

Daria Kądziołka
Paulina Rokicka
Agata Markowska-Szczupak
Antoni W. Morawski

WPŁYW DITLENKU TYTANU AKTYWOWANEGO ŚWIATŁEM WIDZIALNYM NA PRZEŻYWALNOŚĆ GRZYBÓW PLEŚNIOWYCH

INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE ACTIVATED UNDER VISIBLE LIGHT
ON SURVIVAL OF MOLD FUNGI

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie / West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Poland
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska /
/ Faculty of Chemical Technology and Engineering, Institute of Inorganic Technology and Environment Engineering

STRESZCZENIE

Wstęp: Grzyby pleśniowe obecne w kurzu lub rozwijające się na pożywce z materiałów budowlanych są jedną z głównych przyczyn pogarszania się jakości powietrza w pomieszczeniach użytkowych i mieszkaniach. Dotychczas opracowane systemy oczyszczania powietrza nie gwarantują całkowitego usunięcia czynników szkodliwych dla zdrowia człowieka i zwierząt, dlatego szuka się rozwiązań alternatywnych. Jedno z nich polega na fotokatalizie z wykorzystaniem ditlenku tytanu (TiO_2), którego przeciwgrzybowe właściwości nie zostały w pełni poznane. Celem badania była ocena wpływu TiO_2 aktywowanego światłem widzialnym na przeżywalność grzybów pleśniowych. **Materiał i metody:** W badaniach wykorzystano komercyjny ditlenek tytanu P 25 (Aeroxide P 25, prod. Evonik, Niemcy) i ditlenek tytanu modyfikowany azotem (N- TiO_2). Zastosowano sztuczne światło słoneczne (UV-VIS – ultraviolet – visible spectroscopy, ultrafiolet – promieniowanie widzialne). Aktywność przeciwgrzybową fotokatalizatorów określono dla *Penicillium chrysogenum* i *Aspergillus niger*. Przeżywalność grzybów wyznaczono na podstawie zmian ich stężenia w zawieszynie. **Wyniki:** Stwierdzono, że N- TiO_2 ma lepsze właściwości biobójcze względem *P. chrysogenum* i *A. niger* niż komercyjny fotokatalizator P 25. Do pełnej eliminacji grzybów konieczne jest aktywowanie N- TiO_2 sztucznym światłem słonecznym przez co najmniej 3 godz., natomiast stężenie fotokatalizatora nie może być mniejsze niż $0,01 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ dla *P. chrysogenum* i $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ dla *A. niger*. **Wnioski:** Ditlenek tytanu modyfikowany azotem wykazuje dobre właściwości fotokatalityczne w świetle UV-VIS i w przyszłości może być wykorzystywany w filtrach wodnych lub oczyszczaczach powietrza do eliminacji czynników szkodliwych, w tym grzybów pleśniowych. Med. Pr. 2018;69(1):59–65

Słowa kluczowe: fotokataliza, ditlenek tytanu, UV-VIS, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, oczyszczanie powietrza wewnętrznego

ABSTRACT

Background: In public and residential buildings, fungi are usually found in the dust or growing on building materials medium such. It has been known that a number of their spores may contaminate the indoor environment and deteriorate air quality in accommodation spaces. Previously designed air cleaning systems do not guarantee a complete removal of agents harmful to humans and animals. Therefore, there is a great need to develop a new solution to remove molds from indoor air. In recent years, photocatalysis based on titanium dioxide (TiO_2) has been proposed as an effective method for air pollutants removal. The aim of the study was to determine the effect of TiO_2 activated under artificial sun light (UV-VIS – ultraviolet – visible spectroscopy) on survival of fungi *Penicillium chrysogenum* and *Aspergillus niger*. **Material and Methods:** The commercial P 25 (Aeroxide P 25, Evonik, Germany) and nitrogen modified titanium dioxide (N- TiO_2) were used. The microbiological study was performed using *Penicillium chrysogenum* and *Aspergillus niger* fungi. The survival of fungi was determined on the basis of changes in their concentration. **Results:** It was found that N- TiO_2 has a stronger antifungal activity against *P. chrysogenum* and *A. niger* than P 25. For N- TiO_2 , the complete elimination of molds was possible after 3 h under artificial solar light activation. The minimal concentration of photocatalyst was $0.01 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ (*P. chrysogenum*) and $0.1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ (*A. niger*). **Conclusions:** The nitrogen modification of titanium dioxide produced expected results and N- TiO_2 presented good antifungal activity. The findings of the presented investigation can lead to the development of air filter to be used for removal of harmful agents (including molds) from indoor environment. Med Pr 2018;69(1):59–65

Key words: photocatalysis, titanium dioxide, UV-VIS, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, indoor air treatment

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Daria Kądziołka,
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin,
e-mail: kadziolkadariaanna@gmail.com
Nadesłano: 9 czerwca 2017, zatwierdzono: 7 września 2017

