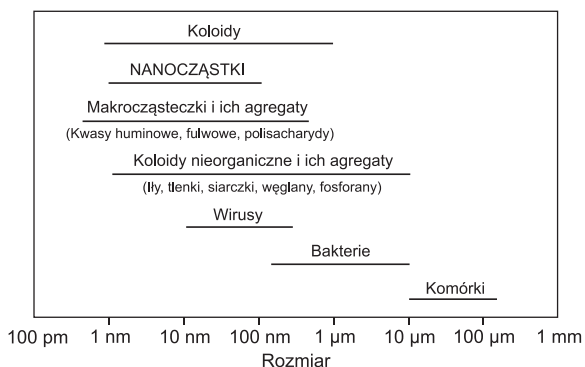


Maria Łebkowska, Monika Załęska-Radziwiłł

Występowanie i ekotoksyczność nanocząstek

Zgodnie z definicją utworzonej w 2001 r. Amerykańskiej Narodowej Inicjatywy Nanotechnologicznej (U.S. National Nanotechnology Initiative) – „Nanotechnologia to procesy wytwarzania materiałów, których struktura i składniki wykazują nowe, znaczące właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne” [1]. Rozmiary nanocząstek wynoszą poniżej 100 nm, co sytuuje je w grupie koloidów (rys. 1).



Rys. 1. Wymiary cząstek i nanocząstek [2, 3]
Fig. 1. Sizes of particles and nanoparticles [2, 3]

Rodzaje nanomateriałów i ich zastosowanie

W środowisku występują różnego rodzaju nanocząstki naturalne, antropogeniczne oraz tzw. nanocząstki inżynierskie. Wśród naturalnych nanocząstek nieorganicznych wyróżnia się krzemiany, kaolin, tlenki/wodorotlenki, węglany, fosforany, siarczki, natomiast wśród organicznych – kwasy huminowe, fulwowe, polisacharydy, białka, bakterie, wirusy, grzyby, składniki komórkowe. Do nanocząstek pochodzenia antropogenicznego należą m.in. starte ogumienie, tlenki metali, dodatki do środków smarnych, popioły, produkty spalania, platyna z katalizatorów itp. [4]. Nanocząstki inżynierskie obejmują nanometale (Au, Ag, Fe) i nanotlenki (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2), a także polimery, surfaktanty, barwniki/pigmenty, fulereny i nanorurki węglowe, struktury hybrydowe itp. [3].

Do podstawowych nanomateriałów inżynierskich należą nanometale, nanoceramiki, nanopolimery, nanokompozyty i nanostruktury węglowe. W nanometalach i nanoceramikach atomy pierwiastków są silnie związane, w nanopolimerach występują słabe wiązania wodorowe oraz wiązania van der Waalsa, a kompozyty charakteryzują się właściwościami pośrednimi. Wiązania metaliczne

warunkują dobre przewodnictwo cieplne i elektryczne nanomateriałów oraz ich podatność na odkształcenia plastyczne. Odkształcenia te wynikają z defektów liniowych struktury krystalicznej oraz dyslokacji atomów, co powoduje zmianę kształtu i wzrost dyfuzyjności nanomateriałów.

Jonowe materiały ceramiczne, takie jak korund (Al_2O_3) i tlenek cyrkonu (ZrO_2), składają się z dodatnich jonów metalu i ujemnych jonów pierwiastka niemetalicznego, które dążą do gęstego upakowania, z oddzieleniem jonów tego samego rodzaju. Materiały te charakteryzują się najwyższą temperaturą topnienia i odpornością na odkształcenia. Ceramiki kowalencyjne to związki dwóch niemetałów, takich jak SiO_2 , SiC , w których następuje wymiana elektronów walencyjnych pomiędzy atomami. Mają one mniejszą gęstość, są dobrymi izolatorami termicznymi i elektrycznymi, są twarde, ale i kruche, ze względu na zawartość w materiale porów i mikropęknięć.

Nanopolimery zbudowane są z długich, ułożonych amorficznie, cząstek połączonych wspólnym rdzeniem złożonym z atomów węgla powiązanych wiązaniami kowalencyjnymi. Ulegają zeszkleniu i płynięciu, w zależności od temperatury. Wyróżnia się termoplasty (łatwo przechodzące w lepką ciecz), żywice o usieciowanej strukturze, elastomery przypominające gumy i naturalne, jak np. celuloza, lignina i białka. Nanokompozyty mogą być metaliczne, ceramiczne i polimerowe na osnowie, np. polietylenu, polipropylenu i poliamidów.

