

## NANOMATERIAŁY – NOWE ZAGROŻENIE ŚRODOWISKA

Bożena Mrowiec<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, e-mail: bmrowiec@ath.bielsko.pl

### STRESZCZENIE

Dynamiczny rozwój nanotechnologii i zastosowanie różnorodnych nanomateriałów w wielu obszarach działalności i produktach codziennego użytku stwarza możliwość emisji niebezpiecznych „nanozanieczyszczeń” do środowiska. Nanomateriały mogą być uwalniane do środowiska na każdym etapie cyklu życia produktu. Toksyczność nanomateriałów jest związana ze szczególnymi ich właściwościami fizyczno-chemicznymi. Ocena potencjalnego zagrożenia środowiska nanomateriałami wymaga precyzyjnych i jednoznacznych danych odnośnie ich toksyczności, wielkości emisji, informacji dotyczących losów nanomateriałów w środowisku i możliwych poziomach ekspozycji.

**Słowa kluczowe:** nanotechnologia, nanomateriały, toksyczność, zagrożenie środowiska.

### NANOMATERIALS – NEW RISK OF THE ENVIRONMENT

#### ABSTRACT

The dynamic development of nanotechnology and the use of a variety of nanomaterials in many areas of activities and daily life products creates the possibility of emissions of dangerous “nanocontaminants” to the environment. Nanomaterials can be released into the environment at every stage of the product life cycle. The toxicity of nanomaterials is related to their specific physical and chemical properties. Evaluation of the potential environmental risks requires precise and conclusive data on nanomaterial toxicity, their emissions, information on the fate of nanomaterials in the environment and possible exposure levels.

**Keywords:** nanotechnology, nanomaterials, toxicity, environmental risk.

### WPROWADZENIE

Osiągnięcia nanotechnologii umożliwiają produkcję specyficznych materiałów – tzw. nanomateriałów (NM), które ze względu na swoje właściwości znajdują szerokie spektrum zastosowań. Zgodnie z zaleceniem Komisji (2011/696/UE, Dz.U. L 275 z 20.10.2010) definicja nanomateriału przewidziana do stosowania przez państwa członkowskie, agencje Unii Europejskiej oraz przedsiębiorstwa unijne określa, że nanomateriał to naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 do 100 nm. W określonych przypadkach uzasadnionych

względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50% można przyjąć wartość z zakresu 1 do 50% (...). Do nanomateriałów zaliczane są struktury (obiekty): zerowymiarowe – mają nanometrowe wymiary w trzech kierunkach (kropki kwantowe); jednowymiarowe – posiadają nanometrowe wymiary w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (druty, rurki, pręty); dwuwymiarowe – mają nanometrowy wymiar w jednym kierunku (warstwy) oraz trójwymiarowe – materiały homo- i heterogeniczne, zbudowane z kryształów o wymiarach nanometrowych [Bujak-Pietrek, 2013]. Nanomateriały specjalnie wytworzone (projektowane) przez człowieka wykazują nowe, znaczące właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne. Do najczęściej produkowa-

nych – projektowanych nanomateriałów zalicza się fulereny, nanorurki węglowe, kropki kwantowe, nanosfery, nanodruty, nanowłókna, liposomy i dendrymery. Spośród specyficznych i często unikalnych właściwości nanomateriałów wyróżnia się: bardzo małe rozmiary, relatywnie niską masę, dużą powierzchnię w stosunku do objętości, wysoką reaktywność, podwyższone zdolności adsorpcyjne i absorpcyjne, większą odporność mechaniczną, niższą temperaturę topnienia, efekt kwantowy, czyli zmianę właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych oraz tendencję do szybkiej aglomeracji [Bujak-Pietrek, 2013; Shin i in. 2015]. Uważa się, że te szczególne i niespotykane właściwości nanomateriałów wynikają głównie z cech geometrycznych struktur, wyrażających się wysokim stosunkiem ich powierzchni do objętości, niespotykanym w tradycyjnych materiałach [Walkowiak, 2011; Agarwal i in. 2013].

