

Nanocząstki, nanotechnologia – potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe

Nanoparticles, nanotechnology – potential environmental and occupational hazards



Prof. Henryka
Langauer-Lewowicka

Henryka Langauer-Lewowicka
Krystyna Pawlas

Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu
Dyrektor: dr n. med. P. Z. Brewczyński



Prof. Krystyna Pawlas

STRESZCZENIE

Artykuł omawia aktualny stan wiedzy nt. ryzyka związanego z wpływem nanocząstek projektowanych i nanotechnologii na środowisko i zdrowie. Nanotechnologia znalazła szerokie zastosowanie m.in. w ochronie zdrowia, rolnictwie, transporcie, energetyce, technologiach informatycznych. Szeroko debatowane są obecnie zarówno dobrodziejstwa, jak ryzyko, związane z zastosowaniem nanocząstek projektowanych. Do najważniejszych zadań nauki o nanocząsteczkach należy opracowanie właściwych kryteriów oceny ryzyka, związanego z narażeniem środowiskowym i zawodowym na nanomateriały.

Słowa kluczowe: nanocząstki, nanotechnologia, ocena narażenia, identyfikacja zagrożeń, ocena ryzyka, zdrowie człowieka

SUMMARY

The paper presents some information about current state of knowledge of the risk of engineered nanoparticles and nanotechnology for the environment and human health. The nanotechnology influences all industrial and public sectors including healthcare, agriculture, transport, energy, information and communication technologies. Both, the potential benefits and risks, associated with the application of engineered nanoparticles have been widely debated in recent years. The most important problem for the future research is the evaluation of the risk associated with nanomaterials exposure.

Key words: nanoparticles, nanotechnology, exposure assessment, hazard identification, risk assessment, human health

Określenie „nanocząstka” zostało zaczerpnięte z języka greckiego, w którym słowo „nano” oznacza karła. Nanocząstka jest fragmentem materii o wymiarze nie przekraczającym 100 nanometrów (nm). Natomiast jeden nanometr jest to jedna bilionowa metra. Dla porównania – szerokość ludzkiej krwinki czerwonej wynosi 7000 nm, DNA – 2,5 nm, pojedynczego atomu węgla – ok. 0,15 nm [1, 2].

Nanocząstki stanowią naturalny składnik biosfery od milionów lat, a populacja generalna oraz fauna i flora mają z nimi kontakt od zarania swojego istnienia [3, 4].

Stała emisja nanocząstek do atmosfery jest wynikiem naturalnych procesów erozji, rozkładu, utleniania minerałów, związków organicznych, jak również wiąże się z obecnością sadzy, tworzącej się pod

czas niepełnego spalania różnych materiałów, m.in. paliw, produktów pochodzenia roślinnego. Erupcje wulkaniczne, pożary dużych obszarów leśnych przyczyniają się do okresowo występującego nasilenia emisji [5, 6].

Oprócz cząstek pochodzących z naturalnych źródeł, do biosfery emitowane są również nanocząstki pochodzenia antropogenicznego, które często określa się jako ultradrobne (*ultrafine*). Powstają one jako produkty uboczne różnych procesów, m.in. gotowania, smażenia, spalania opału, emisji spalin, głównie z silników diesla.

Aktualnie największymi emiterami nanocząstek są procesy technologiczne odbywające się w wysokich temperaturach [2]. W miarę rozwoju cywilizacji, uprzemysłowienia i motoryzacji, obecność nanocząstek w atmosferze stale wzrasta. Wzrost ten związany jest w znacznej mierze z szybkim rozwojem nanotechnologii. Ta nowa gałąź przemysłu mogła powstać dzięki tworzeniu przez człowieka celowo zaprojektowanych nanocząstek (*engineering nanoparticles*), które umożliwiły produkowanie nanomateriałów o określonych właściwościach, umożliwiły również miniaturyzację wielu urządzeń. Obecnie produkty z udziałem nanomateriałów mają zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach życia.

Według definicji Amerykańskiej Narodowej Inicjatywy Nanotechnologicznej (US Nanotechnology Initiative 2001) „Nanotechnologia to procesy wytwarzania nanomateriałów, których struktura i składniki wykazują nowe, znaczące właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne” [6].

