

Nanodelci in nanovarnost

dr. Maja Remškar

Predgovor

V zadnjih nekaj letih sta nanotehnologija in oznaka nano- postali čudežni besedi za privabljanje raziskovalcev, sanjačev, mislecev pa tudi vseh tistih, ki se zavedajo, da je stalni napredek tehnologije nujen. Odlika človeka je prav njegova želja in včasih celo nuja po ustvarjanju novega, po razumevanju obstoječega, po popravljanju napak in snovanju boljšega sveta. Včasih se napredek spotika na poti, za hip postoji in se celo vrne za korak, a sčasoma se vedno pokaže prava pot. Svariti pred razvojem nanotehnologije nima smisla, saj je ta vse bolj gotovo del naše svetle prehodnosti. Opominjati na nevarnosti pa spominja na modrost previdnosti, ki na neznanih poteh vedno koristi. Razvoj nanotehnologije je poleg mnogih novih izdelkov prinesel tudi zavedanje obstoja nanodelcev v našem okolju, ki se jih sploh nismo zavedali. Nevidni delci, ki so lahko v nekaterih primerih tudi zelo nevarni, bodo spremenili naše dožemanje okolja, posegli v naše navade, vplivali na tehnologijo in prinesli tudi izboljšanje življenja na mnogih ravneh, če bomo z njimi ravnali na pravi način. Tako kot je informacijska doba spremenila našo miselnost, bo nanotehnologija korenito pretresla naša pojmovanja o zdravem okolju, prehrani, kozmetiki, celo o izbiri lokacije za bivanje in športne aktivnosti.

To delo je nastalo na pobudo Ministrstva za zdravje, natančneje Urada Republike Slovenije za kemikalije, v okviru EU Twinning projekta Kemijska varnost 3 št. SI 06 IB EC 02, ki je potekal od 4.6.2007 do 3.12.2009. Namenjeno je splošni javnosti, ker pa gre za prvo temeljno delo na tem področju v slovenskem jeziku, bo primerno gradivo tudi za dijake in študente ter za vedoželjneže vseh starosti.

Knjiga je razdeljena na dva dela. V prvem delu, ki je namenjen vsem bralcem, so splošna poglavja, ki opisujejo lastnosti nanodelcev, poti, po katerih lahko vstopijo v organizem, ustrezno zaščito in priporočila za varno delo in uporabo nanomaterialov. Za pomoč pri razumevanju nekaterih strokovnih izrazov je namenjen terminološki slovarček na koncu prvega dela knjige. Drugi del knjige je namenjen poglobljenemu študiju obetov nanotehnologije, mikroskopiji in detekciji nanodelcev

ter predvsem podrobnemu poročilu o primerih strupenosti nekaterih najpogostejših nanodelcev.

Posamezni odstavki so bili že objavljeni v nekaterih časopisih ali na spletu kot odgovori na vprašanja novinarjev ali kot moji samostojni prispevki.

dr. Maja Remškar

Institut Jožef Stefan (IJS), Odsek za fiziko trdne snovi

Kazalo

Predgovor	3
Uvod	9
PRVI DEL	13
Kaj je nano in kaj je nanotehnologija?	14
Videz nanodelcev in njihove lastnosti	17
Nanometer in nanodelec	17
Oblika nanodelcev	19
Kemijska sestava	22
Posebne lastnosti nanodelcev	23
Povečana kemijska aktivnost	23
Združevanje nanodelcev in prah	24
Vstopne poti nanodelcev v organizem in njihovo potovanje po njem .	27
Vstop nanodelcev v živi organizem	27
Potovanje nanodelcev v organizmu	28
Nanodelci v pljučih	31
Nanotehnologija v prehrani	33
Priporočila	36
V vsakdanjem življenju	36
V delovnem okolju	39
Zaščita dihal	40
Preprečevanje nevarnosti eksplozij	42
Pri raziskavah nanomaterialov	44
V industrijski proizvodnji nanoprahov	45
Priporočila vladnim in nevladnim institucijam	46

Zaključki	48
Terminološki slovarček	51
DODATKI	53
Obeti nanotehnologij	54
Realnost ali sanje	56
Nanomedicina	56
Nanoorodja, trenje in površinska napetost	58
Mikroskopija in zaznavanje nanodelcev	60
Opazovanje nanodelcev	60
Zaznavanje nanodelcev	62
Primeri strupenosti	64
Inženirski nanodelci	66
Nanoželezo	66
Nanosrebro	68
Ogljikove nanocevke	73
Titan dioksid (TiO ₂)	75
Cink (Zn) in cinkov oksid (ZnO)	78
Silicijev dioksid (SiO ₂)	79
Nenamensko proizvedeni nanodelci	81
Črni ogljik in gorenje	84
Črni ogljik in dizelski motorji	86
Kvarc in azbest (gradbeništvo, rudarstvo, steklarstvo)	88
Delci iz kovinske industrije	90
Zaključki mednarodnih konferenc	93

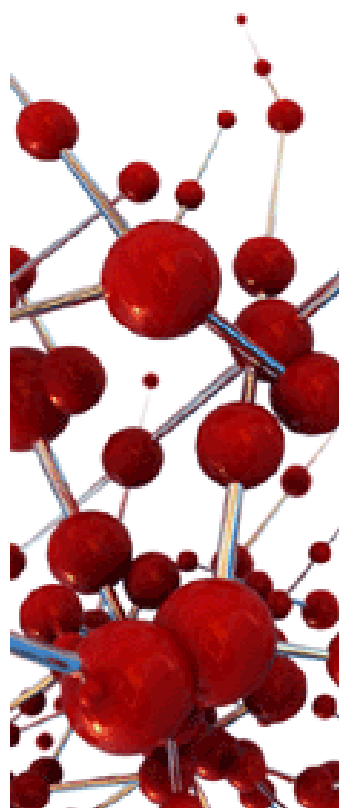
Zaključna mednarodna konferenca projekta Phare Twinning “Nadaljnji razvoj kemijske varnosti” št. SI 06 IB EC 02, Brdo pri Kranju, 4. 9. 2006	93
Srečanje najbolj razvitih držav na temo nanotehnologije	94
Dakarska deklaracija o nanotehnologiji in inženirskih nanomaterialih (Intergovernmental Forum on Chemical Safety - IFCS, Forum VI, 15.–19. september 2008)	96
Dodatne informacije	99
Uporabljena literatura:	100