Nanomateriały znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłowych, produktach codziennego użytku czy obszarach działalności, np. energetyce, elektronice, budownictwie, przemyśle chemicznym, produkcji tekstyliów, rolnictwie i produkcji żywności, medycynie, kosmetyce czy ochronie środowiska [Świątek-Prokop, 2012; Bujak-Pietrek, 2013]. W środkach masowego przekazu dostępnych jest wiele informacji na temat, że nanomateriały zastosowane przy wytwarzaniu rozmaitych produktów poprawiają ich cechy funkcjonalne. Można zatem sadzić, że w obrocie znajdują się znaczne ilości nanomateriałów, o często nie do końca określonych właściwościach. Dynamicznie rozszerzające się obszary zastosowań nanomateriałów stają się przedmiotem intensywnych analiz, ze względu na możliwość potencjalnego zagrożenia środowiska [Walkowiak, 2011].

Celem niniejszej pracy jest prezentacja potencjalnych dróg uwalniania się nanomateriałów do środowiska i zagrożeń wynikających z intensywnie rozwijających się zastosowań produktów nanotechnologii.

## NANOPRODUKTY I NANOODPADY

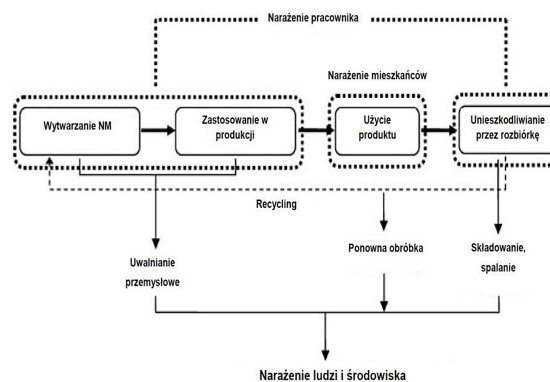
Wykorzystanie nanoproduktów wiąże się bezpośrednio z powstawaniem nowej kategorii odpadów, które nazywane są nanoodpadami. Określenie to odnosi się do odpadów, które zawierają w swoim składzie materiały o wymiarach charakteryzujących nanoskalę. Nanomateriały

mogą być uwalniane do środowiska na każdym etapie cyklu życia produktu (Life Cycle Assessment LCA), od procesów wytwarzania, stosowania do unieszkodliwiania lub recyklingu (rys. 1.) [Lazareva i Keller, 2014].

Z tego punktu widzenia gospodarka nanoodpadami stanowi nowe wyzwanie, które skupia obecnie uwagę wielu naukowców. Zagadnienie to podkreśla potrzebę ciągłego monitorowania losów nanoproduktów i sugeruje stosowanie recyklingu, jako sposobu na zmniejszenie ilości powstających nanoodpadów [Bystrzejewska-Piotrowska i in. 2009; Part i in. 2015]. Ponadto, zachodzi konieczność prowadzenia badań w zakresie unieszkodliwiania nanoodpadów celem ograniczenia niezamierzonego uwalniania nanomateriałów do środowiska. Ograniczona jednak dokładność i braki danych w zakresie monitorowania i technologii utylizacji nanoodpadów utrudniają precyzyjne określenie emisji nanomateriałów do środowiska [Holder i in. 2013]. Ponadto obecny poziom dobrowolnego zaangażowania się przemysłu w zapewnienie bezpieczeństwa związanego z wykorzystywaniem nanomateriałów jest niewystarczający. Chociaż wiele zastosowań nanomateriałów może być bezpieczne, ciągle istnieje możliwość narażenia konsumentów na nieokreślone ryzyko [Szewczyk i Midor, 2014].

## RYZYKO ŚRODOWISKOWE

W środowisku NM mogą podlegać wielu różnorodnym przekształceniom, na charakter których wpływ mają zarówno właściwości nanomateriałów jak i rodzaj medium przyjmującego.