Pierwszymi wizjonerami nanotechnologii byli Amerykanie R. Feynman (1918–1988) oraz K.E. Drexler (ur. w 1955 r.). Fizyk, noblista Richard P. Feynman, jeden z głównych twórców elektrodynamiki kwantowej, w pracy z 1960 r. pt. „There is plenty of room at the bottom”, przedstawił obraz świata, w którym będzie można budować dowolne struktury złożone z pojedynczych atomów. W referacie wygłoszonym na Zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Fizyków zadał pytanie: „Czemu by nie zapisać wszystkich 24 tomów Encyklopedia Britannica na główce od szpilki” [7]. Słowa te stanowiły zwiastun przyszłej nanotechnologii. K.E. Drexler przewidywał, iż dzięki celowo projektowanym nanocząstkom, pojawi się możliwość wytwarzania rozmaitych urządzeń w skali nanometrycznej [7]. Na rozwój nanotechnologii znacząco wpłynęło skonstruowanie mikroskopu tunelowego (Heinrich Rohrer i Gerard Binning 1981 r.), który umożliwia budowanie struktury i przeprowadzanie operacji na materiale z dokładnością do pojedynczych atomów. Duży wpływ

miało również odkrycie pierwszych nanomateriałów – fulerenów (Harald Kroto 1996 r.) i nanorurek węglowych (Sumio Iijima 1991 r.) [8].

NANOCZĄSTKI PROJEKTOWANE

Kryteria podziału nanocząstek uwzględniają głównie pochodzenie i skład chemiczny. Ze względu na pochodzenie dzielą się na naturalne, tj. występujące w biosferze niezależnie od działalności człowieka oraz związane z jego działalnością, czyli celowo projektowane (inżynieryjne), jak również niezamierzone, do których zalicza się produkty uboczne związane z procesami nanotechnologicznymi [6]. Ze względu na skład chemiczny podział uwzględnia pochodzenie organiczne (wirusy, fulereny, nanorurki węglowe, dendrymery) oraz nieorganiczne – tj. metale, m.in. Ag, Au, Cu, tlenki metali – TiO₂, ZnO, CuO, tlenki indu (In), cyny (Sn), ceru (Ce), glinu (Al) i innych metali ziem rzadkich, kropki kwantowe, jonowe materiały ceramiczne [10].

Fulereny są ciałami stałymi. Ich nazwa pochodzi od nazwiska Amerykanina R. Buckminster Fullera. Fulereny zawierają od 28–1500 atomów węgla. Ich powierzchnia złożona jest z układu sprzężonych pierścieni węgla. Występują w niewielkiej ilości w sadzy węglowej, w niektórych skałach, m.in. w szungicie, są obecne w przestrzeni kosmicznej. Dla potrzeb technologii otrzymywane są odpowiednimi metodami. Ich światowa produkcja wynosi obecnie kilkanaście ton. Posiadają właściwości nadprzewodzące i półprzewodnikowe. Ich budowa pozwala na umieszczanie wewnątrz cząsteczki innych związków chemicznych, np. leków. Najpopularniejszym fulerem jest C₆₀.

Strukturalnymi izomerami fulerenów są nanorurki węglowe, mające postać walców. Ich właściwości zbliżone są do posiadanych przez fulereny. Nanorurki mają dużą powierzchnię właściwą, dzięki czemu mogą być wykorzystywane jako materiały sorpcyjne. Z naniesionymi metalami (Cu, Ag, Cr) są dobrymi adsorbentami w środkach ochrony przed zanieczyszczeniami lotnymi. Przypuszcza się, że mogą odgrywać podobną rolę jak krzem w półprzewodnikach. Istnieją możliwości wykorzystania ich jako światłowodów.

Grafen zbudowany z atomów węgla posiada grubość jednego atomu. Otrzymywany jest wieloma metodami. Dobrze przewodzi ciepło i elektryczność, jest 100 razy mocniejszy od stali, a równocześnie bardziej elastyczny. Nadaje się do wytwarzania odnawialnej energii baterii słonecznych, do wykrywania pojedynczej cząsteczki szkodliwej substancji, co

może mieć zastosowanie np. w monitorowaniu środowiska [11].

Dendrymery, to syntetyczne polimery o kulistej strukturze, zbudowane z różnych cząsteczek chemicznych. Na ich powierzchni wbudowane są aktywne grupy, m.in. aminowe, hydroksylowe, karboksylowe, do których można przyłączać inne związki, np. leki. Natomiast pusta przestrzeń w dendrymerowej kuli pozwala na umieszczenie w niej odpowiedniej substancji (leku) w celu dostarczenia jej do określonego miejsca w organizmie. Syntezą dendrymerów i możliwością zastosowania ich w terapii nowotworów zajmuje się wiele ośrodków europejskich, w tym również w Polsce. Na razie prace nad dendrymerami prowadzone są *in vitro*, badań klinicznych dotychczas nie podejmowano. Aktualnie dendrymery pozostają nadzieją medycyny.

Oprócz tworzenia nanocząstek pochodzenia organicznego, szerokie zastosowanie mają również nanocząstki nieorganicznej natury, projektowane w oparciu o niektóre metale, m.in. Ag, Au, Cu, a także tlenki metali, m.in. tytanu, cynku, miedzi, a także jonowe materiały ceramiczne [5].