Wśród nanostruktur węglowych duże znaczenie praktyczne mają fulereny i nanorurki. Fulereny to cząsteczki złożone z pierścieni węglowych, np. najpopularniejszy fuleren C_{60} (o kształcie dwudziestościanu ściętego) utworzony jest z 12 pierścieni pięcioatomowych i 20 pierścieni sześciatomowych. Są to związki łatwo sublimujące, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Wewnątrz cząsteczki fulerenu można umieścić inne atomy, jony czy cząsteczki. Nanorurki węglowe to cząstki hydrofobowe zwilżalne przez rozpuszczalniki organiczne. Po wprowadzeniu różnych grup chemicznych do nanorurek możliwe jest ich rozpuszczanie w wodzie. Zmiana charakteru nanorurek z hydrofobowego na hydrofilowy skutkuje tworzeniem wodnych układów koloidalnych.

Nanomateriały charakteryzują się wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, dużą reaktywnością chemiczną, skłonnością do tworzenia agregatów, znaczną dyfuzyjnością i dyslokacją atomów. Właściwości te różnią je od substancji macierzystych. Unikalne właściwości nanomateriałów sprawiły, że inwestycje na ich wytwarzanie w 2005 r. wynosiły około 10 mld dolarów, a planowane na lata 2011–2015 osiągną 1000 mld dolarów [5].

Zastosowania nanomateriałów są różnorodne – jako lekkie i o dużej odporności mechanicznej wykorzystywane są w budownictwie, lotnictwie, przemyśle samochodowym, włókienniczym, chemicznym i elektronicznym. Przykładowe wyroby zawierające nanomateriały to m.in. powłoki fotowoltaiczne, powłoki na szyby okienne, farby odporne na korozję, powłoki antybakteryjne, katalizatory, membrany do nanofiltracji, nanoimplanty, organiczne diody elektroluminescencyjne, filtry przeciwświatłowe, kosmetyki, ekrany dźwiękoszczelne, lustra drogowe, elewacje ceramiczne i metalowe, powierzchnie cystern kolejowych i samochodowych, statków, jachtów, stołów, wanien, zlewozmywaków, nadprzewodniki, tranzystory, materiały ferromagnetyczne i inne [2,6]. Na szczególną uwagę zasługuje również zastosowanie nanomateriałów w procesach oczyszczania wody i ścieków.

Wzrost produkcji nanomateriałów oraz ich szerokie wykorzystanie stwarzają możliwości migracji nanocząstek w środowisku i ich interakcji z organizmami. Nanocząstki są szybko transportowane przez powietrze, wodę i glebę. Proces ten zależy od charakterystycznych cech tych cząstek, w tym od rozmiaru, ładunku, rozpuszczalności, dyfuzji, depozycji, biodostępności i podatności na biodegradację [7]. Znajomość właściwości chemicznych i fizycznych nanomateriałów oraz ich szkodliwości jest szczególnie ważna w odniesieniu do nowo produkowanych wyrobów [8]. Charakterystyka nanocząstek oraz metody stosowane w analizie pomiarowej nanomateriałów do celów toksykologicznych zostały przedstawione w pracy [9].