**Rys. 1.** Uwalnianie nanomateriałów do środowiska [http://www.tio2.net.cn]

**Fig. 1.** The release of nanomaterials into the environment [http://www.tio2.net.cn]

Naukowcy publikują coraz liczniejsze doniesienia i wyniki badań wskazujące na negatywne oddziaływanie nanomateriałów na organizmy żywe. Oczywiście, nie wszystkie nanomateriały charakteryzują się właściwościami toksycznymi. Zdarza się również, że badania naukowe przeprowadzone na tym samym typie nanomateriałów są niespójne. Niektóre dane naukowe prezentują ich biogodność, inne natomiast wykazują potencjalnie niebezpieczną naturę nanomateriałów [Buzea i in. 2007; Nanotechnology Risk Governance 2007; Singh i Singh Nalwa, 2007; Brar i in. 2010]. Dla porównania, w tabeli 1 zaprezentowano przykładowe nanomateriały i ich poziom toksyczności określony na podstawie dostępnych danych badawczych [Musee, 2010]. Niebezpieczne nanomateriały, jako nowy rodzaj zanieczyszczeń zostały określone „nanozanieczyszczeniami”. Do środowiska nanomateriały mogą się przedostawać ze źródeł punktowych, do których zaliczane są miejsca wytwarzania nanomateriałów i nanoproduktów, składowiska i spalarnie odpadów oraz oczyszczalnie ścieków. Drogim typem są źródła powierzchniowe (obszarowe), które obejmują uwalnianie nanomateriałów w wyniku użytkowania produktów zawierających

nanomateriały w swoim składzie. Przykładowo, paliwo do silników Diesela może zawierać duży udział nanocząstek o wymiarach mniejszych niż 50 nm, którego spalanie stanowi istotne źródło emisji tego rodzaju zanieczyszczeń do atmosfery [Bakand i in. 2012].

Toksyczność w odniesieniu do różnych badanych gatunków jest zróżnicowana. Według Globally Harmonized System, toksyczność dla środowiska wodnego może być wyrażona w pięciu klasach: ekstremalnie toksyczny (extremely toxic <0,1 mg/l); bardzo toksyczny (very toxic 0,1–1 mg/l); toksyczny (toxic 1–10 mg/l); szkodliwy (harmful 10–100 mg/l); nietoksyczny (none toxic >100 mg/l), które zostały zredukowane do trzech klas toksyczności (wysoka, średnia i niska).

Nanomateriały uwalniane do środowiska mogą wchodzić w reakcje ze składnikami powietrza, wody i gleby, co wywołuje m. in. zmiany ładunku cząstek, właściwości powierzchniowych czy zdolności do tworzenia agregatów [Elsaesser i Howard, 2012]. Amerykański National Research Council wskazał, że badania w odniesieniu do nanomateriałów powinny skupiać się na rozpoznaniu tzw. „krytycznych elementów interakcji”, które niezbędne są do oceny narażenia, zagrożeń, a tym samym ryzyka stwarzanego przez projektowane nanomateriały. Te krytyczne elementy obejmują przemiany fizyczne chemiczne i biologiczne, które ostatecznie wpływają na trwałość nanomateriałów, biodostępność/wchłanianie, reaktywność i ich toksyczność (rys. 2) [Lowry i in. 2012].

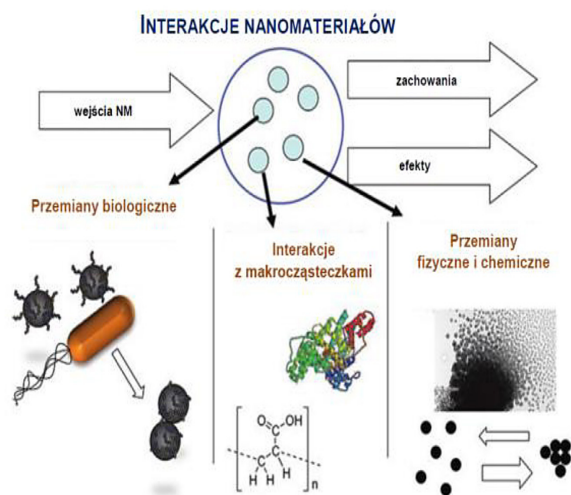
**Tabela 1.** Toksyczność różnych nanomateriałów na podstawie dostępnych danych ekotoksyczności [Musee, 2010]