Uvod

Zgodba o nanodelcih je mnogo starejša, kot bi si mislili, če poslušamo novice o pomembnih odkritjih v nanotehnologiji. To je ena najstarejših zgodb, ki sega skoraj tja do velikega poka, v katerem je nastalo vesolje, ko so začeli nastajati posamezni atomi. Združevanje, kombinacije, reakcije, razpadi. Kemiki, fiziki, astronomi, zgodovinarji – vsi skušamo razumeti tisti prvi trenutek. Bog, Stvarnik, Narava – besede trepetajo od spoštovanja nad izidom. Vesolje, ki se še vedno širi, in drobcena Zemlja, ki se vrti in kroži in jo imenujemo naša. Od velikega poka je že dolgo; daleč v davni je tudi tisti čas, ko se je človek zravnal in vzel v roko krepelce, da bi razbil orehovo lupino, in ko je čisto od blizu pogledal, kaj je v njej. Pa smo bili tam, na začetku mikroskopije.

Nanodelcev se ne da videti tako zlahka. Sicer so okrog nas prisotni od nekdaj, a ker jih nismo mogli videti, se nam je zdelo, kot da jih ni. In včasih si želim, da bi tako tudi ostalo. Zamižim, nastavim obraz soncu in skušam pozabiti. A takoj pomislim, da sredi poletja in okrog poldneva to ni zdravo. Treba se je namazati z zaščitno kremo. Se spominjate otroštva, ko so nas mame namazale in smo bili potem čisto lisasto beli, dokler nam morje ni odplaknilo kreme? V tistih kremah so bili delci dovolj veliki, da se je vidna svetloba od njih odbijala. Zdaj so kreme prozorne. To pomeni, da so delci mnogo manjši od povprečne valovne dolžine vidne svetlobe, ki je 550 nanometrov oziroma nekaj več kot pol mikrona.

Nekega nedeljskega jutra je prišla na obisk hčerka, vsa žareča od veselja, z novico, da je dobila krasno delo preko študentskega servisa; prodajala bo namreč nekaj, kar je narejeno z nanotehnologijo. Pozorno sem jo izprašala, kako naj bi njena predstavitev novega uvoženega izdelka



potekala v enem večjih ljubljanskih nakupovalnih centrov in ali bo primerno zaščitena, saj je v priloženem gradivu jasno pisalo, da izdelek vsebuje silicijeve nanodelce. Ničesar ni vedela o zaščiti niti o tem, da tako majhni delci lahko zaidejo globoko v pljuča, od koder jih je praktično nemogoče odstraniti.

Veselje je izginilo z njenega obraza, tesnoba se je naselila tudi v meni. Kaj naj storim? Z opozarjanjem že imam nekaj izkušenj, a nočem po nepotrebem povzročati panike in svariti pred napredkom. Pred poldrugim letom sem obiskala eno od nemških tovarn za proizvodnjo nanodelcev, ki jih prodajajo v obliki suspenzij. Cenovno je količina nanodelcev v taki suspenziji dražja od zlata, uporaba pa je raznolika, tako v gradbeništvu za zaščitne premaze fasad in spomenikov kot v avtomobilski industriji za hidrofobne premaze avtomobilov. Pokazali so nam, da so premazi tako trdni, da stekelca, napršenega s takim premazom, nisem mogla poškodovati niti s kovinsko žimo. Res osupljivo.

Taki čarobni rezultati in še bolj obeti novih tehnologij na osnovi nanodelcev velikokrat posegajo na področje znanstvene fantastike tako v tehniki kot v medicini. Povečana topnost zdravilnih učinkovin ob prisotnosti nanodelcev, lastnost rakavih celic, da sprejmejo večje količine magnetnih nanodelcev in si zato pod vplivom spremenljivega magnetnega polja priključijo smrt, rast živcev ob opori nanovlaken kot ob fizičolovkah so le prvi od znanilcev nove dobe v medicinski nanotehnologiji. Po vsem svetu so usmerili ogromna finančna vlaganja v raziskave, razvoj in podjetništvo. Velika dodana vrednost pri proizvodnji nanomaterialov, ki za več velikostnih redov presega ceno osnovnih surovin, je dovolj vabljiva, da zdaj že

Obeti novih tehnologij na osnovi nanodelcev velikokrat posegajo na področje znanstvene fantastike tako v tehniki kot v medicini.

vsak bolje laboratorij skuša izdelati nanodelce. Patenti se kar vrstijo, cena proizvodnje ni več pomembna, ustanavljajo se nanotehnološki centri, spin-off podjetja; ves svet je zajela nova zlata mrzlica.

Nanodelcev pa ne smemo kar enačiti z nanotehnologijo, saj je nanotehnologija mnogo več. Gre za vedo, ki izrablja posebne lastnosti nanomaterialov, tako tankih plasti kot kvantnih pik, samoorganiziranih struktur in novih bioloških molekulskih gruč. Nanodelci so le del te znanosti in res nam lahko prinesejo mnoge izboljšave v tehniki in medicini, le poznati moramo njihove posebnosti in ne izgubiti razsodnosti v tekmi za lahek dobiček. Ko je prvi človek pogledal v orehovo lupino čisto od blizu, je videl oreh, morda tudi drobnega črvička s črno glavico. V zadnjih desetletjih se je mikroskopija razvila do te mere, da lahko vidimo posamezne atome, elektronske orbitale, celo spin atomskih jeder. In seveda tudi nekaj večje delce, nanodelce, ki jim je posvečen ta prispevek.