Toksyczność i ekotoksyczność nanomateriałów

Toksyczność nanomateriałów w stosunku do człowieka jest rozpoznana, lecz wiele skutków zdrowotnych wymaga dalszych badań i potwierdzeń. Nanocząstki w wyniku inhalacji osadzają się w układzie oddechowym, wywołując stany zapalne, a także przechodzą przez skórę. W komórkach gromadzą się w retikulum endoplazmatycznym, w aparacie Golgiego i lizosomach, a na skutek powstawania wolnych rodników prowadzą do dysfunkcji organelli komórkowych [1]. Nanocząstki zawierające metale grupy przejściowej powodują powstawanie wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych (poprzez reakcję typu Fentona), które uszkadzają DNA, błony komórkowe i białka. Nanocząstki stymulują wytwarzanie składników genotoksycznych oraz zaburzają transport elektronów w mitochondriach. Spadek zdolności przeciwutleniających powoduje zmniejszenie skuteczności utleniania lipidów w wątrobie. Groźnym zjawiskiem jest przechodzenie nanocząstek przez barierę krew/mózg. Przeprowadzono liczne badania nad nanocząstkami metalicznymi, przy zastosowaniu metody kometowej i ludzkich linii komórkowych płuc i skóry, leukocytów, fibroblastów, limfocytów oraz linii komórkowych skorupiaków, ryb i myszy. Metoda kometowa służy do obserwacji uszkodzeń nici DNA po elektroforezie w żelu agarozowym i wybarwieniu barwnikiem fluorescencyjnym. Odcinki krótkie (ogon) wędrują szybko do elektrody dodatniej, a odcinki dłuższe (głowa) wolniej, co daje obraz komety. W przypadku nanocząstek CuO i ZnO uzyskano wyraźne uszkodzenia DNA, natomiast w przypadku SiO₂ nie zaobserwowano tego zjawiska [10].

Oddziaływanie nanocząstek na środowisko i organizmy zależy od ich właściwości, sposobów transportu i interakcji z komórkami roślin, zwierząt i bakterii. Celulozowe ściany komórkowe glonów i roślin wyższych oraz chitynowe grzybów mają drobne pory średnicy 5÷20 nm, przy czym

nanocząstki mogą indukować tworzenie większych porów. Po przejściu przez ścianę komórkową nanocząstki trafiają na membranę cytoplazmatyczną. Membrana uwypukla się otaczając nanocząstki pęcherzykami i wciąga je do komórki. Nanocząstki mogą także zostać wprowadzone przez białka transportujące lub kanały jonowe i związać się z organellami wewnątrzkomórkowymi. Bezpośrednie oddziaływanie nanocząstek na glony, rośliny i grzyby polega na reakcjach redoks z cząstkami organicznymi, co powoduje zakłócenia procesów fotosyntezy i oddychania. Nanocząstki zawierające srebro wywołują zmiany w błonach zwiększając ich porowatość. Skutki pośrednie to uwalnianie toksycznych jonów metali lub wytwarzanie reaktywnych postaci tlenu [5]. Należy podkreślić, że nanocząstki mogą być nośnikami innych substancji toksycznych. W wyniku osadzania się na liściach hamują dostęp światła, zwiększając masę glonów, a gromadząc się na spermie ryb obniżają jej zdolność do zapłodnienia.

Organizmy uruchamiają mechanizmy obronne przed szkodliwym działaniem nanocząstek. Na przykład reaktywne formy tlenu są usuwane poprzez wytwarzanie glutationu, kwasu askorbinowego (witamina C) i alfatokoferolu (witamina E) oraz enzymów – dysmutazy nadtlenkowej, peroksydazy i katalazy. Produkują też związki chelatujące formy jonowe metali, np. srebra, które hamuje funkcje enzymów oddechowych. Do związków chelatujących należy cysteina, tauryna. Glony wytwarzają egzopolimery, które łącząc się z nanocząstkami powodują ich flokulację. W ten sposób zmniejsza się biodostępność nanocząstek.