**Table 1.** Toxicity of different nanomaterials based on available ecotoxicity data [Musee, 2010]

Rodzaj nanomateriału	Przykłady	Toksyczność
Nanomateriały węglowe	Fulereny	wysoka
	Jednościenne nanorurki węglowe (SWCNT)	wysoka
	Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT)	wysoka
Tlenki metali	Tlenek cynku (ZnO)	średnia
	Tlenek tytanu (TiO <sub>2</sub> )	niska
	Tlenek glinu (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	średnia
	Tlenek itrowo-żelazowy (Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	niska
	Krzemionka (SiO <sub>2</sub> )	niska
	Tlenek żelaza (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	średnia
Metale	Srebro (Ag)	średnia
	Złoto (Au)	wysoka
	Krzem (Si)	niska
Kropki kwantowe	Selenek kadmu (CdSe)	wysoka
	Tellurek kadmu (CdTe)	wysoka
Inne	Nanodruły krzemowe	niska
	Cząstki nanogliny	niska
	Dendrymery	średnia

## WPLYW NANOCZĄSTEK NA ORGANIZMY ŻYWE

Wprowadzenie na rynek nanomateriałów spowodowało wzrost zainteresowania potencjalnym negatywnym oddziaływaniem projektowanych nanocząstek na organizmy żywe, w tym szczególnie na człowieka. W ciągu ostatnich kilku lat liczba przeprowadzanych badań nanotoksykologicznych znacznie wzrosła, a literatura naukowa prezentuje szereg danych świadczących o szkodliwym oddziaływaniu nanomateriałów. Toksyczne oddziaływanie nanocząstek stwierdzono w stosunku do różnych grup organizmów: pierwotniaków, bakterii, grzybów, skorupiaków, roślin i ssaków. W odniesieniu do człowieka wyróżnia się następujące drogi narażenia: inhalacyjna, dermalna i pokarmowa (rys. 3). Nadal jed-



Rys. 2. Interakcje nanomateriałów w środowisku [Lowry i in. 2012]

Fig. 2. Interaction of nanomaterials in the environment [Lowry i in. 2012]

nak niewiele wiadomo na temat podstawowych mechanizmów odpowiedzialnych za toksyczne działanie niektórych nanomateriałów. Badania in vivo wykazały, że nanocząstki wywołują znaczące reakcje zapalne płuc, jak i zmiany w organach odległych od płuc. Testy na zwierzętach potwierdziły, że ekspozycja na nanocząstki daje większą niekorzystną odpowiedź zapalną niż większe cząstki o identycznym składzie w równoważnych stężeniach masowych. Toksyczność nanocząstek jest związana ze szczególnymi ich właściwościami fizyczno-chemicznymi. Te unikalne właściwości nanoskali mogą mieć wpływ nie tylko na chemiczne i fizyczne przemiany, ale także na zachowanie w układach biologicznych [Buzea i in. 2007; Singh i Singh Nalwa, 2007; Bakand i in. 2012; Shin i in. 2015]. Nanocząstki, które znalazły się w organizmie, mogą spowodować stan zapalny wywołany stresem oksydacyjnym. Odpowiedź w postaci stresu oksydacyjnego może pojawiać się z różną szybkością w zależności od rodzaju nanocząstek, przy czym cząstki metali przejściowych znacznie przyspieszają ten proces. Wolne rodniki – powstałe w procesie stresu oksydacyjnego – powodują uszkodzenia struktur biologicznych – białek, lipidów, cząsteczek DNA. Stres oksydacyjny może również indukować reakcję zapalną w komórkach m.in. poprzez aktywację czynników transkrypcyjnych [Singh i Singh Nalwa, 2007; Świątek-Prokop, 2012].