Rozmiary nanometryczne posiadają kropki kwantowe, będące nanokryształami otrzymywanymi laboratoryjnie. Przypuszcza się, iż w niedalekiej przyszłości mogą one stać się idealnym źródłem światła [2]. Aktualnie wykorzystywane są w biologii i medycynie, głównie w diagnostyce immunofluorescencyjnej, która pozwala na ocenę struktur wewnątrzkomórkowych, śledzenie procesów zachodzących zarówno w obrębie komórki jak i w przestrzeniach międzykomórkowych. Uważa się, że zastosowanie kropek kwantowych pozwoli na wykrywanie komórek rakowych, znakowanie DNA. Kropki kwantowe złożone np. z atomów złota lub krzemu, umożliwią śledzenie wędrówki wirusa. Oczekuje się zbudowania odpowiednich nanourządzeń, dostarczających porcje leków bezpośrednio do komórki. Będzie to szczególnie ważne w terapii nowotworów dla zminimalizowania jej skutków ubocznych [12].

ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Bardzo szeroki wachlarz zastosowań nanomateriałów w wielu technologiach prowadzi do stałego wzrostu produktów z ich udziałem. Ich liczbę szacuje się na ponad 1000. Prognozowaną produkcję na lata 2011–2020 ocenia się na 58 tys. ton nanomateriałów. W 2004 r. wielkość ta wynosiła 2 tys. ton [4].

Inwestycje związane z otrzymywaniem nanocząstek w 2005 r. wynosiły 10 miliardów dolarów, pla-

nowane na lata 2011–2015 wzrosną do 1000 miliardów w skali światowej. Nanomateriały wykorzystuje wiele branż przemysłowych, m.in. przemysł chemiczny, samochodowy, lotniczy, zbrojeniowy, tekstylny, obuwniczy, elektroniczny, spożywczy, farmaceutyczny. Mają one również zastosowanie w budownictwie, energetyce, w wyrobach gospodarstwa domowego, w kosmetyce, medycynie. Nieodzwonne są obecnie do produkcji filtrów przeciwsłonecznych, szkła odpornego na zarysowania, nanopowłok fotokatalitycznych, zdolnych do usuwania zanieczyszczeń atmosferycznych. Dzięki właściwościom bakteriostatycznym i dezodoracyjnym nadają się do wytwarzania nanopowłok, stosowanych do pokrywania wanien, umywalek, zlewozmywaków, sal szpitalnych oraz innych powierzchni o dużym natężeniu zapachów. Farby zawierające nanokompozyty zapobiegają bioobrastaniu kadłubów okrętowych [7]. Przewiduje się, iż w najbliższym czasie nanomateriały znajdą zastosowanie w inżynierii środowiskowej do monitorowania zanieczyszczeń i oczyszczania [13].

Nanocząstki w medycynie i kosmetologii

Nanokompozyty znalazły obecnie zastosowanie w diagnostyce, terapii farmakologicznej i rehabilitacji. Przewiduje się, że w przyszłości zaistnieją znacznie większe możliwości wykorzystania nanocząstek w charakterze nośników leków, jak również śledzenia progresji niektórych chorób [14]. Obecnie stosowane w onkologii niektóre leki, m.in. loperamid, dexorubicyn, oparte na nanotechnologii, łatwo przechodzą przez barierę hematoencefaliczną osiągając odpowiednie stężenie w mózgu [14]. Nanomateriały wykorzystuje się przy konstruowaniu miniatury czujników, sond diagnostycznych, zastawek serca, plastrów leczniczych, sztucznych stawów. W implantach wzmagają ich bioaktywność i biokompatybilność [15]. Bakteriobójcze działanie nanocząstek srebra może być przydatne w materiałach opatrunkowych. Nanomedycyna obiecuje możliwość wykrywania zmian przedklinicznych, odbudowę neuronów w chorobie Alzheimera i Parkinsona, zapobieganie ostrym incydentom mózgowym [16].

W kosmetykach nanocząstki zwiększają skuteczność oraz przyswajalność aktywnych składników. Obecne są w kremach odżywczych, produktach przeznaczonych do higieny jamy ustnej (nanozioła). Tlenki tytanu i miedzi grają rolę filtrów promieniowania UV w kremach do opalania. Nanocząstki srebra i miedzi mogą w przyszłości zastąpić konserwanty stosowane obecnie w kosmetykach.

Nanocząstki w przemyśle spożywczym

W przemyśle spożywczym nanocząstki stanowią będą w przyszłości alternatywę dla opakowań z tworzyw sztucznych. Obecnie znaczna część opakowań żywności wykonana jest z kompozytów polimerowych. W przyszłości pojawią się na rynku opakowania o właściwościach bakteriobójczych [2].