Badania nad wpływem TiO₂ oraz fulerenów na ryby były przedmiotem pracy [11], w której wykazano adsorpcję tych związków na skrzelach oraz ich obecność w wątrobie, nerkach i mózgu. Uznano, że działanie toksyczne tych nanocząstek związane było ze stresem oksydacyjnym i nowotworami wątroby. Określono także potencjał genotoksyczny i cytotoksyczny nanocząstek TiO₂ na komórkach RTG-2 pstrąga tęczowego [12]. Najwyższa badana ilość TiO₂ wynosząca 50 g/m³, przy braku naświetlania UVA, nie spowodowała uszkodzeń DNA w czasie 4 h (test kometowy), 24 h (zmodyfikowany test kometowy w warunkach alkalicznych) i 48 h (test mikrojąderekowy), jednak zaobserwowano znaczne obniżenie integralności lizosomów w czasie 24 h ekspozycji. Znaczne uszkodzenia DNA stwierdzono natomiast w kombinacji z UVA (3 kJ/m²). Stres oksydacyjny wywołany nanocząstkami metalicznymi był przyczyną zahamowania reprodukcji robaków obłych *Caenorhabditis elegans*. Wykryto wzrost ekspresji genów *sod-3* (dysmutazy nadtlenkowej) i *daf-12* (białka) przy zawartości nanocząstek srebra w ilościach 0,1 g/m³ i 0,5 g/m³ [13]. Badano wpływ nanocząstek ZnO na przeobrażenie u żaby szponiastej *Xenopus laevis* [14]. Podczas ekspozycji z nanocząstkami w ilości 2 g/m³ rozwój kijanek zachodził wolno, 40% osobników padło. W znacznie mniejszej ilości 0,125 g/m³ zaobserwowano natomiast stymulację wzrostu i metamorfozy u *X. laevis*. Autorzy cytują także dane toksykologiczne (IC₅₀) nanocząstek ZnO w stosunku do glonów *Pseudokirchneriella subcapitata* i ryb *Danio rerio*, wynoszące odpowiednio 49 mg/m³ i 1 g/m³. W odróżnieniu od danych eksperymentalnych, nie stwierdzono toksyczności ostrej nanocząstek ceru na skorupiakach *Daphnia magna*, *Thamnocephalus platyurus* oraz na embrionach ryb *Danio rerio* [15]. Zastosowano 3 rozmiary nanocząstek (14 nm, 20 nm, 29 nm), które w roztworach testowych ulegały agregacji w skupiska o średnicy około 400 nm. Zaobserwowano natomiast znaczną toksyczność chroniczną na zielenicach *Pseudokirchneriella*

subcapitata ($EC_{10}=2,6\div 5,4\text{ g/m}^3$), ale jej przyczyny pozostają do wyjaśnienia. Nanocząstki ceru okazały się szkodliwe w długim czasie ekspozycji dla *Daphnia magna* w teście reprodukcji ($EC_{10}=8,8\div 20,0\text{ g/m}^3$), prawdopodobnie w wyniku niedoborów pokarmowych wywołanych tworzeniem agregatów glonów z nanocząstkami. Określono także przewidywaną zawartość tych nanocząstek niepowodującą zmian w środowisku wodnym (PNEC), która wynosiła $0,052\div 0,108\text{ g/m}^3$.

W pracy [16], dotyczącej danych toksykologicznych nanocząstek inżynierskich w stosunku do bezkręgowców, przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych na skorupiakach *Daphnia magna*. Najwięcej informacji zebrano w przypadku TiO_2 , fulerenów (C_{60}) i nanorurek węglowych. Toksyczność TiO_2 w roztworze tetrahydrofuranu (THF) dla *D. magna* w teście przeżywalności wynosiła $EC_{50}(48\text{ h})=5,5\text{ g/m}^3$, a fulerenu (w THF) – 460 mg/m^3 . Nanocząstki po wytrząsaniu okazały się szkodliwe, powodując 100% śmiertelność *D. magna* w ilości $0,5\text{ g/m}^3$ (ZnO), 70% śmiertelność przy 10 g/m^3 (SiO_2), 40% śmiertelność przy 20 g/m^3 (TiO_2). Fulereny (C_{60}) wpływały toksycznie na *D. magna* w ilości $LC_{50}=2,5\text{ g/m}^3$, a w THF w ilości $LC_{50}=0,8\text{ g/m}^3$. W obecności $5\div 8\text{ g/m}^3$ fulerenu 10-krotnie wzrosła szkodliwość fenantrenu, ze względu na znacznie szybszy pobór tego związku w obecności nanocząstek. Nanorurki węglowe w ilości 10 g/m^3 powodowały śmiertelność *Copepoda* (*Amphiascus tenuiremis*) wynoszącą $36\pm 11\%$. Autorzy omawianej pracy wykazali, że w badaniach toksyczności nanocząstek na bezkręgowcach należy stosować standardowe testy, głównie chroniczne oraz bioakumulacji. Inni autorzy [17, 18] zwrócili uwagę na konieczność badań genotoksyczności, immunotoksyczności i efektów stresu oksydacyjnego w warunkach ekspozycji organizmów według tzw. najgorszego scenariusza środowiskowego. Niezbędna jest także znajomość procesów sorpcji nanocząstek, ich dystrybucji, metabolizmu i wydalania z organizmów, jak również reakcji w środowisku.