WSTĘP

Mikroklimat pomieszczeń zamkniętych, takich jak biura, przedszkola, szkoły i mieszkania, jest istotnym czynnikiem zdrowia ludzi i zwierząt [1]. Jedną z głównych przyczyn złej jakości powietrza wewnętrznego są grzyby strzępkowe (tzw. pleśnie), rozwijające się na pożywce z materiałów budowlanych lub wchodzące w skład kurzu. Obecność grzybów strzępkowych w powietrzu pomieszczeń może przyczyniać się do rozwoju alergii, astmy oskrzelowej i innych chorób układu oddechowego. Ponadto niektóre grzyby wydzielają szkodliwe metabolity wtórne (mykotoksyny), które mogą oddziaływać na zdrowie organizmów [2].

W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się opracowaniu efektywnych i tanich technologii umożliwiających skuteczne usuwanie grzybów pleśniowych z pomieszczeń zamkniętych. Wadą obecnie stosowanych filtrów i oczyszczaczy wodnych jest niepełne usuwanie grzybów z powietrza. Wydaje się, że wykorzystanie fotokatalizy, która jest zaliczana do technik zaawansowanego utleniania (advanced oxidation proces – AOP), pozwoli rozwiązać ten problem. Fotokataliza jest to proces, w którym pod wpływem światła dochodzi do przyspieszenia reakcji chemicznej przez fotokatalizator. Absorbuje on światło o określonej długości fali, a następnie bierze udział w utlenieniu reagentów do ditlenku węgla i wody. W czasie reakcji ilość i forma fotokatalizatora nie ulegają zmianie [3]. Najczęściej wykorzystywanym fotokatalizatorem jest odmiana anatazowa ditlenku tytanu (TiO_2) [4,5].

Ditlenek tytanu należy do grupy materiałów półprzewodnikowych. W jego strukturze wyróżnia się 2 wypełnione elektronami pasma energetyczne, które oddziela pasmo wzbronione. W celu wybicia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa należy dostarczyć energię, która będzie większa od energii pasma wzbronionego (E_g) lub jemu równa. Dla anatazu E_g wynosi 3,29 eV, co odpowiada promieniowaniu o długości fali (λ) równej 385 nm [3]. Dostarczona wraz z promieniowaniem energia powoduje powstanie par typu dziura (h^+) – elektron (e^-) na powierzchni półprzewodnika. W obecności tlenu i wody generują one reaktywne formy tlenu (RFT). Te indywidualne chemiczne, zawierające w swoim składzie atomy tlenu z niesparowanym elektronem (rodniki) lub wiązania O–O, są zdolne do uczestniczenia w reakcjach utleniania reagentów znajdujących się na powierzchni fotokatalizatora [5]. Do najreaktywniejszych chemicznie rodników powstających w warstwie wierzchniej ditlenku tytanu

należą rodniki hydroksylowe (OH^\bullet), anionorodniki ponadtlenkowe ($\cdot\text{O}^{-2}$) i nadtlenek wodoru (H_2O_2).

Fotokatalitycznemu utlenianiu ulegają zanieczyszczenia organiczne (np. alkanany i ich chlorowcopochodne, kwasy, alkohole alifatyczne, aldehydy, ketony, amidy, węglowodory aromatyczne, herbicydy, pestycydy i surfaktanty) oraz niektóre nieorganiczne, np. tlenki azotu (NO_x) i siarki [4,5]. Ditlenek tytanu aktywowany światłem wykazuje właściwości przeciwdrobnoustrojowe, które zostały potwierdzone dla bakterii Gram-ujemnych i Gram-dodatnich (m.in. *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*), drożdży, sinic, pierwotniaków, wirusów oraz prionów [3–5]. Stwierdzono ponadto właściwości przeciwgrzybowe materiałów budowlanych zawierających w swoim składzie TiO_2 [6,7].

Niewielka ilość informacji dotyczących fotokatalitycznego usuwania grzybów pleśniowych z powietrza i wody skłoniła autorów niniejszej pracy do podjęcia tej tematyki badawczej. W badaniach wykorzystano modyfikowany azotem ditlenek tytanu (N-TiO_2), charakteryzujący się aktywnością w świetle widzialnym ($\lambda = 400\text{--}700$ nm), i komercyjny fotokatalizator P 25 (Aeroxide P 25, prod. Evonik, Niemcy). Celem pracy było określenie wpływu fotokatalizatorów aktywowanych sztucznym światłem słonecznym (UV-VIS – ultrafiolet – visible spectroscopy, ultrafiolet – promieniowanie widzialne) na grzyby pleśniowe *Penicillium chrysogenum* i *Aspergillus niger*.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano fotokatalizator modyfikowany azotem (N-TiO_2), otrzymany w Instytucie Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska (ITChNiŚ) Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ZUT) w Szczecinie. Do uzyskania N-TiO_2 użyto półproduktu pobranego bezpośrednio z linii produkcyjnej (przed kalcynacją), otrzymanego z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. w Policach. Modyfikacja polegała na wygrzewaniu półproduktu w temperaturze 100°C w obecności wody amoniakalnej [8]. Biobójcze właściwości N-TiO_2 porównano z właściwościami komercyjnego fotokatalizatora P 25.