Nanomateriały mogą mieć zastosowanie przy produkowaniu żywności. Na razie nie jest to praktykowane ze względu na wysokie koszty. Dotychczas wdrożone zostało nanomielenie, które pozwala uzyskać mąkę o wysokiej zdolności wiązania wody, a także ultradrobny proszek zielonej herbaty o właściwościach silnie antyoksydacyjnych. Nanoemulsje stosowane są w procesie uzyskiwania śmietany o obniżonej zawartości tłuszczu. Przewiduje się, że w przyszłości pojawi się tzw. żywność personalizowana, dostosowana zapachem, smakiem, stopniem uwalniania składników odżywczych do potrzeb indywidualnych konsumentów [15, 17].

W agrosystemach nanokompozyty wykorzystywane są w celu zwiększenia plonów. Stymulują bowiem wzrost roślin, chronią przed szkodnikami (nanoCu działa grzybobójczo). Nanomateriały stosowane są również w charakterze adsorbentów, do oczyszczania wody pitnej, a także do dezynfekcji [23].

OCENA NIEPOŻĄDANEGO DZIAŁANIA NANOCZĄSTEK PROJEKTOWANYCH

Szybki rozwój nanotechnologii rodzi problemy dotyczące istnienia zagrożeń, związanych z emisją do atmosfery, akwenów i gleby. Nasuwają się pytania odnośnie toksyczności nanocząstek dla organizmów, prawdopodobieństwa degradacji środowiska naturalnego, metod oceny zagrożenia, konieczności podejmowania działań legislacyjnych, regulujących normatywy środowiskowego i zawodowego narażenia [3, 18]. Aktualne rozważania nt. ryzyka zdrowotnego mają charakter bardziej spekulatywny aniżeli realistyczny [19].

Zajmujący się nanoproblematyką podkreślają, iż mimo prowadzonych dotąd badań, nadal nie potrafimy ilościowo ocenić istniejącego zagrożenia [20]. Toksyczność poszczególnych nanocząstek jest bardzo zróżnicowana dlatego nie można ustalić wspólnego kryterium. Każda nanocząstka w zależności od materiału, z którego została utworzona (C, Ti, Ag, Au, Cd) charakteryzuje się inną strukturą, kształtem, powierzchnią, właściwościami fizycznymi i chemicznymi, rozpuszczalnością, cytotoxycznością [21, 22].

Oceny toksyczności nanocząstek dokonuje się w odniesieniu do poszczególnych organizmów: ssaków, bakterii, pierwotniaków, skorupiaków, glonów, roślin [23, 24]. Toksyczność dla grupy ssaków bada się głównie u gryzoni (myszy, szczury). Bardzo niewiele jest prób oceny stanu zdrowia ludzi [3] narażonych zawodowo. Nieliczne badania prowadzone na ludzkich liniach komórkowych metodą kometową, ujawniły wyraźne uszkodzenia DNA.

U eksperymentalnych gryzoni, nanocząstki TiO_2 oraz Au wywołują zmiany w węzłach chłonnych, wątrobie i mięśniu sercowym. Nanocząstki Ag, Fe, Ti uszkadzają mitozę komórkową [25], manganu – prowadzą do spadku poziomu dopaminy w mózgu, a także do jego nagromadzenia w opuszce węchowej, mózdzku i korze mózgowej. Nanocząstki srebra gromadzą się w narządach wewnętrznych, łatwo przechodzą przez barierę krew-mózg. Nanocząstki mogą wywierać również efekt genotoksyczny w sposób bezpośredni (stres oksydacyjny) i pośredni (reakcje zapalne). Dotyczy to głównie nanocząstek tlenku cynku, dwutlenku krzemu, dwutlenku tytanu i nanorurek [26].

Do badań toksyczności nanocząstek najczęściej wykorzystywane są bakterie, m.in. *Escherichia coli*. Nanocząstki ZnO i TiO_2 działają na bakterie mutagenie, wywołują deformację błon cytoplazmatycznych.

Badania ekotoksyczności przeważnie prowadzi się na glonach. Nanocząstki (m.in. TiO_2) hamują ich rozwój w wyniku adsorpcji na powierzchni komórek [24]. Skorupiaki to grupa również często wykorzystywana do oceny ekotoksyczności. Nanocząstki upośledzają u nich asymilację pokarmu, zwiększają śmiertelność młodych osobników, zmniejszają zdolność do reprodukcji [27].

U ryb nanocząstki obniżają zdolność do zapłodnienia wskutek gromadzenia się w spermie. TiO_2 adsorbuje się na oskrzelach, gromadzi się w wątrobie, nerkach oraz w mózgu [28]. Niektóre nanocząstki działają toksycznie na rośliny na drodze hamowania kiełkowania i ukorzenia (wpływ Zn, ZnO, CeO_2) [29].