Nanomateriały w oczyszczaniu wody

W pracach nad zastosowaniem nanocząstek do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia proponuje się ich wykorzystanie jako adsorbentów, w filtracji membranowej i do dezynfekcji [19–21]. Szczególną uwagę poświęcono usuwaniu mikroorganizmów przy udziale nanorurek węglowych, nanosrebra, nanochitozanu i kompozytów magnetycznych [22]. Nanorurki węglowe stosowane w filtrach i membranach mają dużą powierzchnię właściwą ($250\text{ m}^2/\text{g}$) i objętość mezoporów ($0,85\text{ cm}^3/\text{g}$), a ich włóknista struktura sprawia, że wykazują zdolność do uszkodzenia powierzchni komórek bakterii, wypływ cytoplazmy, a także stres oksydacyjny. Adsorbują spory *Bacillus subtilis* $27\div 37$ -krotnie skuteczniej niż węgle aktywne [23]. Nanocząstki srebra w ilości 10 g/m^3 hamują wzrost bakterii *Escherichia coli* i *Vibrio cholerae*, powodując zmiany w przepuszczalności błony cytoplazmatycznej i zakłócając oddychanie komórkowe [24]. W podobny sposób działają nanocząstki chitozanu i zawierające miedź już w ilości $0,25\text{ g/m}^3$ [25]. Magnetyczny koagulant kompozytowy skutecznie usuwa toksynotwórcze sinice *Microcystis aeruginosa* [26].

Jednocześnie z pracami wskazującymi na możliwość wykorzystania nanomateriałów do oczyszczania wody podejmuje się badania nad możliwością pojawiania się nanocząstek w wodzie oraz nad skutecznością ich usuwania. Stwierdzono, że nanocząstki uwalniane z adsorbentów

i złóż filtracyjnych przedostają się do sieci wodociągowej. Ich obecność w wodzie zależy od skuteczności takich procesów jednostkowych, jak koagulacja, flokulacja, sedimentacja i filtracja [23]. W warunkach konwencjonalnych koagulacja solami glinu usuwa od 20% do 60% nanocząstek, a filtracja przez membrany ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) ponad 90% [27]. Uwalnianie z korodujących powierzchni przewodów miedzianych nanocząstek stanowiących produkty korozji ($0,05\div 0,2\text{ }\mu\text{m}$), praktycznie niezależnie od warunków hydrodynamicznych, powoduje znaczny wzrost zawartości miedzi w wodzie [28]. Zastosowanie natomiast kopolimerów nanocząstek srebra i kwasu metaakrylowego nie skutkuje ługowaniem srebra z kompozytu [29]. Większość autorów stwierdza jednak, że obecność nanocząstek w wodzie przeznaczonej do spożycia wymaga szczegółowych analiz niezbędnych do oceny zagrożenia zdrowia ludzi.

Podsumowanie

Problematyka oddziaływania nanocząstek na organizmy i środowisko jest aktualna i wymaga szerokich interdyscyplinarnych badań. Cząstki o rozmiarze $<50\text{ nm}$ powodują efekty kwantowe, których skutki obrazuje reaktywność chemiczna, optyczna i magnetyczna. Niektóre z nanocząstek działają antybakteryjnie, co prowadzi do hamowania procesów mikrobiologicznych w środowisku i do zaburzeń cykli geochemicznych [30, 31]. Wzrastająca produkcja nanomateriałów i ich wpływ na zdrowie człowieka i środowisko wymaga oceny ryzyka wywołanego powszechnym występowaniem nanocząstek w środowisku, w tym zwłaszcza w wodach ujmowanych przez zakłady wodociągowe. Ta nowa sytuacja powinna być monitorowana, co zmusza zarówno producentów, jak i naukowców oraz prawników, a także organizacje pracujące na rzecz ochrony zdrowia, do wspólnej debaty o nanomateriałach [7, 31, 32].