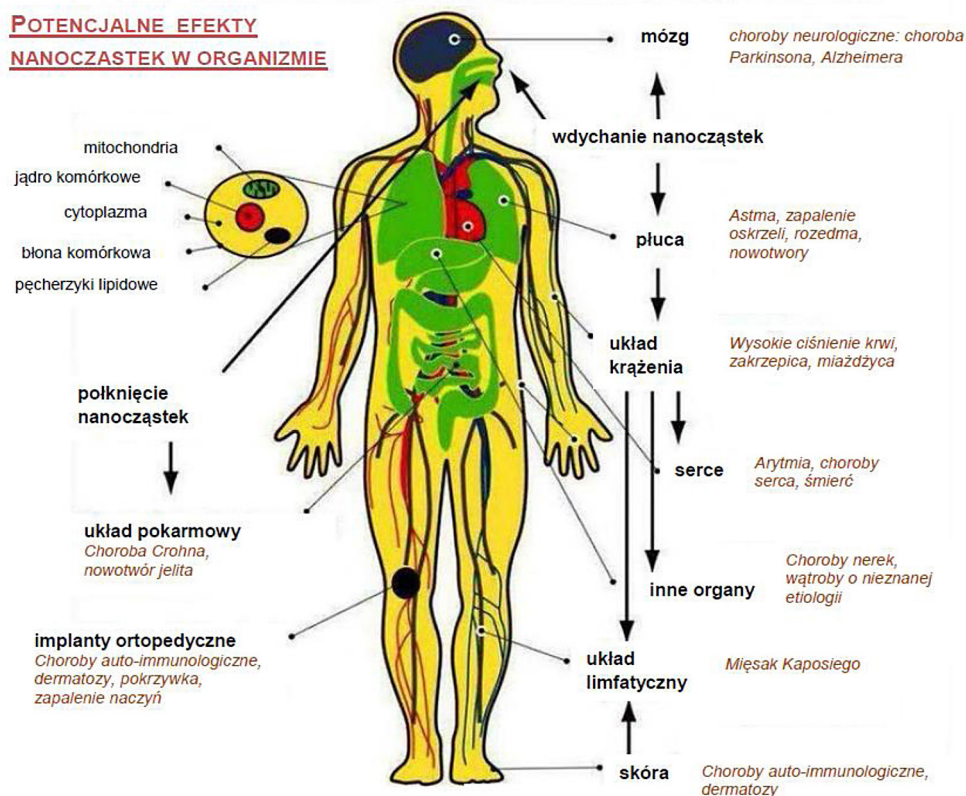
Podstawowym problemem w zakresie nanotoksykologii jest brak norm i definicji. Do tej pory nie opracowano spójnego międzynarodowego

podejścia do oceny czy i jakie ryzyko stwarzają różnego rodzaju materiały nanotechnologiczne. Zasadniczym zagadnieniem jest porównywanie wyników badań prowadzonych często w różnych warunkach i formułowanie jednoznacznych wniosków bez dysponowania odpowiednimi normami i charakterystyką nanomateriału. Dotąd brak jest standardowych metod określania fizyczno-chemicznych właściwości nanomateriałów, które mogą wpływać na organizmy i środowisko oraz ich oddziaływanie z systemami biologicznymi [Szewczyk i Midor, 2014; Shin i in. 2015].

Brakuje również aktów prawnych regulujących wprowadzanie substancji chemicznych na rynek. Analiza rozporządzenia REACH (Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) pokazuje, że ocena narażenia jest konieczna dla substancji, których produkcja jest większa niż 10 ton rocznie, oraz jeżeli stwierdzono, że odpowiadają klasyfikacji jako materiały niebezpieczne. Nie można jednak ocenić ryzyka związanego z nanomateriałami ze względu na trudności z identyfikacją zagrożeń [Świątek-Prokop, 2012].

## PODSUMOWANIE

Nanotechnologia jest obecnie jedną z najistotniejszych dziedzin, dającą ludzkości możliwość wytwarzania produktów w oparciu o strukturę pojedynczych atomów. Jednakże ingerencja w świat na poziomie atomowym poza korzyściami niesie ze sobą efekty, które mogą powodować poważne zmiany w funkcjonowaniu organizmów żywych. Ocena potencjalnego zagrożenia środowiska nanomateriałami wymaga precyzyjnych i jednoznacznych danych odnośnie ich toksyczności, wielkości emisji, informacji dotyczących losów nanomateriałów w środowisku i możliwych poziomach ekspozycji. Nanomateriały, które są niebezpieczne, toksyczne lub chemicznie reaktywne powinny być neutralizowane. Tam, gdzie jest to możliwe, nanoodpady powinny być poddawane recyklingowi. Dynamiczny rozwój nanotechnologii i względy bezpieczeństwa wskazują na pilną potrzebę opracowania i wdrożenia nowych przepisów prawnych w zakresie stosowania nanomateriałów i postępowania z odpadami zawierającymi je w swoim składzie. Istotnymi zagadnieniami są również efektywny monitoring nanomateriałów i precyzyjne wyjaśnienie mechanizmów ich oddziaływania na organizmy żywe.