MECHANIZM DZIAŁANIA

W środowiskowym aerozolu obecne są zarówno ultradrobne cząstki, stanowiące tło, jak i projektowane dla potrzeb nanotechnologii. Do organizmów przenikają drogą wziewną, przezskórną oraz przez przewód pokarmowy. Zasadniczy mechanizm niepożądanego działania polega na wywoływaniu stresu oksydacyjnego w wyniku gromadzenia się wol-

nych rodników tlenowych [31]. Wskazują na to liczne prace doświadczalne, prowadzone *in vitro*. Nanocząstki wywołują spadek poziomu zredukowanego glutationu, aktywności dysmutazy nadtlenkowej oraz wzrost peroksydacji lipidów. Stres oksydacyjny wywołuje dysfunkcję organelli komórkowych, zaburzenia transportu elektronów w mitochondriach. Nanocząstki projektowane mogą wywoływać uszkodzenia DNA. Wskazują na to wyniki testu kometowego wykonane na liniach komórkowych (ssaki, skorupiaki, ryby) poddanych działaniu nano S_1O_2 , Cu, ZnO. Nie wyklucza się genotoksycznego działania, zwłaszcza nanocząstek tlenku cynku, dwutlenku krzemu, dwutlenku tytanu i nanorurek [26].

Działanie nanocząstek zależy w dużej mierze od drogi wchłaniania [30, 31]. Toksyczność wchłanianych doustnie nie znalazła dotąd jednoznacznego potwierdzenia, natomiast nie wyklucza się alergizacji oraz niepożądanego wpływu na układ odpornościowy [2]. Toksyczne zmiany skórne mają charakter podrażnienia z odczynem alergicznym.

Najwięcej nanocząstek przenika przez drogi oddechowe. W atmosferze wszechobecne są nanocząstki pochodzenia naturalnego i antropogenicznego. Szacuje się, że w ciągu jednej godziny człowiek wdycha ok. miliona tych cząstek, z czego co najmniej połowa może dostać się do płuc [2].

Wg danych z 2006 r. European Commission Health Consumer Protection Directorate General, zawartość nanocząstek w powietrzu wsi i miast jest identyczna (10^6 – 10^8 /l powietrza). Na wsi pochodzi z utleniania lotnych związków pochodzenia biogenego i antropogenicznego. W mieście źródłem kontaminacji są głównie motory diesla i katalizatory samochodowe [32]. Duże jednorazowe dawki w eksperymencie wywoływały ostre zmiany zapalne w płucach (działanie nano Zn, ZnO, TiO_2) [24]. W przewlekłej ekspozycji, dzięki małym rozmiarom wnikają głęboko do tkanki płucnej, skąd drogą hematogenną dostają się do narządów wewnętrznych i ośrodkowego układu nerwowego. W płucach wywołują przewlekłe zmiany zapalne [9]. Jednościenne nanorurki węglowe strukturalnie zbliżone do włókien azbestu mogą działać zwłókniająco na tkankę płucną [1].

Toksyczność nanocząstek atmosferycznych zależy od ich chemicznego składu. Chow i Watson [33] dokonali przeglądu 25 pozycji literaturowych, dotyczących chemicznej struktury nanocząstek. Badania zostały przeprowadzone w różnych środowiskach (wieś, miasto, poblizko emitera przemysłowego, morska strefa przybrzeżna, centrum miasta) kilku regionów świata (Europa, USA, Japonia, Azja). Okazało się, że w większości badanych miejsc największy udział ilościowy miały cząsteczki pochodzenia organicznego.

Toksyczność danej nanocząstki może wzrastać w sytuacji, gdy na jej powierzchni znajdują się dodatkowo inne substancje chemiczne, np. dioksyny. Toksyczność zależy również od reaktywności z endogennymi proteinami, lipidami, polisacharydami [3].

ZACHOWANIE SIĘ NANOCZĄSTEK W ŚRODOWISKU

Zagrożenia związane z obecnością nanocząstek projektowanych dotyczą narażenia środowiskowego, zawodowego i konsumenckiego. W odniesieniu do środowiska naturalnego w skali globu bierze się pod uwagę wpływ na klimat z tego względu, że nanocząstki są prekursorami tworzenia się większych cząstek, mogą wchodzić w interakcje z innymi cząsteczkami i molekułami atmosfery, mogą przyczyniać się do zmiany składu chemicznego powietrza [34, 35].

W środowisku wodnym zachowanie nanocząstek projektowanych zależy od ich rozpuszczalności, reaktywności ze środowiskiem chemicznym, interakcji z niektórymi procesami biologicznymi. Ze względu na niską masę wolniej sedymentują, tym samym dłużej pozostają w wodzie, stanowiąc zagrożenie dla rozwoju żyjących w tym środowisku organizmów [19].

Zachowanie się nanocząstek w glebie jest bardzo zróżnicowane. W zależności od natury chemicznej, niektóre po wchłonięciu przez glebę stają się obojętne, inne zachowują swoje właściwości toksyczne. Szczególnie odporne na biodegradację są fulereny [19].

