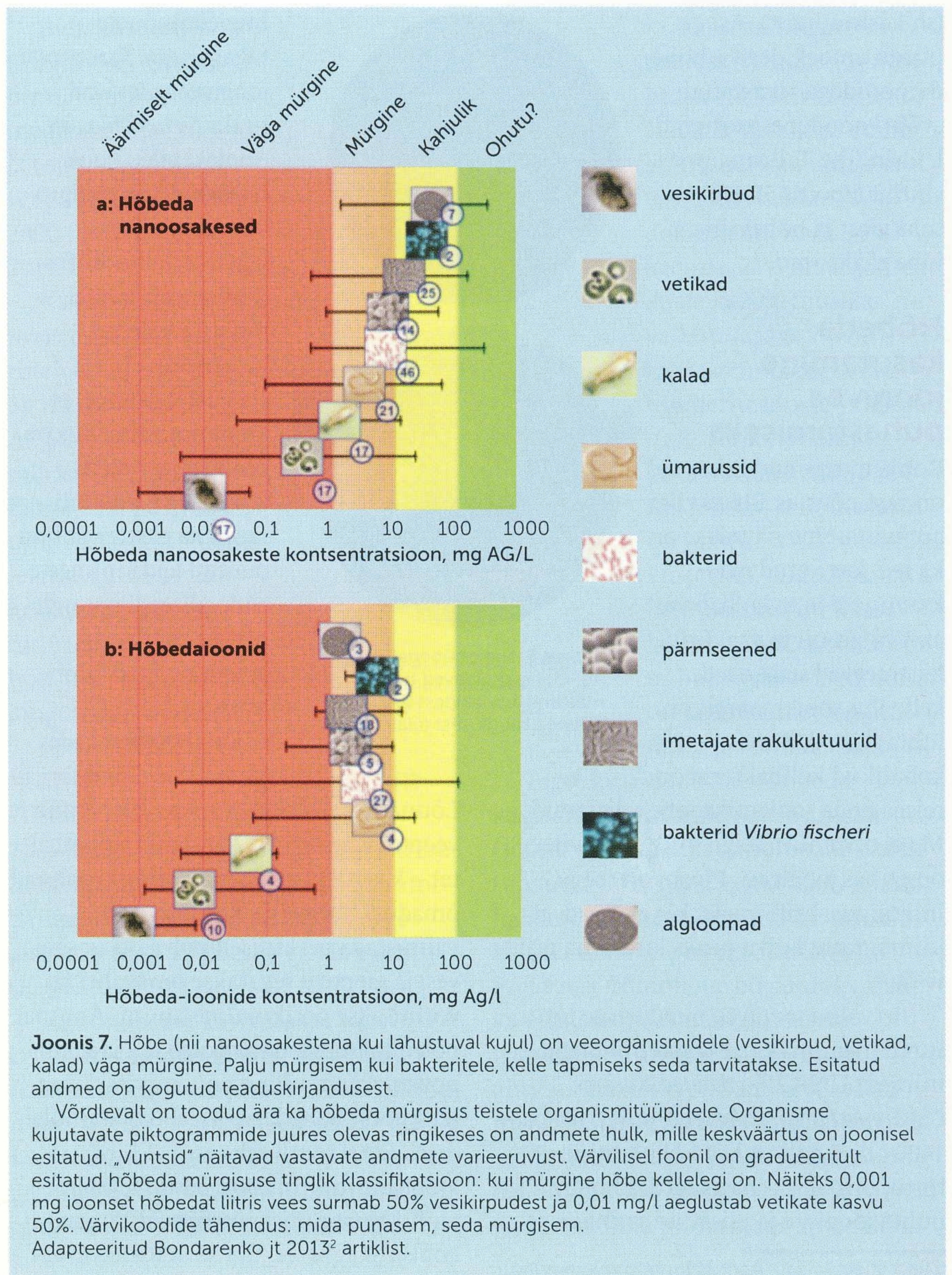
► Lisaks pottfiltritele on pakutud välja ka keraamilised hõbedat sisaldavad vette lisatavad tabletid. Tabletid on umbes hokiltri suurused ja valmistatud savist, veest, saepurust ja hõbenitraadist. Üks tablett (d=65mm x 45 mm, 1 g hõbedat) lisatuna 10 liitrile veele vabastab tabletist piisavalt hõbedaioone, et vett kaheksatunnisel töötlemisel desinfitseerida (bakterite *E. coli* arvukus vähenes 1000 korda), kusjuures joogivette leostuv hõbe jäi alla WHO (World Health Organisation, Maaailma Terviseorganisatsioon) lubatud vastava koguse (0,1 mg/l). Autorid väidavad, et tableti hind jääb alla 2 USA dollari ja see on kasutatav kuus kuud (Ehdaie jt 2014⁷).

Vette leostuva hõbeda kogus peab olema piisavalt suur, et tappa mikroobid ja samaaegselt piisavalt madal, et mitte ohustada vee joojat. Reeglina valitakse hõbeda sisaldus filtris nii, et pikaajaliselt eralduks vette ca 0,04 mg/l hõbedaioone, mis oli piisav vett desinfitseeriv kogus, ent ei ületa joogivee lubatud hõbeda sisaldust (0,1 mg/l). Ehkki inimest selline hõbedakogus väidetavalt ei ohusta, on ka selline ülimald hõbeda hulk mürgine paljudele veeorganismidele (Joonis 7).