Działanie przeciwgrzybowe otrzymanego fotokatalizatora zbadano wobec grzybów pleśniowych *Penicillium chrysogenum* i *Aspergillus niger*, wyizolowanych z powietrza pomieszczeń mieszkalnych (kolekcja Zakładu Biotechnologii ITChNiŚ ZUT). Roztwory zarodników grzybów przygotowano z 7-dniowych hodowli grzybów prowadzonych w temperaturze 25°C na tzw. agarze

skośnym. W badaniach wykorzystywano agar z ekstraktem słodowym (MEA – malt extract agar) niemieckiej firmy Merck. Skosy z zarodnikującymi grzybniami zalowano sterylnym płynem fizjologicznym (0,9% NaCl) i wytrząsano w wirówce laboratoryjnej przez 2 min. Stężenie zawiesiny grzybów określono metodą spektrofotometryczną przy długości fali 550 nm. Absorbancję mierzono spektrofotometrem Spekol 11 (prod. Carl Zeiss, Niemcy). W doświadczeniach wykorzystywano zawiesiny grzybów (fragmenty grzybni i zarodniki) o stężeniu $1,76 \times 10^7$ JTK (jednostki tworzące kolonie) $\times \text{cm}^{-3}$.

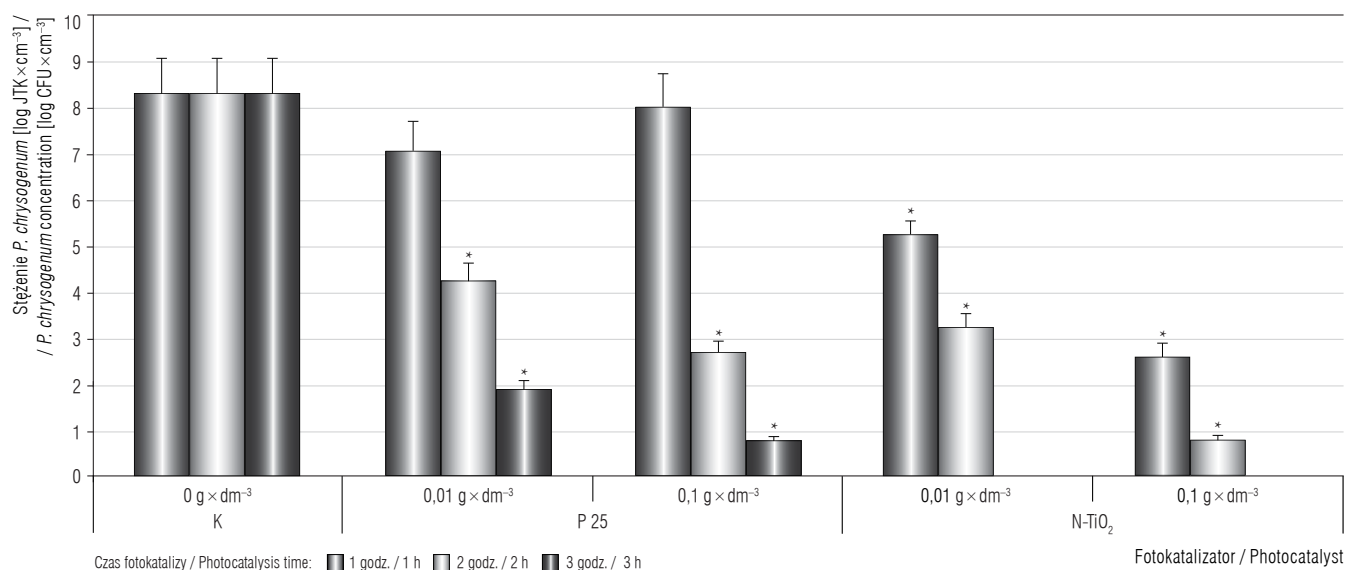
Mieszaniny reakcyjne zawierały po 5 cm^3 zawiesiny grzybów (otrzymanej zgodnie z przedstawionym powyżej opisem) i odpowiedni fotokatalizator. Stężenie fotokatalizatorów wynosiło $0,01 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$ lub $0,1 \text{ g} \times \text{dm}^{-3}$. Probówki wykonane ze szkła sodowo-potasowego (transparentnego dla światła UV-VIS) o pojemności 10 cm^3 , zawierające mieszaniny reakcyjne, umieszczano w odległości ok. 13 cm od źródła światła, które stanowił wysokoprężny promiennik nadfioletu UV-VIS symulujący światło słoneczne (prod. ULTRA-VITALUX 230 V E27/ES, Osram 300 W, Niemcy).