Nanocząstki projektowane mogą w środowisku podlegać biodegradacji, mogą zmieniać swoje właściwości chemiczne i fizyczne. Mechanizmy tego procesu nie zostały dotąd poznane. Większość nanocząstek mających zastosowanie w nanotechnologii została utworzona z materiałów nie podlegających degradacji, m.in. ceramiki, metali, tlenków metali. Okazuje się, że fulereny C_{60} i C_{70} mogą zostać całkowicie zmetabolizowane przez niektóre gatunki grzybów. Niektóre nanocząstki podlegają w środowisku chemicznej transformacji – np. nanoFe, które utlenia się do FeO. Inne nanocząstki, np. Zn, Cu, Si utleniając się w powietrzu, stają się bardziej toksyczne. Największe zagrożenie mogą stanowić wolne, pojedyncze nanocząstki ze względu na zdolność przenikania przez większość barier biologicznych (np. bariery krew-mózg) [7, 35, 36].

NARAŻENIE ZAWODOWE

Niepożądany wpływ cząstek o wymiarach nanometrycznych może pojawić się w wyniku działania projektowanych, na wielu stanowiskach pracy.

Znaczne zagrożenia zdrowia występują w laboratoriach placówek naukowych zajmujących się nanoproblematyką, w szczególności syntetyzowaniem projektowanych nanocząstek, przydatnych w nanotechnologii. Nie mniejsze zagrożenia dotyczą sektora otrzymywania nanokompozytów na skalę przemysłową. Kontakt z nanocząstkami występuje przy obsłudze wszystkich procesów technologicznych z udziałem nanomateriałów. Narażenie występuje nie tylko w toku produkcji wyrobów z udziałem nanokomponentów, ale również podczas pakowania, transportu, magazynowania gotowych produktów. Do znacznej emisji nanocząstek dochodzi podczas szlifowania, cięcia, wiercenia, remontów, ręcznego spryskiwania nanofarbami, czyszczenia nanourządzeń [19]. Szczególnie zagrożony może być personel medyczny placówek onkologicznych stosujących niektóre leki przeciwnowotworowe.

Nanocząstki emitowane są w odlewniach żeliwa, podczas spawania, wytapiania, zgrzewania, wulkanizacji, lutowania oraz w trakcie innych procesów technologicznych wymagających obróbki w wysokiej temperaturze [37, 38].

Informacje o niepożądanym działaniu nanocząstek projektowanych uzyskane z badań doświadczalnych na ssakach wskazują na prawdopodobieństwo zagrożeń zdrowia w narażeniu zawodowym. Gwałtowny rozwój nanotechnologii stwarza potrzebę intensyfikacji badań zmierzających do określenia realnego ryzyka zdrowotnego związanego z ekspozycją zawodową. Nieprzerwanie trwają prace dotyczące laboratoryjnej syntezy nowych nanocząstek, czyli uzyskiwania cząstek o nieznanym cechach, niewiadomej kinetyce i dystrybucji [15]. Rodzi to niestanną potrzebę oceniania roli nowopowstałych nanocząstek w środowisku [35, 36].

Mimo wielu ukierunkowanych starań, dotąd nie potrafimy wiarygodnie oceniać istniejącego zagrożenia zarówno środowiskowego jak i zawodowego [4]. Brakuje informacji o liczbie narażonych zawodowo, o stężeniach nanocząstek na najbardziej zagrożonych stanowiskach. Na obecnym etapie badań nie rozporządzamy metodami wiarygodnej oceny toksyczności poszczególnych rodzajów nanocząstek, ponieważ nie wiemy dokładnie jakie właściwości danej nanocząstki decydują o jej toksyczności – stężenie liczbowe, masa, rozmiar, powierzchnia czy kształt. Dostępne urządzenia pozwalają na ocenę poszczególnych parametrów – są to fotometry lase-

rowe, liczniki cząstek, skaningowe klasyfikatory [2]. Nie wszystkie aparaty są przenośne, dlatego nie mogą być zastosowane do pomiarów na stanowiskach pracy.

Do oznaczania niektórych nanocząstek używa się próbników indywidualnych. Metodyka oceny stężeń nie została dotąd ujednolicona dlatego uzyskane wyniki nie są porównywalne.

NARAŻENIE KONSUMENCKIE

Szeroki kontakt populacji generalnej z nanoproductami wynika z użytkowania wielu sprzętów i urządzeń wyprodukowanych z udziałem nanokompozytów. Dotyczy to m.in. sprzętu gospodarstwa domowego, zabawek, kosmetyków, wyrobów elektronicznych, odzieży, produktów żywnościowych oraz ich opakowań. Odnośnie większości wyrobów nie posiadamy informacji o zawartości w nich nanokomponentów ani o liczbie użytkowników [39]. Na szczególną uwagę zasługuje sektor spożywczy oraz akceptacja społeczna nanotechnologii. Prowadzone rozeznanie wskazuje na ograniczoną wiedzę konsumentów odnośnie nanotechnologii, zwłaszcza jej udziału w przemyśle spożywczym. Większy sceptycyzm charakteryzuje Europejczyków aniżeli Amerykanów [40]. W USA i Kanadzie nanotechnologia postrzegana jest przez konsumentów żywności bardziej pozytywnie aniżeli modyfikacje genetyczne. Ocena odbioru społecznego różnych innowacji wprowadzanych w odniesieniu do żywności, np. antybakteryjnych opakowań, nanopowłok chroniących, wykazała ich korzystne postrzeżenie [41, 42].