Zavedanje prisotnosti nanodelcev v našem vsakdanjem okolju je enakovredno odkritju bakterij in bo imelo tudi primerljive posledice. Priljubljene ideje o reševanju energijskega problema s sežiganjem biomase, ki močno onesnažuje okolje z ogljikovimi nanodelci, množična uporaba dizelskih motorjev, uporaba inženirskih nanodelcev v dekorativne namene, vse to so le nekatere od idej, o katerih moramo premisliti tudi s stališča nevarnosti sproščanja nanodelcev v okolje in njihovega škodljivega vpliva na zdravje. Velike gostote nanodelcev, še posebno črnega ogljika zaradi sežiganja biomase in naftnih derivatov, prispevajo tudi k absorpciji sončne svetlobe in segrevanju v višjih plasteh Zemljine atmosfere. Nanodelci zmanjšajo prepustnost ozračja za sončno svetlobo,

Nanotehnologija je veda, ki izrablja posebne lastnosti nanomaterialov, tako tankih plasti kot kvantnih pik, samoorganiziranih struktur in novih bioloških molekulskih gruč.

Naučili se bomo, kako se nanodelcem izogniti, če nam ni do srečanja z njimi, in kako jim preprečiti nevarno delovanje, a hkrati izkoristiti njihove pozitivne lastnosti.

manj je pride do tal in tako prispevajo tudi k podnebnim spremembam.

V tej knjigi bodo glavni junaki nanodelci. Pogledali bomo, kakšen je njihov videz, od kod izvirajo, kako se premikajo, kakšno je sožitje z njimi in kako jih sploh lahko zaznamo, ko pa so nevidni našim očem. Potem se bomo naučili, kako se jim tudi izogniti, če nam ni do srečanja z njimi, in kako jim preprečiti nevarno delovanje, a hkrati izkoristiti njihove pozitivne lastnosti.

prvi del

Kaj je nano in kaj je nanotehnologija?

Videz nanodelcev in njihove lastnosti

Vstopne poti nanodelcev v organizem in njihovo potovanje po njem

Nanotehnologija v prehrani

Priporočila

Zaključki

Terminološki slovarček

Kaj je nano in kaj je nanotehnologija?

Nanotehnologija je delo, izvedeno s samourejanjem atomov, molekul ali njihovih skupkov, ali pa so uporabljeni kemijski in fizikalni procesi, s katerimi načrtujemo in ustvarjamo nanoobjekte ter jih postavljamo v medsebojne povezave.

Nano je grška beseda za škrata. Nanotehnologija je torej tisto delo, ki ga opravljajo škrati, če se poigramo z besedami. Za škrate pa vsi vemo, da so tako majhni, da jih vidijo samo nekateri, otroci in sanjači. V gorah kopljejo zlato rudo in prinašajo na površje bogastvo, včasih pa tudi grdo ponagajajo ljudem, jim nastavijo zanke ali jih zvabijo v nevarnost. Nanodelci niso pravi škrati, čeprav imajo nekatere njihove lastnosti. Tako kot škrate tudi nanodelce vidijo samo nekateri (operaterji elektronskih mikroskopov) in tako prinašajo bogastvo, lahko pa nas zaslepijo ter pahnejo v nevarnost.

Kaj pa je nanotehnologija? To je delo, ki poteka na objektih, ki merijo manj kot desetmilijoninko metra, na t. i. nanoskali, a produkti imajo uporabnost v realnem makroskopskem svetu. To delo je izvedeno s samourejanjem atomov, molekul ali njihovih skupkov, ali pa so uporabljeni kemijski in fizikalni procesi, s katerimi načrtujemo in ustvarjamo nanoobjekte ter jih postavljamo v medsebojne povezave. Razvijajoča se nanotehnologija že ima in bo v prihodnosti imela še večji vpliv prav na vsa področja znanosti in tehnologije.

Znanstvena odkritja in tehnološki obeti nanotehnologije so izjemni, še posebej v proizvodnji materialov, v nanoelektroniki, v medicini in varovanju zdravja, v biotehnologiji, informatiki in v zagotavljanju varnosti. Zato je že jasno, da bo imela nanotehnologija močan vpliv tudi na ekonomijo in družbena dogajanja 21. stoletja; ta vpliv lahko primerjamo samo s tistim, ki so ga prinesle polprevodniška

industrija in posledično informacijska ter celična in molekularna biologija.

Mnogi drzno napovedujejo, da bo nanotehnologija povzročila novo industrijsko revolucijo. Prinesla naj bi rešitev mnogih tehnoloških problemov, izboljšala kvaliteto prodajnih artiklov in prinesla bogastvo najhitrejšim in najbolj zaupanja vrednim za investicijska vlaganja. Tudi velike države, na primer Indija in Kitajska, ki v bližnji preteklosti zaradi različnih razlogov niso prednjačile v znanosti, zdaj z upanjem ustanavljajo centre za nanotehnologijo, da bi združile vse svoje potenciale in lahko prišle v korak z razvitejšimi tekmicami na svetovnih trgih.

Izzivi, ki naj bi jih nanotehnologija uresničila, so nešteti, od zgodnje diagnostike in zdravljenja trenutno neozdravljivih bolezni, detekcije ene same rakave celice in njenega uničenja, minimizacije elektronskih komponent in izgradnje računalnika, ki bi deloval na osnovi enega samega elektrona, atoma ali molekule, do izboljšanja površinskih lastnosti materiala, ki bi postal odporen proti poškodbam in bi morebitne poškodbe znal sam odpraviti, ali pa bi opravljal več hkratnih funkcij, kot na primer fotokatalizo, preprečevanje zaledenitve ali pisanja grafitov, itd. Tudi na teoretičnem področju bo prišlo z razvojem novih orodij za opazovanje pojavov v nanosvetu do novih znanj, ki bodo do zdaj makroskopsko razumevanje površin, rasti kristalov, gibanja zelo drobnih delcev, prevajanja električnega toka in drugih zakonitosti morala postaviti v povsem novo luč.

Tudi naše vsakdanje življenje bomo začeli dojemati drugače. Tako kot je odkritje bakterij imelo vpliv na varovanje zdravja z osebno higieno, tako bo zavedanje, da je v ozračju res veliko število nanodelcev, ki skrajšujejo našo življenjsko dobo, povzročilo spremembe v našem obnašanju in celo

Mnogi drzno napovedujejo, da bo nanotehnologija povzročila novo industrijsko revolucijo.

Naše vsakdanje življenje bomo začeli dojemati drugače.