W tym samym czasie wykonywano 2. serię doświadczeń. Probówki z zawiesiną reakcyjną umieszczano w cieplarni pozbawionej źródła światła (w ciemności).

Wykonano również eksperymenty kontrolne (w świetle i ciemności) dla mieszanin zawierających wyłącznie zawiesiny grzybów. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w temperaturze 25°C . Zawiesiny mieszano w sposób ciągły z szybkością 250 obrotów/min, stosując mieszadła magnetyczne pokryte teflonem. Doświadczenia prowadzono przez 1 godz., 2 godz. lub 3 godz. Z zawiesin reakcyjnych pobierano 1 cm^3 i wykonywano serię rozcieńczeń dziesiętnych. Następnie $0,25 \text{ ml}$ odpowiedniego rozcieńczenia umieszczano na płytkach Petriego z podłożem słodowym MEA. Płytki inkubowano w temperaturze 25°C przez 72 godz. Po upływie tego czasu zliczano wyrosłe na płytce Petriego kolonie grzybów, stosując półautomatyczny licznik kolonii LKB 2002 (prod. POL-EKO-APARATURA, Polska). Stężenie grzybów podawano jako $\log \text{JTK} \times \text{cm}^{-3}$. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej, przeprowadzając analizę wariancji wykonaną testem ANOVA przy poziomie istotności $p \leq 0,05$. Do obliczeń zastosowano program MS Excel 2010.

WYNIKI

Na rycinach 1. i 2. przedstawiono uzyskane w kolejnych doświadczeniach (czas trwania: 1 godz., 2 godz.



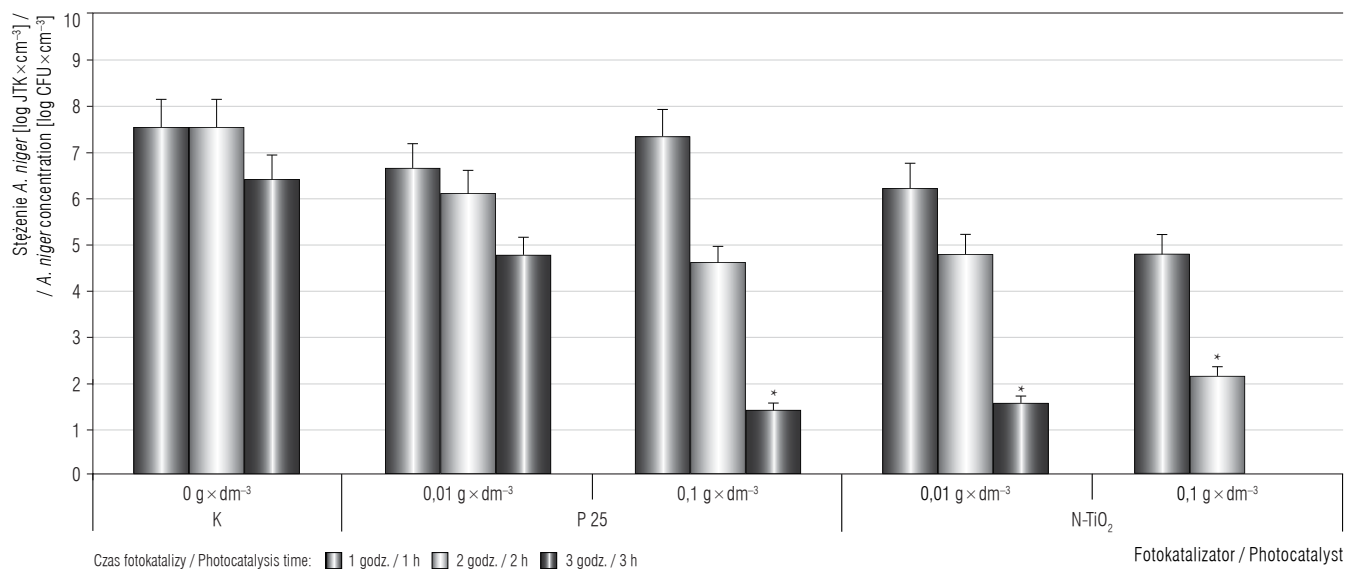
UV-VIS – ultrafiolet – promieniowanie widzialne / ultraviolet – visible spectroscopy.

JTK – jednostki tworzące kolonie / CFU – colony-forming unit.

* Różnice istotne statystycznie w odniesieniu do zawiesiny kontrolnej przy $p \leq 0,05$ / Statistically significant differences in relation to the control at $p \leq 0,05$.