Nanotechnologia mimo korzyści jakie przynosi stanowi nadal temat szerokiej debaty, dotyczącej potencjalnych zagrożeń dla środowiska [20]. Uważa się, że stale rosnące zapotrzebowanie na nanoproducty może doprowadzić do destabilizacji i tak już zagrożonej bioróżnorodności w skali globu [43].

Wpływ nanocząstek projektowanych na zdrowie pozostaje tylko w sferze spekulacji. Posiadane informacje nt. toksycznego działania poszczególnych nanocząstek projektowanych oparte są na eksperymentach *in vivo* oraz *in vitro*. Są one z reguły krótkotrwałe, natomiast kontakt środowiskowy jest długotrwały.

Wszyscy autorzy zajmujący się nanoproblematyką podkreślają konieczność intensyfikacji interdyscyplinarnych badań, które pozwolą na opracowanie klasyfikacji bezpiecznych nanotechnologii, unifikacji metod adekwatnej oceny ryzyka, udostępnienie zbioru regulacji prawnych [1, 4, 5, 7, 16, 33, 44].

Całokształtem problematyki nanozagrożeń zajmuje się utworzone w 2008 r. International Alliance for Nano-Environmental Health and Safety Harmonization. Jest to sieć badawcza złożona z instytutów w USA, Anglii i Szwajcarii [19].