Psihološko
bomo začeli
dojemati
ozračje kot
gosto, polno
nanodelcev,
tako kot smo
se navadili,
da imamo na
rokah bakterije.

geografske premike ljudi na območja manjše onesnaženosti. Psihološko bomo začeli dojemati ozračje kot gosto, polno nanodelcev, tako kot smo se navadili, da imamo na rokah bakterije. Predstava je kar strašljiva. Po drugi strani pa lahko s svojo ozaveščenostjo in poznavanjem lastnosti nanodelcev zmanjšamo ali se vsaj obranimo pred negativnimi vplivi onesnaženosti z nanodelci.

Videz nanodelcev in njihove lastnosti

Nanometer in nanodelec

Nanodelci so drobni skupki materiala, ki so manjši od 100 nanometrov (nm). Nanometer je velikost, ali bolje rečeno, majhnost, ki je komaj predstavljava. Kar milijarda nanometrov sestavlja en meter in tisoč nanometrov je mikron. Mikroni se nam zdijo bolj obvladljiva mera za dolžino, saj smo jih vajeni. Mikrometrski vijak pozna praktično vsa tehniško izobražena populacija, tisti bolj natančni poznajo celo stotinke mikrona. In prav desetinka mikrona je meja, pod katero se delec imenuje nanodelec in je enaka 100 nanometrom. Poznavalci nanodelcev so se na takih in drugačnih sestankih dolgo prerekali, preden so našli to soglasje za definicijo besede nanodelec. Pa ni tako preprosto. Natančno povedano mora biti delec vsaj v eni dimenziji dovolj droben. Tudi delci, ki sestavljajo tanke plasti, ali pa tanki igličasti kristali ali nitke spadajo v pisano družino nanodelcev. Poleg tistih pikic, ki so kot majhne kroglice ali kot neznansko drobna riževa zrnca.

Kolikšen je pravzaprav nanometer? Kako si predstavljati nekaj tako majhnega? Tako velika je, na primer, gruča iz nekaj atomov, ali pa je to debelina človeškega lasu potem, ko bi ga podolgem razcepili na 80.000 nitk. Tudi število milijarda je težko predstavljava. Popotnik, ki bi korakal s koraki, dolgimi pol metra, bi po milijardi korakov obkrožil Zemljo kar dvanajstkrat in pol, če bi seveda našel kakšno še neodkrito pot po kopnem. Za tiste bolj športno

Nanodelci so drobni skupki materiala, ki so manjši od 100 nanometrov (nm).

Debelina
človeškega lasu
potem, ko bi
ga podolgem
razcepili na
80.000 nitk.

usmerjene pa je zanimiva tale primerjava: nogometna žoga je prav tolikokrat manjša od Zemlje, kot je molekula ogljika (C_{60}) manjša od nogometne žoge. In drobcena kroglasta molekula ogljika (C_{60}), zgrajena iz 60 atomov ogljika, ki je bila ena od prvih znanih nanotehnologije, je velika celo manj od enega nanometra, komaj 0,7 nanometra. Kolikšna pa je nogometna žoga? Njen premer je 22 centimetrov. Če začnemo primerjave še iz majhnega proti velikemu, gre takole: molekula DNA ima premer 2 nanometra, virusi približno 150 nanometra, rdeča krvnička že 7 mikronov, človeški las približno 80 mikronov, bolha je velika že 1 milimeter in jo lahko vidimo s prostim očesom, lov nanjo pa je že druga zgodba, saj pravijo, da je sposobna skočiti več metrov daleč.



Slika 1: Primerjava dimenzij. Razmerje premera Zemlje in nogometne žoge je enako razmerju premera nogometne žoge in molekule ogljika (C_{60}).

Oblika nanodelcev

Oblika je zakon!

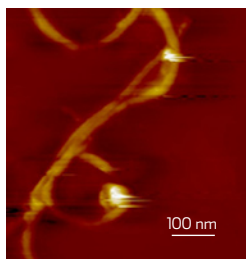
To ni le slogan z reklamnih plakatov, ampak precej pomembna informacija o nanodelcih, ki je včasih celo pomembnejša od kemijske sestave. Oblika delca natančno določa njegovo površino in na tej površini so proste kemijske vezi ali pa električni naboj, ki vpliva na kemijske in fizikalne lastnosti delca. Čeprav se intuitivno najbolj bojimo najmanjših delcev, ki so le nekakšen tridimenzionalen skupek atomov, je vse več poročil, da so igličasti in nitkasti nanodelci lahko prav tako kot azbestna vlakna povzročitelji vnetij in zasluzenja pljuč ter vodijo do enakih bolezenskih znakov.

Vlakno ali nitka je delec z dolžino, ki presega tri premere v prečni smeri. Vlakno, ki je ožje od $3\ \mu\text{m}$, lahko prodre v alveolska območja pljuč, vlakna, daljša od $15\ \mu\text{m}$, pa so predolga, da bi jih makrofagi lahko odstranili. V družino nitkastih nanodelcev sodijo tudi popularne ogljikove nanocevke, ki so poleg molekul ogljika (C_{60}) povzročile silovit razmah nanotehnologije. Enostenske in večstenske ogljikove nanocevke povzročajo bolezenske spremembe v pljučih podgan – tvorbo skupkov (granulomov) makrofagov in celic povrhnjice ter pojav fibroz (bolezen sluznice); pri obojih pride do sproščanja citokinov (proteini in peptidi, podobni hormonom in prenašalcem živčnih signalov) in do vnetij, oksidativnega stresa in citotoksičnosti¹. Enostenske ogljikove nanocevke poleg tega povzročajo še srčna obolenja².

Vlakno, ki je ožje od $3\ \mu\text{m}$, lahko prodre v alveolska območja pljuč, vlakna, daljša od $15\ \mu\text{m}$, pa so predolga, da bi jih makrofagi lahko odstranili.

1 Muller, J. et al., Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2005, Letnik 207, Št. 3, str. 221–231

2 Jia, G. et al., Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene, *Environ. Sci. Tech.* 2005, Letnik 39, Št. 5, str. 1378–1383



Slika 2: Ogljikove nanocevke. Slika je posneta z mikroskopom na atomsko silo (avtor: Janez Jelenc, IJS).