LITERATURA

1. M.N. MOORE: Do nanoparticles present ecotoxicological risk for the health of the aquatic environment? *Environment International* 2006, Vol. 32, No. 8, pp. 967–976.
2. K. KURZYDŁOWSKI, M. LEWANDOWSKA: Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
3. P. CHRISTIAN, F. von der KAMMER, M. BAALOUSHA, T. HOFMANN: Nanoparticles: Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 326–343.
4. M. HOFMAN, L. WACHOWSKI: Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 43–47.
5. E. NAVARRO, A. BAUN, R. BEHRA, N.B. HARTMANN, J. FILSER, A.-J. MIAO, A. QUIGG, P.H. SANTSCHE, L. SIGG: Environmental behaviour and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants and fungi. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 372–386.
6. Z. MAKLES: Nanomateriały – nowe możliwości, nowe zagrożenia. *Bezpieczeństwo Pracy* 2005, nr 2, ss. 2–4.
7. W. HANNAH, P.B. THOMPSON: Nanotechnology risk and the environment: A review. *Journal of Environmental Monitoring* 2008, Vol. 10, No. 3, pp. 291–300.
8. P.J.A. BORM, D. ROBBINS, S. HAUBOLD, T. KUIHBUSCH, H. FISSAN, K. DONALDSON, R. SCHINS, V. STONE, W. KREYLING, J. LADEMANN, J. HARTMANN, D. WARHEIT, J. OBERDORFER: The potential risk of nanomaterials: A review carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology* 2006, Vol. 3, No. 11, pp. 1–25.

9. M. HASSELLOEV, J.W. READMAN, J.F. RANVILLE, K. TIEDE: Nanoparticle analysis and characterization methodologies in environmental risk assessment of engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 344–361.
10. H.L. KARLSSON: The comet assay in nanotoxicology research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2010, Vol. 398, No. 2, pp. 651–666.
11. R.D. HANDY, T.B. HENRY, T.M. SCOWN, B.D. JOHNSTON, C.R. TYLER: Manufactured nanoparticles: their uptake and effects on fish – A mechanistic analysis. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 396–409.
12. W.F. VEVERS, A.N. JHA: Genotoxic and cytotoxic potential of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on fish cells in vitro. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 410–420.
13. J.-Y. ROH, S.J. SIM, J. YI, K. PARK, K.H. CHUNG, D.-Y. RYU, J. CHOI: Ecotoxicity of silver nanoparticles on the soil Nematode *Caenorhabditis elegans* using functional ecotoxicogenomics. *Environmental Science & Technology* 2009, Vol. 43, No. 10, pp. 3933–3940.
14. S. NATIONS, M. LONG, M. WAGES, J. CANAS, J.D. MAUL, C. THEODORAKIS, G.P. COBB: Effects of ZnO nanomaterials on *Xenopus laevis* growth and development. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2011, Vol. 74, No. 2, pp. 203–210.
15. K. van HOECKE, J.T.K. QUIK, J. MANKIEWICZ-BOCZEK, K.A.C. de SCHAMPHELAERE, A. ELSAESSER, P. van der MEEREN, C. BARNES, G. MCKERR, C.V. HOWARD, D. van de MEENT, K. RYDZYŃSKI, K.A. DAWSON, A. SALVATI, A. LESNIAK, G.I. LYNCH, G. SILVERSMIT, B. de SAMBER, L. VINCZE, C.R. JANSSEN: Fate and effects of CeO₂ nanoparticles in aquatic ecotoxicity tests. *Environmental Science & Technology* 2009, Vol. 43, No. 12, pp. 4537–4546.
16. A. BAUN, N.B. HARTMANN, K. GRIGER, K.O. KUSK: Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: A brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 387–395.
17. M. CRANE, R.D. HANDY, J. GARROD, R. OWEN: Ecotoxicity test methods and environmental hazard assessment for engineered nanoparticles. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 421–437.
18. R.D. HANDY, R. OWEN, E. VALSAMI-JONES: The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: Current status, knowledge gaps, challenges and future needs. *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 315–325.
19. J. CHOMA, M. JARONIEC, A. ZAWIŚLAK, J. GÓRKA: Synteza i właściwości adsorpcyjne koloidalnie odzorowanych nanoporowatych węgli otrzymanych z kopolimeru chlorku winylidenu i chlorku winylu (Saranu). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 3–7.
20. J. CHOMA, A. DZIURA, D. JAMIOŁA, P. NYGA, M. JARONIEC: Synteza nanocząstek złota na powierzchni koloidów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 3, ss. 3–6.
21. J. CHOMA, K. JEDYNAK, J. GÓRKA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne mezoporowatych węgli z nanocząstkami dwutlenku tytanu otrzymanych w obecności kopolimerów blokowych. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 4, ss. 3–9.
22. G. PŁAZA, E. KOWALSKA, J. RADOMSKA, E. CZERWOSZ, K. JANGID, K. GAWIOR, K. ULFIG, K. JANDA-ULFIG: Wpływ wielościennych nanorepek węglowych na wzrost bakterii z rodzaju *Bacillus* i produkcję biosurfaktantów. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 21–24.
23. V.K.K. UPADHYAYULA, S. DENG, M.C. MITCHELL, G.B. SMITH: Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Science of the Total Environment* 2009, Vol. 408, No. 1, pp. 1–13.
24. C. KRISHNARAJ, E.G. JAGAN, S. RAJASEKAR, P. SELVAKUMAR, P.T. KALAICHELVAN, N. MOHAN: Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2010, Vol. 76, No. 1, pp. 50–56.
25. L. QI, Z. XU, X. JIANG, C. HU, X. ZOU: Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Research* 2004, Vol. 339, No. 16, pp. 2693–2700.
26. C. JIANG, R. WANG, W. MA: The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2010, Vol. 369, No. 1–3, pp. 260–267.
27. Y. ZHANG, Y. CHEN, P. WESTERHOFF, K. HRISTOVSKI, J.C. CRITTENDEN: Stability of commercial metal oxide nanoparticles in water. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 8–9, pp. 2204–2212.
28. J.P. VARGAS PAVISSICH, T.E. OLIVARES, G.A. JERIA, R.A. CIENFUEGOS, P.A. PASTE'N, G.E. PIZARRO: Increase of the concentration of dissolved copper in drinking water systems due to flow-induced nanoparticle release from surface corrosion by-products. *Corrosion Science* 2010, Vol. 52, No. 10, pp. 3492–3503.
29. D. GANGADHAVAN, K. HARSHVARDAN, G. GNANASEKAR, D. DIXIT, K.M. POPAT, P.S. ANAND: Polymeric microspheres containing silver nanoparticles as a bactericidal agent for water disinfection. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 18, pp. 5481–5487.
30. A.L. NEAL: What can be inferred from bacterium – nanoparticle interactions about the potential consequences of environmental exposure to nanoparticles? *Ecotoxicology* 2008, Vol. 17, No. 5, pp. 362–371.
31. T.M. TOLAYMAT, A.M. EL BADAWY, A. GENAIDY, K.G. SCHECKEL, T.P. LUXTON, M. SUIDAN: An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment* 2010, Vol. 408, No. 5, pp. 999–1006.
32. A. FAIRBROTHER, J.R. FAIRBROTHER: Are environmental regulations keeping up with innovation? A case study of the nanotechnology industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2009, Vol. 72, No. 5, pp. 1327–1330.