Ryc. 1. Stężenie *Penicillium chrysogenum* w zależności od czasu fotokatalizacji – w zawieszynie kontrolnej bez fotokatalizatora (K) oraz zawieszinach z aktywowanym sztucznym światłem słonecznym (UV-VIS) ditlenkiem tytanu: modyfikowanym azotem (N-TiO₂) i komercyjnym P 25 (Aeroxide P 25, prod. Evonik, Niemcy) w różnych stężeniach

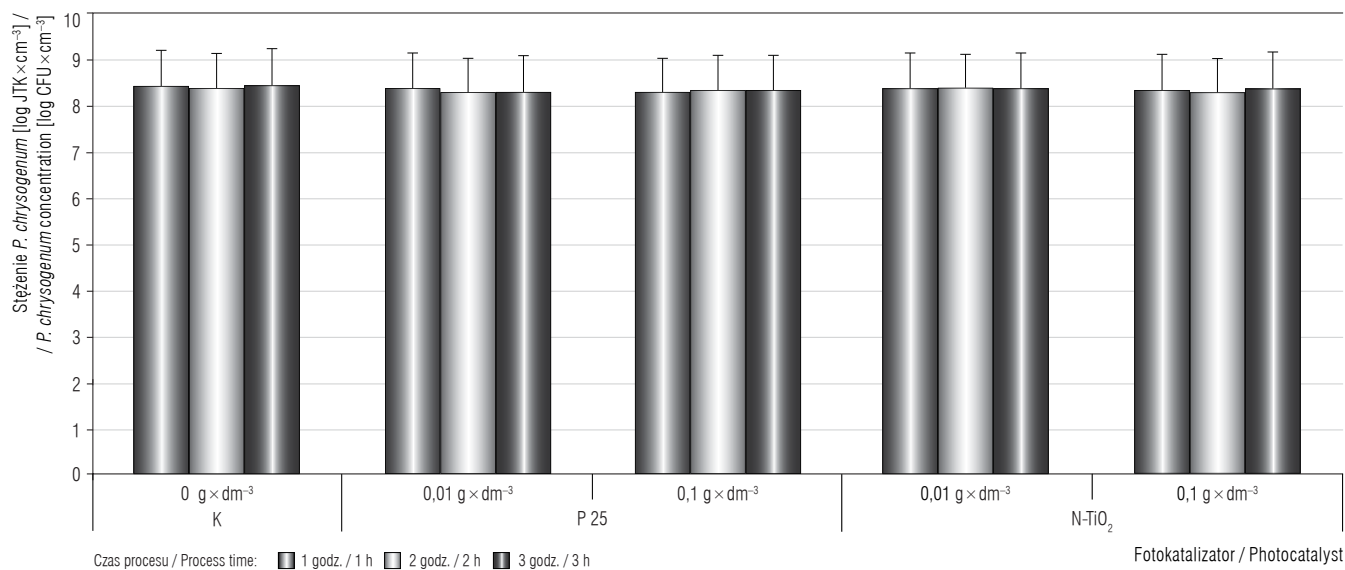
Fig. 1. Concentration of *Penicillium chrysogenum* by photocatalysis time – in control suspension without photocatalyst (K) and in suspensions with titanium dioxide activated under artificial sun light (UV-VIS): nitrogen doped (N-TiO₂) and commercial P 25 (Aeroxide P 25, Evonik, Germany) in varied concentrations



Skróty i objaśnienia jak w rycinie 1 / Abbreviations and explanations as in Figure 1.

Ryc. 2. Stężenie *Aspergillus niger* w zależności od czasu fotokatalizy – w zawiesinie kontrolnej bez fotokatalizatora (K) oraz zawiesinach z aktywowanym sztucznym światłem słonecznym (UV-VIS) ditlenkiem tytanu: modyfikowanym azotem (N-TiO₂) i komercyjnym P 25 (Aeroxide P 25, prod. Evonik, Niemcy) w różnych stężeniach

Fig. 2. Concentration of *Aspergillus niger* by photocatalysis time – in control suspension without photocatalyst (K) and in suspensions with titanium dioxide activated under artificial sun light (UV-VIS): nitrogen doped (N-TiO₂) and commercial P 25 (Aeroxide P 25, Evonik, Germany) in varied concentrations