Precej večje nitke umetnih in naravnih tekstilnih vlaken, na primer svile, sicer po velikosti ne spadajo več med tipične nanodelce, a vseeno povzročajo podobna bolezenska stanja, če z vdihavanjem zaidejo v globoka bronhialna območja pljuč. Do nedavnega umetna tekstilna vlakna niso imela zadostne trdnosti, da jih bi lahko proizvajali in predli s premeri manj kot mikrometer, a zdaj je tehnologija napredovala in že znajo presti vlakna s premeri manj kot 100 nanometrov, na primer iz ogljikovih nanocev.

Oblika nanodelca tudi določa njegov aerodinamični premer, kar je pomembno za razumevanje uhajanja nanodelcev v ozračje in tudi za potovanje delcev po zraku ter telesnih tekočinah. Majhni in približno okrogli delci so podvrženi hitremu gibanju v plinu ali tekočini. Lahko prehajajo skozi luknjice filtrov in trkajo med teboj ter z molekulami medija, v katerem se gibljejo. Nitkasti delci imajo običajno večjo maso, zato so bolj podvrženi sedimentaciji, lažje jih je prestreči s filtri, hkrati pa se lažje srečajo med seboj in se pri trčenju združijo. Njihova togost ali gibkost vplivata na to, ali se bodo nitke med seboj združile v snope, ki se lahko spet razpršijo, ali pa v kroglaste skupke, v katerih se nitke ukrivijo in se težko spet osvobodijo. Na te procese seveda močno vplivata tudi kemijska sestava delcev in električna nabitost oziroma polarnost delcev.

Tanki lističi materiala, ki prav tako spadajo v družino nanodelcev, če so tanjši od sto nanometrov, se običajno gubajo ali zvijajo pod vplivom trkov okoliških molekul. Tudi v idealno brezračnem prostoru so dvodimenzionalne snovi energijsko nestabilne, zato pride do neenakomerne razporeditve naboja, kar poveča sposobnost vezave tankih lističev na podlago, tudi na sluzi in druge telesne tekočine. Ko se lističi enkrat prilepijo na podlago, jih je zelo težko odstraniti. To

sposobnost so s pridom izkoriščali v preteklosti za pozlate, v zadnjem času pa pri novi generaciji maziv, kjer plasti volframevega disulfida (WS_2) ali molibdenovega disulfida (MoS_2) tvorijo na površini orodij ali gibljivih komponent t. i. tribofil, ki ni nič drugega kot luske omenjenih materialov, ki med procesom trenja prekrijejo površino in hkrati kovino zaščitijo pred korozijo. Podoben, čeprav dekorativen efekt, ima sljuda, ki se lahko uporablja kot dodatek v nekaterih kremah za zobe, ali tanki lističi bizmuta v ličilih. Različne debeline lističev in njihovih nanosov povzročajo optične efekte interference, ko se posamezne barve v vpadni in odbiti svetlobi med seboj okrepijo.

Nanodelci, ki so približno kroglasti, se v alveolnih območjih pljuč lažje izognejo celicam makrofagov, zato ne povzročajo toliko vnetnih procesov kot nitkasti delci. So pa po velikosti bližji receptorjem celične membrane, zato pljučna celica takega delca ne spozna kot sovražni tujek, in ga s procesom endocitoze spusti vase in posledično tudi v krvni obtok. Nekateri nanodelci, predvsem kvantne pike, se že rutinsko uporabljajo v medicinski diagnostiki in jih spustijo direktno v krvni obtok ter izkoriščajo njihovo fluorescenco. Gre predvsem za nanodelce iz polprevodniških spojin, kot so kadmijev selenid ($CdSe$), kadmijev telurid ($CdTe$), indijev arzenit ($InAs$), galijev nitrid (GaN), ki imajo posebno ovojnico za povečanje topnosti v biološki tekočini ter reaktivne molekule, ki se vežejo na antitelesa in omogočijo vezavo na točno določeno vrsto celic. Pri tovrstni diagnostiki in ciljnem zdravljenju pa je treba usmeriti pozornost tudi na neželena mesta, kjer so tovrstne nanodelce v eksperimentih na živalih že našli, kot so jetra, limfne žleze in kostni mozeg.³

Nanodelci, ki so približno kroglasti, se v alveolnih območjih pljuč lažje izognejo celicam makrofagov, zato ne povzročajo toliko vnetnih procesov kot nitkasti delci.

³ Ballou, B., Lagerholm, C., Ernst, L. A., Bruchez, M. P., Waggoner, A. S., Noninvasive imaging of quantum dot in mice, *Bioconjugate Chem* 2004, Letnik 15, Št. 1, str. 79–86



Kemijska sestava

Kemijska sestava nanodelcev je pomembna s stališča topnosti v vodi in bioloških tekočinah. Hidrofilnost je lastnost materiala, da se nanj veže voda, in je ravno nasprotna vodoodbojnosti (hidrofobnosti). Ko delček materiala postane res majhen, je oba pojma treba na novo definirati, podobno kot mnoge druge fizikalne količine. Omočitveni kot in s tem stopnja hidrofilnosti sta močno odvisna od ukrivljenosti površine nanodelca, torej od njegove velikosti. Majhni okrogli nanodelci lahko celo ustvarijo t. i. lotos efekt, ko voda sploh ne omoči več delca in preprosto ostane kot povsem okrogla kapljica na podlagi, prekrite s takimi nanodelci. Če to podlago nagnemo, se bodo kapljice preprosto odkotalile, kar ustvarja osnovo za samočistilne prevleke na oknih, tekstilu ipd. Taki delci praviloma v vodi in biološki tekočini niso topni, torej jih telo težko izloči z razgradnjo, če zaidejo vanj. Kovinski nanodelci so običajno topni in se počasi raztapljajo v ione, ti pa lahko povzročajo za organizem nezaželene kemijske reakcije. Kovinski oksidi so kemijsko stabilnejši, a tisti, ki vsebujejo prehodne kovine, še vedno lahko povzročajo kemijske reakcije zaradi večjega števila možnih oksidacijskih stanj kovinskega iona.