Kuidas hõbe mikroobe tapab? Kas hõbe on ohtlik ainult mikroobidele?

Hõbe kaldub eelistatult moodustama väävlühendeid. Keemia keeles on hõbedal suur afiinsus väävl suhtes. Elusrakkudes on aga väävlit sisaldavatel makromolekulidel oluline roll paljude eluliste funktsioonide tagamiseks. Organismi sattunud hõbedaioonid (Ag^+) seonduvad valkude väävlit sisaldavate rühmadega ja segavad raku normaalset talitlust. Hõbe võib viia lahustumatusse vormi ka raku kloriidioonid kuna $AgCl$ on lahustumatu. Lühidalt: hõbedaioonid on mürgised ja metalliline nanohõbe on mürgine tänu vees lahustumisele, st hõbedaioonide tekkele. Metallilise nanohõbeda lahustuvus sõltub oluliselt keskkonnatingimustest (temperatuur, vee karedus, orgaanilise aine sisaldus vees). See on ka peamine põhjus, miks nanohõbe ja Ag -ioonid on veeorganismi-

7 Ehdaie, B., Krause, C., Smith, J.A. (2014) Porous ceramic tablet embedded with silver nanopatches for low-cost point-of-use water purification. *Environ Sci Technol.* 2;48(23):13901-8.



Joonis 7. Hõbe (nii nanoosakestena kui lahustuval kujul) on veeorganismidele (vesikirbud, vetikad, kalad) väga mürgine. Palju mürgisem kui bakteritele, kelle tapmiseks seda tarvitatakse. Esitatud andmed on kogutud teaduskirjandusest.

Võrdlevalt on toodud ära ka hõbeda mürgisus teistele organismitüüpidele. Organismide kujutatavate piktogrammide juures olevas ringikeses on andmete hulk, mille keskväärts on joonisel esitatud. „Vuntsid“ näitavad vastavate andmete varieeruvust. Värvilisel foonil on gradueeritult esitatud hõbeda mürgisuse tinglik klassifikatsioon: kui mürgine hõbe kellelegi on. Näiteks 0,001 mg ioonset hõbedat liitris vees surmab 50% vesikirpudest ja 0,01 mg/l aeglustab vetikate kasvu 50%. Värvikoodide tähendus: mida punasem, seda mürgisem. Adapteeritud Bondarenko jt 2013² artiklist.

dele palju mürgisemad kui bakteritele või loomarakkudele (Joonis 7): veekeskkonnas, mida kasutatakse vetikate, vesikirpude ja kaladega tehtavates toksilisuse testides ja mis peaks imiteerima ka looduslikku situatsiooni, on hõbe suure osas ioonises vormis. Samas, kui hinnatakse hõbeda mürgisust bakteritele ja loomarakkudele, siis kasutatakse testikeskkonnana nn rikkaid söötmeid, mis sisaldavad rohkesti orgaanikat. Sellistes rikkastes testikeskkondades väheneb oluliselt hõbeda biosaadav osa ja seega ka mürgisus.

Kas hõbe on ka inimesele ohtlik? Hõbeinimesed

Eritüübiliste hõbedapreparaatide reklaamimine „loodustoodetena“, mis

peaks aitama ravida ja ära hoida kõrvõimalikke tõbesid AIDS-ist vähini (Brandt jt 2005)⁸ kohustab autorit rääkima ka argüüriast.


Nimelt, kui inimene tarvitab pikema aja jooksul omaalgatuslikult seespidiselt hõbedapreparaate (ka ninatilkadena), võib tema nahk muutuda hallikas-siniseks, kuna naha alla ladestuvad metalliline hõbe ja hõbesulfiid. Protsessile aitab kaasa naha eksponeeritus päikesevalgusele. Ehkki tegu on peamiselt esteetilise probleemiga, on see reeglina pöördumatu.

Linnalegend: aegu tagasi olid rikkad, kes said lubada söömist hõbenõudest,

8 Brandt, D., Park, B., Hoang, M., Jacobe, H.T. (2005) Argyria secondary to ingestion of homemade silver solution. *J Am Acad Dermatol.* 2005 53(2 Suppl 1):S105-7.

tänu nõudest leostunud hõbeda organismi kogunemisele sinaka nahatooniga. Sealt olla tulnud nimetus „siniverelised“.

Eelpool kirjeldasime, kuidas kasutatakse hõbedat vee puhastamiseks probleemse joogiveega maades. Selline puhastusmeetod on küll piisavalt efektiivne, ent toob paratamatult kaasa ka teatud hõbeda jääksalduse joodavas vees. Meenutame, et kui teatud juhtudel on möödapääsmatu tarvitada hõbedajääkidega joogivett, siis on lubatud kontsentratsiooniks joogivees

0,1 mg Ag/l. Samas tuleb tõdeda, et Maailma Terviseorganisatsioon sellist hõbeda-baasil toimivat veepuhastust pikaajalise lahendusena siiski ei soovita. 

1 Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S., Nowack, B. (2012) Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials for Europe and the world. *J. Nanopart Res* 14:1109–1120

2 Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M., Kahru, A. (2013) Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. *Arch Toxicol.* 2013 Jul;87(7):1181-200.