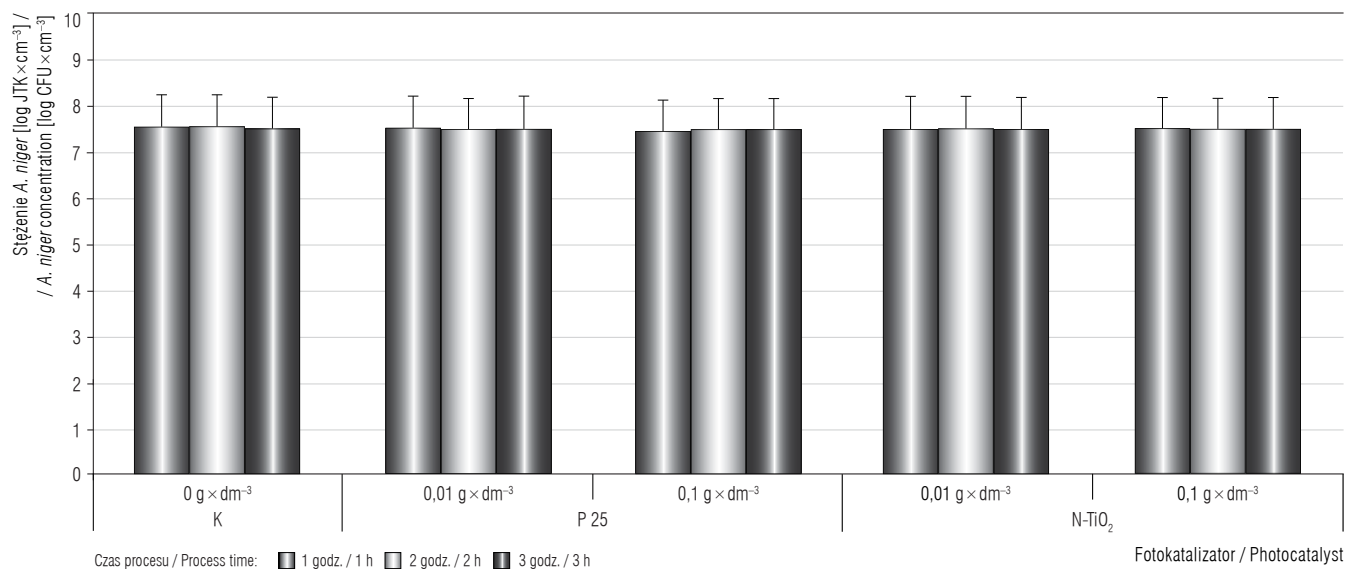
Skróty jak w rycinie 1 / Abbreviations as in Figure 1.

Ryc. 3. Stężenie *Penicillium chrysogenum* w zależności od czasu procesu – w zawiesinie kontrolnej bez fotokatalizatora (K) oraz zawiesinach z nieaktywowanym światłem ditlenkiem tytanu: modyfikowanym azotem (N-TiO₂) i komercyjnym P 25 (Aeroxide P 25, prod. Evonik, Niemcy) w różnych stężeniach

Fig. 3. Concentration of *Penicillium chrysogenum* by process time – in control suspension without photocatalyst (K) and in suspensions with titanium dioxide not light activated: nitrogen doped (N-TiO₂) and commercial P 25 (Aeroxide P 25, Evonik, Germany) in varied concentrations

i 3 godz.) stężenia grzybów, odpowiednio, *Penicillium chrysogenum* i *Aspergillus niger*. Przedmiotem badań były zawiesiny kontrolne (bez fotokatalizatora) i zawie-

rające różne stężenia ditlenku tytanu N-TiO₂ oraz P 25, które poddano działaniu sztucznego światła słonecznego UV-VIS.



Skróty jak w rycinie 1 / Abbreviations as in Figure 1.

Ryc. 4. Stężenie *Aspergillus niger* w zależności od czasu procesu – w zawiesinie kontrolnej bez fotokatalizatora (K) oraz zawiesinach z nieaktywowanym światłem ditlenkiem tytanu: modyfikowanym azotem (N-TiO₂) i komercyjnym P 25 (Aeroxide P 25, prod. Evonik, Niemcy) w różnych stężeniach

Fig. 4. Concentration of *Aspergillus niger* by process time – in control suspension without photocatalyst (K) and in suspensions with titanium dioxide not light activated: nitrogen doped (N-TiO₂) and commercial P 25 (Aeroxide P 25, Evonik, Germany) in varied concentrations

Nie stwierdzono wrażliwości badanych grzybów pleśniowych na światło UV-VIS. W zawiesinach kontrolnych (bez fotokatalizatorów) stężenia *P. chrysogenum* i *A. niger* nie ulegały istotnym zmianom po 1 godz., 2 godz. i 3 godz. naświetlania. Ditlenek tytanu P 25 i N-TiO₂ aktywowane światłem widzialnym UV-VIS wpływały na przeżywalność grzybów w zawieszynie. Badane grzyby pleśniowe charakteryzowała różna wrażliwość na oba fotokatalizatory. Gatunkiem wrażliwym okazał się *Penicillium chrysogenum*, a gatunkiem niewrażliwym – *Aspergillus niger*. Całkowitą eliminację grzybów *P. chrysogenum* z zawiesin osiągnięto po 3 godz. naświetlania przy zastosowaniu niższego (0,01 g×dm⁻³) stężenia ditlenku tytanu modyfikowanego azotem (ryc. 1).