BIBLIOGRAFIA

- Warheit D.B., Sayes M.Ch., Reed K.L., et al.: Health effects for assessing hazards and risk. *Pharmacol. Therapeutics* 2008; 120: 35-42.
- Snopczyński T., Góralczyk K., Czaja K. i wsp.: Nanotechnologia – możliwości zagrożenia. *Roczn. PZH* 2009; 60(2): 101-111.
- Slezakova K., Morais S., Maria do Carmo Pereira: Atmospheric Nanoparticles and Their Impacts on Public Health. Dr Alfonso Rodrigues-Morales (ed.), 2013. ISBN: 978-953-51-1121-4, DOI: 10.5772/54775.
- Nowack B., Bucheli T.D.: Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ Pollution* 2007; 150: 5-12.
- Makles Z.: Nanomateriały nowe możliwości, nowe zagrożenia. *Bezpieczeństwo Pracy* 2005; 2: 2-4.
- Moore M.N.: Do nanoparticles present ecotoxicological risk for the health of the aquatic environment? *Environment International* 2006; 32: 967-976.
- Szponder D.K.: Nanomateriały w środowisku – korzyści i zagrożenia. V Krakowska Konferencja Młodych Uczonych. Kraków 2010; 375-385.
- Dietl T.: Nanotechnologie przyszłości. *Polska Akademia Nauk, Prace Komisji Zagrożeń Cywilizacyjnych* 2006; 7: 15-28.
- Zhang B., Misak H., Dhanasekaran P.S., et al.: Environmental Impacts of Nanotechnology and its Products. *Proceedings of the 2011 Midwest Section Conference of the American Society for Engineering Education*, 1-9.
- Theodore L., Kunz R.: *Nanotechnology: Environmental Implications and Solutions*. John Wiley & Sons Hoboken, NJ, USA 2005, 1-6.
- Lin Y.M., Dimitrakopoulos K.A., Jenkins D.B., et al.: 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science* 2010; 327: (5966) 662-2010.
- Gryberg M.: Najjaśniejsze kropki. *Wiedza i Życie* 2001; 6: 38-40.
- Sobczak J.: Wybrane aspekty nanotechnologii i nanomateriałów. *Kompozyty (Composites)* 2003; 3/8: 385-391.
- Suri S.S., Fenniri H., Singh B.: Nanotechnology-based drug delivery systems. *J Occup Med Toxicol* 2007; 2: 16, 1-6.
- Maliszewska-Mazur M.: Nanotechnologia – nowe wyzwania, nowe możliwości i nowe problemy. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010; 45: 153-161.
- Sudarenko V.: Nanotechnology: balancing benefits and risks to public health and the environment. *Council of Europe Parliamentary Assembly AS (Soc) Inf*, 17 January, 2013; 03: 1-16.
- Jakubczyk E.: Nanotechnologia w technologii żywności. *Przemysł spożywczy* 2007; 4: 16-22.
- Stander L., Theodore L.: Environmental Implications of Nanotechnology – An Update. *Int J Environ Res Public Health* 2011; 8: 470-479.
- Hristozov D., Malsch I.: Hazard and Risk of Engineered Nanoparticles for the Environment and Human Health Sustainability 2009; 1: 1161-1194.
- Calvin V.L.: The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature biotechnology* 2003; 21, 10: 1166-1170.
- Bujak-Pietrek S.: Narażenie na nanocząstki w środowisku pracy jako zagrożenie dla zdrowia. *Problemy oceny ekspozycji zawodowej. Med Pr* 2010; 61(2): 183-189.
- Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L.: Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Vaste Management* 2009; 299: 2587-2595.
- Ge Y., Schimel J.P., Holden P.A.: Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities. *Environ Sci Technol* 2011; 45: 1659-1664.
- Wang B., Feng W.Y., Wang T.C., et al.: Acute toxicity of nano and micro-scale zine powder in healthy adult mice. *Toxicol Lett* 2006; 161: 115-123.
- Kapuścik A.: Produkcja w skali „nano”. *Inspektor pracy* 2006; 10: 11-13.
- Gonzales L., Lison D., Kirsch-Volders M.: Genotoxicity of engineered nanomaterials. A critical review. *Nanotoxicol* 2008; 2(4): 252-273.
- Tao X., Fortner J.D., Zhang B., et al.: Effects of aqueous stable fullerene nanocrystals (nC60) on *Daphnia magna*: Evaluation of sub-lethal reproductive responses and accumulation. *Chemosphere* 2009; 77: 1482-1487.
- Handy R.D., Henry T.B., Scown B.D., et al.: Manufactured nanoparticles their uptake and effects on fish. A mechanistic analysis. *Ecotoxicology* 2008; 17, 5: 396-409.
- Navarro E., Baun A., Behra R. et al.: Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants and fungi. *Ecotoxicology* 2008; 17: 372-386.
- Donaldson K., Stone V.: Currents hypothesis on the mechanism of toxicity of ultrafine particles. *Ann Inst Super Sanita* 2003; 39: 405-410.
- Lin N., Xia T., Nel A.E.: The role of oxidative stress in ambient particulate matter induced lung disease and its implications in the toxicity of engineered nanoparticles. *Free Radic Biol Med* 2008; 44: 1689-1699.
- Uibel S., Takemura M., Mueller D., et al.: Nanoparticles and cars – analysis of potential sources. *J Occup Med Toxicol* 2012; 7, 13: 1-5.
- Chow J.C., Watson J.G.: Review of measurement methods and Compositions for ultrafine particles. *Aerosol and Air Quality Research* 2007; 7, 2: 121-173. ISSN: 2071-1409.
- Anastasio C., Martin S.T.: Atmospheric nanoparticles. In: *Nanoparticles and the Environment*. J.F. Banfield, A. Narrotsky (ed.): Mineralogical Society of America 2001; 293-349. ISBN: 0-939950-56-1, Washington DC
- Owen R., Depledge M.: Nanotechnology and the environment: Risk and rewards. *Marine Pollution Bulletin* 2005; 50: 609-612.
- Uskovic V.: Nanotechnologies: What we do not know. *Technology in Society* 2007; 29: 43-61.
- Schulte P.A., et al.: Issues in development of epidemiologic studies of workers exposed to engineered nanoparticles. *J Occup Environ Med* 2009; 51(3): 323-335.
- Cheng Y.H., Chao Y.C., Wu C.H., et al.: Measurement of ultrafine particles concentrations and size distribution in an iron foundry. *J Hazard Mater* 2008; 158(1): 124-130.
- Hansen S., Michelson E., Kamper A., et al.: Categorization framework to aid exposure assessment of nanomaterials in consumer products. *Ecotoxicology* 2008; 17: 438-447.
- Siegrist M.: Factors influencing public acceptance of innovative food technologies and products. *Trend Food Sci Technol* 2008; 19(11): 603-608.

41. Cobb M.D., Macoubrie A.: Public perception about nanotechnology: risks, benefits and trust, J Nanoparticles Res 2004; 6: 395-405.
42. Priest S.: The North American opinion climat for nanotechnology and its products: opportunities and challenges. J Nanoparticles Res 2006; 8: 563-568.
43. Kreyling W.G., Semmler-Behnke M., Möller W.: Health implication of nanoparticles. J Nanoparticle Research 2006; 8: 543-562.
44. Rodewald D., Foltynowicz Z.: Nanoodpady jako nowy rodzaj odpadów potencjalnie zagrażających środowisku. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska 2011; 13, 2: 1-26.

Adres do korespondencji:

*Prof. dr hab. n. med. Henryka Langauer-Lewowicka
41-200 Sosnowiec, skr. poczt. 115
tel. 32 292 49 65 (dom)
32 266 08 85-9/200 (praca)*