Posebne lastnosti nanodelcev

Povečana kemijska aktivnost

V čem se torej nanodelci razlikujejo od večjih delcev z velikostmi nad 100 oziroma 200 nanometrov, da je treba biti tako previden z njimi? Manjši kot je delec, večja je njegova površina glede na njegov volumen. Delec zlata, ki v premeru meri 8 nanometrov, ima 7 odstotkov vseh atomov na površini. Ti atomi nimajo vseh sosedov, zato so kemijsko aktivni. Delec, ki ga zmanjšamo na velikost enega nanometra, pa ima kar 58 odstotkov vseh atomov na površini, kemijska aktivnost postane zelo velika, kar je pozitivno za določene kemijske reakcije in lahko negativno, če so te kemijske reakcije nezaželeni. Koordinacija atomov s sosednjimi atomi je motena za toliko atomov, da to že povzroči spremembe tudi v energijski strukturi elektronov in posledično spremenjene optične in električne lastnosti. Nastopijo t. i. kvantni pojavi, ki so privlačni, ker z njimi lahko izboljšamo lastnosti materialov.

Povečana kemijska aktivnost majhnih delcev prispeva k njihovem medsebojnemu združevanju v večje skupke, aglomerate. Kot taki hitro preveč zrastejo, specifične kemijske in fizikalne lastnosti, ki jih odlikujejo pri uporabi kot nanomaterial, se pri tem izgubijo. Zato skušajo proizvajalci površino nanodelcev namensko oksidirati ali nanesti nanjo tanko prevleko iz druge spojine ter tako preprečiti medsebojno združevanje nanodelcev. Prav zaradi te preprečene aglomeracije se namenski nanodelci razlikujejo od nena-

Delec, ki ga zmanjšamo na velikost enega nanometra, ima kar 58 odstotkov vseh atomov na površini.

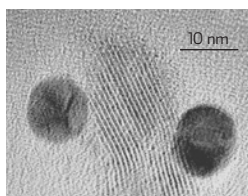
Celo zlato, ki je v naši miselnosti simbol obstojnosti, postane močno reaktivno, ko so delci veliki le nekaj nanometrov, ter ga lahko uporabljamo kot katalizator.

menskih, ki nastajajo pri reakcijah kot nezaželen produkt, na primer pri izgorevanju dizelskih goriv, pri kajenju, brušenju, mletju, spajkanju itd. Niso pa ti nenamenski nanodelci nič bolj varni, če ohranijo svojo velikost bodisi zaradi spontane pasivizacije z oksidacijo ali zaradi nepravilnih oblik, ki preprečujejo, da bi se posamezni delci res trdno sprijeli skupaj. Celo zlato, ki je v naši miselnosti simbol obstojnosti, postane močno reaktivno, ko so delci veliki le nekaj nanometrov, ter ga lahko uporabljamo kot katalizator.

Združevanje nanodelcev in prah

Nanodelci se zaradi povečane kemijske aktivnosti med seboj radi združujejo v gruče, a za združitev se morajo najprej srečati. V tekočinah in plinih so zaradi termične energije podvrženi močnemu Brownovemu gibanju. Temperatura plina, zraka na primer določa, kako hitro se bo neki delec premikal. Hitrost je seveda odvisna od mase delca. Deset nanometrov velik delec ogljika ima pri sobni temperaturi hitrost kar 11 metrov na sekundo. A ker v prostoru ni sam, saj ga obkrožajo drugi delci in molekule iz plina, se bo vanje zaletaval in zato stalno spreminjal smer potovanja. Tak način gibanja delcev zaradi termične energije se imenuje Brownovo gibanje. Kljub trkom v določenem času delec doseže vsa mesta v prostoru, če spotoma ne naleti na primeren objekt, s katerim se sprime, ali ga ne ujame stena prostora.

Iz vsakdanjega življenja smo vajeni, da nekateri objekti v našem delovnem ali domačem okolju bolj privlačijo nase t. i. prah kot drugi. Prah je sestavljen iz različnih delcev, tako po kemijski sestavi kot po velikosti in obliki. Zaslon računalnika ali televizorja je pravi magnet za delce, prav

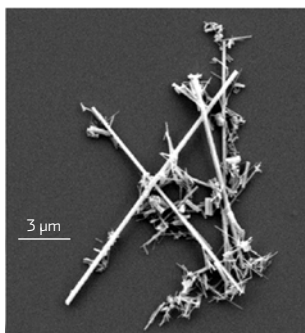
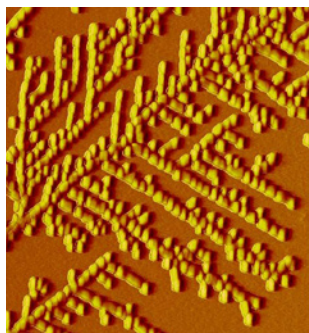


Slika 3: Dva nanodelca zlata, ki se kemijsko vezeta na Mo-S-I (molibden-žveplo-jod) nanožičko. Slika je posneta s presevnim elektronskim mikroskopom (avtorica: Maja Remškar, IJS).

tako zavese, preproge, hrapave stene. V primeru ekrana je v igri električna sila, ki prek električnega polja ujame delce z nasprotnim nabojem, kot ga ima ekran. Zavese in drugi kosmati objekti delce ujamejo mehansko, saj se v drobnih luknjicah tolikokrat odbijejo, da je velika verjetnost, da ne najdejo poti nazaj v prostor. Lovilci prahu v obliki kosmatih omel izkoriščajo oba pojava: sintetična vlakna so električno nabita, hkrati pa je med drobnimi vlakni veliko prostora, kamor se lahko delci mehansko ujamejo.

Delci so zelo živahni tudi v tekočinah. Tudi tam njihovo hitrost določa temperatura, smer pa v veliki meri tok tekočine, dokler so delci dovolj veliki. Čim manjši je delec, manj uboga tokovnice tekočine, saj ima preveliko termično energijo, ki ga sili v gibanje. Ker je tekočina zelo dovzetna za difuzijo vzdolž drobnih kanalčkov, ki ji pravimo kapilarni dvig,

Delci so zelo živahni tudi v tekočinah.