Zwiększenie stężenia fotokatalizatora do 0,1 g×dm⁻³ nie skróciło czasu naświetlania koniecznego do całkowitego usunięcia *P. chrysogenum* z zawiesiny reakcyjnej. Na uwagę zasługuje to, że zastosowany w stężeniu 0,01 g×dm⁻³ i 0,1 g×dm⁻³ fotokatalizator N-TiO₂ istotnie (przy $p \leq 0,05$) zmniejszył stężenie tego grzyba w zawieszynie już po 1 godz. prowadzenia procesu (ryc. 1). W tych samych warunkach istotne (przy $p \leq 0,05$) zmniejszenie stężenia *A. niger* w zawieszynie nastąpiło dopiero po 2 godz. procesu i przy zastosowaniu wyższego stężenia fotokatalizatora (0,1 g×dm⁻³). Pełną

eliminację *A. niger* z zawiesin zawierających N-TiO₂ uzyskano po 3 godz. fotoaktywacji (ryc. 2).

Przyczyną obserwowanych zmian przeżywalności badanych grzybów był najprawdopodobniej proces fotokatalityczny. Świadczą o tym niewielkie wahania stężenia *P. chrysogenum* i *A. niger* obserwowane w zawiesinach zawierających fotokatalizatory P 25 i N-TiO₂, które nie były aktywowane światłem UV-VIS (ryc. 3 i 4).

OMÓWIENIE

Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że przeżywalność grzybów zależała od rodzaju, stężenia i czasu aktywacji fotokatalizatora, a także od gatunku grzyba. W sztucznym świetle słonecznym komercyjny fotokatalizator P 25 wykazywał niską aktywność przeciwgrzybową wobec zarówno *P. chrysogenum*, jak i *A. niger*. Ditlenek tytanu P 25 produkowany przez niemiecką firmę Evonik należy do fotokatalizatorów 1. generacji. Jego fotoaktywność jest największa w zakresie promieniowania o długości fali 250–400 nm [9]. Oznacza to, że do jego wzbudzenia może zostać zastosowane światło UVA ($\lambda = 315\text{--}400\text{ nm}$). Docierające do powierzchni Ziemi promieniowanie słoneczne zawiera zaledwie 2–5% promieniowania UV (w tym 97% UVA), co może być

niewystarczające do fotoaktywacji ditlenku tytanu P 25 [3,4].

Uzyskane wyniki potwierdzają te spostrzeżenia. Aktywacja P 25 sztucznym światłem słonecznym spowodowała spadek przeżywalności badanych grzybów dopiero po 3 godz. od rozpoczęcia procesu fotoktywacji. Ogranicza to poważnie stosowanie P 25 w filtrach fotokatalitycznych. Przeciwny wniosek sformułowano w odniesieniu do fotokatalizatora N-TiO₂ (ITChNiIS ZUT). Zastosowana modyfikacja półproduktu, pochodzącego z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. w Policach, miała na celu zwiększenie jego aktywności w świetle widzialnym [8].

Z literatury wiadomo, że domieszkowanie azotem zmniejsza prawdopodobieństwo rekombinacji w układzie elektron–dziura, który to proces współzawodniczy z transferem ładunków do zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika związków organicznych. Zmniejsza to wydajność ich utleniania [10]. Z kolei temperatura kalcynacji (obróbki termicznej) przyczynia się do zwężenia pasma wzbronionego. Umożliwia to aktywację fotokatalizatora światłem o większej długości fali (> 400 nm) i mniejszej energii [11].

Ditlenek tytanu modyfikowany azotem (N-TiO₂) można uznać za fotokatalizator tzw. 2. generacji. Najważniejszym spostrzeżeniem jest to dotyczące jego bardzo dobrych właściwości przeciwgrzybowych przy aktywacji sztucznym światłem słonecznym. Większą efektywność eliminacji grzybów pleśniowych przez fotokatalizatory tytanowe modyfikowane azotem i aktywowane światłem widzialnym potwierdzają badania innych autorów [10,12,13]. Li i wsp. [10] badali wpływ modyfikowanych azotem fotokatalizatorów TiO₂ na zdolność kiełkowania znajdujących się w zawiesinie wodnej zarodników *Helminthosporium maydis*. W badaniach wykorzystali fotokatalizator TiO₂ modyfikowany azotem (mocznik jako źródło azotu). Skutecznie hamował on wzrost *H. maydis* w stężeniu 0,25 g×dm⁻³, tj. ok. 2,5 razy większym niż stosowane w niniejszych badaniach. Z kolei Zhang i wsp. [12] stwierdzili, że fotokatalizator TiO₂ modyfikowany azotem i tlenkiem palladu (TiO₂N/PdO) jest skutecznym środkiem biobójczym wobec *Fusarium graminearum*, ale dopiero w stężeniu 1 g×dm⁻³.