Lebkowska, M., Załęska-Radziwiłł, M. Nanoparticles: Mode of Occurrence and Ecotoxicity. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 4, pp. 23–26.

Abstract: The paper reports on problems dealt with in ecotoxicological studies of nanoparticles. The types of nanoparticles and nanomaterials such as nanometals, nanoceramics, nanopolymers and carbon nanostructures are described in detail, and the interactions of nanoparticles with water and land organisms are characterized. Nanoparticles containing titanium, zinc, silver, cerium and fullerenes (C₆₀) were tested for toxicity and the results obtained are discussed. However, the problem of how nanomaterials impact on living organisms and their habitat has not been sufficiently well recognized. This holds true not only for the bioavailability of nanoparticles and the mechanism governing their

transport in the trophic chain. It has been emphasized that the use of nanoparticles – and this includes application in water treatment for human consumption – poses potential risk that they will penetrate the water distribution system. Furthermore, it has been stressed that the need for the development and standardization of reliable testing methods, as well as the necessity of establishing ecotoxicological data bases that would provide information about the nanomaterials already used and those being currently manufactured, has taken on a sense of significance. The widespread use of nanomaterials in engineering applications should be regarded as a spur to interdisciplinary research aimed at assessing potential health implications to the human organism.

Keywords: Nanomaterials, nanoparticles, toxicity, ecotoxicity, water treatment.