Slika 4: Združevanje nanodelcev, t. i. aglomeracija, je velika ovira pri primerjavah izsledkov toksičnosti nanodelcev, saj se delcem, združenim v večje gruče, ustrezno spremeni kemijska aktivnost. Nanodelci titanovega dioksida (TiO_2), veliki v povprečju 80 nm, so se sami združili v razvejane verige na podlagi sljude med odparevanjem etanola, v katerem so bili razmešani (leva slika). Samozdruževanje nanodelcev tvori manj pravilno oblikovane skupke, če so delci različnih oblik in velikosti. Nanožičke volframovega oksida ($\text{WO}_3\text{-x}$) so se združile med izparevanjem topila na grafitni podlagi (desna slika). (avtorica: Maja Remškar, IJS)

se skupaj z njo v tesne kanale spravijo tudi nanodelci. To ima velik pomen pri testiranju zaščitnih polimernih rokavic. Polimeri so dolge molekule na osnovi ogljikovodikov, ki so med seboj zamrežene, a v celoti ne izpolnijo vsega prostora z atomi. Prazen prostor in tudi manjše, očem nevidne pore v rokavicah so možne vstopne poti nanodelcev, še posebej, ko se roke navlažijo, pot potegne v drobne kapilare, z njim pa tudi delce.

Zaradi
majhnosti
nanodelci
zlahka letijo po
zraku.

Zaradi majhnosti nanodelci torej zlahka letijo po zraku, kot takrat, ko v sobotnem dopoldnevu opazujemo ples prašnih delcev v stanovanju, osvetljenem s soncem, le da so nanodelci premajhni, da bi jih videli, so pa zato še hitrejši in ne ubogajo sesalnika, dosežejo vse kote prostora in seveda tudi naša pljuča. Prodirajo lahko tudi skozi kožo, še posebej, če jih vanjo vtiramo in jim s tem damo potrebno kinetično energijo za penetracijo ali pa bosimo stopamo po njih. Ugodne vnosne poti so tudi poškodbe na koži.

Vstopne poti nanodelcev v organizem in njihovo potovanje po njem

Vstop nanodelcev v živi organizem

V človeško telo lahko delci pridejo skozi kožo, prebavila in predvsem dihala. Na vse tri načine lahko pridejo v krvni obtok, ki jih raznese po vsem telesu. Natiranje kože s preparati, ki vsebujejo nanodelce, ali pa vidne in nevidne poškodbe kože pospešujejo prodiranje delcev v plasti pod povrhnjico, prav tako tudi hoja po prašnih ali z delci kontaminiranih tleh. Športne aktivnosti v ozračju z velikim številom delcev (prašne poti, izpuhi avtomobilov, mestni smog, zaprti in slabo zračeni prostori) bistveno bolj obremenijo pljuča, ki zaradi pospešenega dihanja filtrirajo večje količine zraka.

Vdihani nanodelci se lahko odložijo na treh delih v človeških dihalih. Načelno večji kot so delci, bolj zgodaj na dihalni poti se odložijo, veliko tistih, ki pa pridejo v pljuča,

V človeško telo lahko delci pridejo skozi kožo, prebavila in predvsem dihala. Na vse tri načine lahko pridejo v krvni obtok, ki jih raznese po vsem telesu.

Študije ugotavljajo, da vsi zelo majhni delci niso nevarni človeku, če le ne pridejo v organizem v prevelikem številu. Z evolucijo je človeško telo razvilo obrambne mehanizme pred raznimi boleznimi pa tudi pred virusi, bakterijami in majhnimi delci.

Organi, ki so najbolj prizadeti zaradi vdora nanodelcev, so jetra, vranica, ledvica in bezgavke, v splošnem pa so delci lahko vzrok vseh bolezni, povezanih s krvožiljem.

se odstrani z izdihom, a še zdaleč ne vsi. Vse več je tudi izsledkov, da lahko nanodelci iz krvnega obtoka ali po živčnih poteh zaidejo tudi v možgane.

Organi, ki so najbolj prizadeti zaradi vdora nanodelcev, so jetra, vranica, ledvica in bezgavke, v splošnem pa so delci lahko vzrok vseh bolezni, povezanih s krvožiljem.

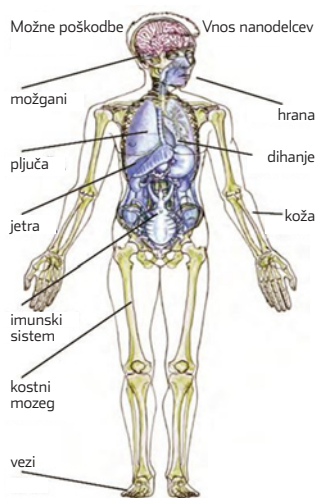
Potovanje nanodelcev v organizmu

Majhne hidrofobne molekule lahko potujejo po krvnem obtoku in tako dosežejo vsa tkiva organizma. Za večje molekule in delce pa je veliko ovir, ki selektivno vplivajo na njihovo širjenje v organizmu ter tudi na izločanje iz krvnega obtoka. Organizmi so razvili zapletene zaščitne procese proti vdoru mikroorganizmov, kot so spore glivic, bakterije in virusi, ki so tipično veliki od 50 nanometrov do nekaj mikronov. Prvi ukrep je prekrivanje delcev, ki so zašli v krvni obtok, s proteini iz krvnega seruma. V splošnem imajo nanodelci zaradi specifične oblike hidrofobno površino, na katero se krvni proteini zelo trdno vežejo. Med vezanimi proteini so tudi protitelesa, ki jih prepoznajo celice za odstranjevanje tujkov, na primer makrofagi ali druge celice čistilke. Te celice so v različnih oblikah v vseh tkivih telesa ter tako akumulirajo delce. Največ nanodelcev so našli v vranici, jetrih in v bezgavkah. Vranica čisti iz krvi večje (nad 250 nanometrov), jetra pa manjše delce. Jetra so biološki filter, v katerem se kri pretaka preko drobnih sinusoidnih žil, v katerih

tičijo makrofagi, imenovani Kupfferjeve celice, v osrednjo veno. Ti makrofagi ujamejo vsak delec, ki ga kri nosi s seboj. Celice povrhnjice, ki obdajajo sinusoidne žile, imajo majhne odprtine, v premeru od 100 do 150 nanometrov, ki vodijo v celično tkivo, kjer se delci akumulirajo s procesom endocitoze. Pri vsakem utripu srca se kar 25 odstotkov krvi prefiltrira skozi jetra, ki tako predstavljajo zelo učinkovit krvni filter. Znano je, da so jetra zelo učinkovita pri nevtralizaciji nezaželenih molekul, a očitno so učinkovita tudi pri filtriranju nanodelcev, vendar so tako tudi izpostavljena njihovim toksičnim učinkom.