Grzyby pleśniowe charakteryzuje gatunkowa zmienność reakcji na proces fotokatalityczny. Uzyskane wyniki wskazują, że *P. chrysogenum* jest gatunkiem wrażliwym, natomiast *A. niger* – opornym. Na uwagę zasługuje to, że w niniejszej pracy zastosowano stosunkowo niskie stężenie fotokatalizatora przy bardzo wysokim stęże-

niu grzybów pleśniowych (1,76×10⁷ JTK×cm⁻³). W warunkach pomieszczeń zamkniętych stężenie grzybów pleśniowych jest znacznie mniejsze, co pozwala wnioskować, że skuteczność zastosowanego fotokatalizatora byłaby wyższa w potencjalnym zastosowaniu w filtrach wodnych.

Biorąc pod uwagę przesłanki literaturowe i uzyskane wyniki badań, można stwierdzić, że w warunkach stałej ekspozycji na światło słoneczne będzie możliwe wyeliminowanie grzybów pleśniowych obecnych w środowisku człowieka. Uzyskane wyniki zachęcają do kontynuacji badań. Rozszerzenie materiału badawczego o inne niż badane w niniejszej pracy grzyby pleśniowe, a także poznanie ich wrażliwości na proces fotokatalityczny z zastosowaniem ditlenku tytanu (w postaci czystej i modyfikowanej), może przyczynić się do opracowania nowej technologii usuwania grzybów pleśniowych z powietrza pomieszczeń zamkniętych.

WNIOSKI

Ditlenek tytanu modyfikowany azotem (N-TiO₂) (ITChNiIS ZUT) w stężeniu 0,1 g×dm⁻³, aktywowany sztucznym światłem słonecznym UV-VIS może być skutecznym środkiem do eliminacji pleśni *Penicillium chrysogenum* i *Aspergillus niger*.

Ze względu na różną wrażliwość grzybów na proces fotokatalityczny zasadne jest dobieranie rodzaju, stężenia i czasu fotoaktywacji ditlenku tytanu do gatunku pleśni.

PIŚMIENNICTWO

1. Helbling A., Reimers A.: Immunotherapy in fungal allergy. *Curr. Allergy Asthma Rep.* 2003;3(5):447–453, <https://doi.org/10.1007/s11882-003-0082-x>
2. Balińska-Miśkiewicz W.: The role of microscopic fungi in allergic diseases in children. *Mikol. Lek.* 2011;18(2):102–107
3. Foster H., Ditta I.B., Varghese S., Steele A.: Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2011;90(6):1847–1867, <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>
4. Nakata K., Fujishima A.: TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev.* 2012;13:169–189, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
5. Carp O., Huisman C.L., Reller A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *J. Prog. Solid State Chem.* 2004;32(1): 33–177

6. Markowska-Szczupak A., Tomaszewska M., Morszczyzna A., Morawski A.W.: Studies on antifungal properties of photocatalytic paints. *Przem. Chem.* 2014;93(5):766–770
7. Chen F., Yang X., Wu Q.: Antifungal capability of TiO_2 coated film on moist wood. *Build. Environ.* 2009;44(5):1088–1093, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2008.07.018>
8. Mozia S., Bubacz K., Janus M., Morawski A.W.: Decomposition of 3-chlorophenol on nitrogen modified TiO_2 photocatalysts. *J. Hazard. Mater.* 2012;15(203–204):128–136, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.088>
9. Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M.: Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *J. Catal.* 2001;203(1):82–86, <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
10. Li M., Huang Q.Z., Qiu D.F., Jiao Z.J., Meng Z.H., Shi H.Z.: Study on antifungal activity of nitrogen-doped TiO_2 nano-photocatalyst under visible light irradiation. *Chin. Chem. Lett.* 2010;21:117–121, <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2009.06.038>
11. Asahi R., Morikawa T., Irie H., Ohwaki T.: Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects. *Chem. Rev.* 2014;114(19):9824–9852, <https://doi.org/10.1021/cr5000738>
12. Zhang J., Liu Y., Li Q., Zhang X., Shang J.K.: Antifungal activity and mechanism of palladium-modified nitrogen-doped titanium oxide photocatalyst on agricultural pathogenic fungi *Fusarium graminearum*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013;5:10953–10959, <https://doi.org/10.1021/am4031196>
13. Behzadnia A., Montazer M., Rashidi A., Mahmoudid Rad M.: Rapid sono-synthesis of N-doped nano TiO_2 on wool fabric at low temperature: Introducing self-cleaning, hydrophilicity, antibacterial/antifungal properties with low alkali solubility, yellowness and cytotoxicity. *Photochem. Photobiol.* 2014;90(6):1224–1233, <https://doi.org/10.1111/php.12324>