**Rys. 3.** Oddziaływanie nanocząstek na organizm człowieka [Buzea i in. 2007]  
**Fig. 3.** The impact of nanoparticles on the human body [Buzea et al., 2007]

## LITERATURA

1. Agarwal M., Murugan M.S., Sharma A., Rai R., Kamboj A., Sharma H., Roy S.K., 2013. Nanoparticles and its toxic effects: A review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2, 10, 76–82.
2. Bakand S., Hayes A., Dechsakulthorn F., 2012. Nanoparticles: a review of particle toxicology following inhalation exposure. *Inhalation Toxicology*, 24, 2, 125–135.
3. Bujak-Pietrek S., Nanocząstki i nanomateriały – charakterystyka, możliwości zastosowania oraz potencjalne zagrożenie dla zdrowia. I Konferencja „Zdrowie i bezpieczne miejsce pracy – znane i nowe zagrożenia. Okręgowa Inspekcja Pracy w Łodzi. 24.10.2013, Łódź.
4. Buzea C., Pacheco Blandino I.I., Robbie K., 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2, 4, 17–172.
5. Brar S.K., Verma M., Tyagi R.D., Surampalli R.Y., 2010. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge – Evidence and impacts. *Waste Management*, 30, 504–520.
6. Bystrzejska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L., 2009. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*, 29, 2587–2595.
7. Elsaesser A., Howard C.V., 2012. Toxicology of nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 129–137.
8. Holder A.L., Vejerano E.P., Zhou X., Marr L.C., 2013. Nanomaterial disposal by incineration. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 5, 1652–1664.
9. Lazareva A., Keller A.A., 2014. Estimating potential life cycle release of engineered nanomaterials from wastewater treatment plants. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2, 1656–1665.
10. Lowry G.V., Gregory K.B., Apte S.C., Lead J.R., 2012. Transformation of nanomaterials in the environment. *Environmental Science and Technology* 46, 6893–6899.
11. Musee N., 2010. Nanotechnology risk assessment from a waste management perspective: Are the current tools adequate? *Human and Experimental Toxicology*, 30, 8, 820–835.
12. Nanotechnology Risk Governance. Recommendations for a global coordinated approach to the governance of potential risk. *International Risk Governance Council, Geneva 2007.*
13. Part F., Zecha G., Causon T., Sinner E.K., Huber-

- Humer M., 2015. Current limitations and challenges in nanowaste detection, characterisation and monitoring. *Waste management*, 43, 407–420.
14. Szewczyk P., Midor K., 2014. Ocena zagrożeń ze strony produktów opartych na nanotechnologii. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Organizacja i Zarządzanie*, 71, 261–270.
15. Singh S., Singh Nalwa H., 2007. Nanotechnology and health safety – toxicity and risk assessment of nanostructured materials on human health. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 3048–3070.
16. Shin S.W., Song I.H., Um S.H., 2015. Role of physicochemical properties in nanoparticle toxicity. *Nanomaterials*, 5, 1351–1365.
17. Świątek-Prokop J., 2012. Nanomateriały – zalety i zagrożenia. *Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Seria: Edukacja Techniczna i Informatyczna*, VII, 47–57.
18. Walkowiak B., 2011. Problemy dotyczące rejestracji nano-materiałów w świetle prac prowadzonych w ramach projektu RIP-oN 1. *Chemia Zdrowie Środowisko*, 2, 5–8.
19. <http://www.tio2.net.cn> [dostęp.18.10.2016].