Prodiranje nanodelcev v možgane skozi celično membrano iz krvnega obtoka je gotovo eden bolj strašljivih scenarijev. Povečane koncentracije degenerativnih nevroloških bolezni v okoljih, obremenjenih z visokimi koncentracijam ultrafinih prahov, kažejo na možnost vpliva teh delcev v ozračju na razvoj nekaterih bolezni. Za TiO_2 z velikostjo 30 nanometrov so ameriški znanstveniki iz Agencije za okolje že dokazali, da so celice mikroglije, ki ščitijo nevrone v možganih, zaradi prisotnosti nanodelcev začele sproščati radikale, ki so sestavni del t. i. oksidativnega stresa, prikritega povzročitelja Parkinsonove in Alzheimerjeve bolezni⁴. Relativno zapoznel efekt, saj so se prvi učinki pokazali šele

4 Long, T. C. et al., Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity, *Envir. Sci. Technol* 2006, Letnik 40, Št. 14, str. 4346–4352



Slika 5: Vstopne poti nanodelcev v človeško telo in možne poškodbe (avtor: G. Hunt, University of Surrey, Velika Britanija)

Povečane koncentracije degenerativnih nevroloških bolezni v okoljih, obremenjenih z visokimi koncentracijam ultrafinih prahov, kažejo na možnost vpliva teh delcev v ozračju na razvoj nekaterih bolezni.

Nanomedicina
polaga
velike upe v
nanodelce
kot nosilce
zdravilnih
učinkovin v
možgane,
označevalce
bolezenskih
stanj,
kontrastna
sredstva.

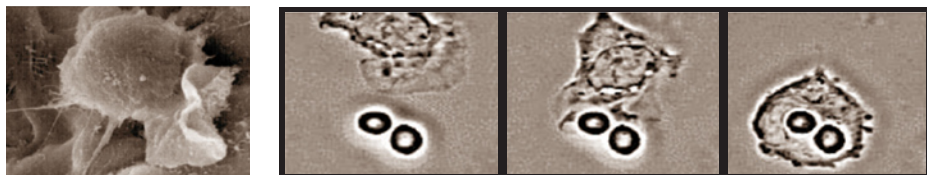
po več kot eni uri po nanosu delcev, zastavlja nova vprašanja pa tudi dvomi o posameznih objavah zaradi bodisi prevelike koncentracije ali pa zaradi neznanega združevanja delcev med raziskavo samo ustvarjajo ozračje čakanja pred nevihto. Poznavanje vpliva delcev na možgane bo pretreslo naš način življenja, od določanja pogojev za varno delo, ocenjevanja izpustov industrijskih obratov do spreminjanja povsem običajnih domačih navad, kot so kurjenje ognja, prižiganje sveč, čiščenje, način kuhanja, pranja, prevoza in lokacije gradnje domov. Po drugi strani pa nanomedicina polaga velike upe v nanodelce kot nosilce zdravilnih učinkovin v možgane, označevalce bolezenskih stanj, kontrastna sredstva pa tudi kot medicinski inštrument namesto skalpela.

Nanodelci v pljučih

Najlažje pridejo nanodelci v organizem z dihanjem. Medtem ko se večji delci ustavijo že v nosu, žrelu in bronhijih, najmanjši dosežejo območje malih sapnic in pljučnih mešičkov. Mobilnost nanodelcev je odvisna tudi od njihove oblike in stopnje aglomeracije. Veliki delci z velikostjo več kot 100 nanometrov se ustavijo v zgornjih dihalih, medtem ko delci, manjši od 50 nanometrov, dosežejo območje malih sapnic in pljučnih mešičkov, od koder lahko neposredno pridejo v krvni obtok, ki jih potem raznese po vsem telesu.

V globokih delih pljuč so celice čistilke (alveolarni makrofagi) z nalogo odstranjevanja tujkov iz pljuč. Epitelijske celice začnejo izločati kemikalijo, ki povzroči, da makrofagi pridejo na mesto, kjer so v pljučih delci. Mehanizem čiščenja poteka tako, da celice sprožijo rast dolgih organskih izrastkov in potegnejo delce vase ter jih tako nekako imobilizirajo. Pri tem pride pri velikih količinah nanodelcev do tako intenzivne rasti celičnih izrastkov in povečanega števila makrofagov, da se pojavi zasluzenje pljuč. Če makrofagi ne uspejo povsem izolirati nanodelca zaradi njegove specifične oblike, na primer pri nitkastih nanodelcih, pride do puščanja

Najlažje pridejo nanodelci v organizem z dihanjem.



Slika 6: Vrstičnoelektronmikroskopska slika površine celice makrofaga s premerom 20 mm in jasno vidnimi podolgovatimi izrastki (leva slika); proces ujetja dveh delcev in njuna imobilizacija znotraj celice makrofaga (desna slika) (avtor: Jonathan Grigg, University of Leicester, Velika Britanija)

Prevelike koncentracije nanodelcev znotraj celice makrofaga pa izzovejo tudi njeno smrt.

celične tekočine v pljučno tkivo in do trajnega draženja, ki zaradi možnih mutacijskih sprememb lahko vodi tudi do rakavih obolenj. Prevelike koncentracije nanodelcev znotraj celice makrofaga pa izzovejo tudi njeno smrt.

Nanotehnologija v prehrani

Pridelava hrane je za človeštvo gotovo najpomembnejša dejavnost, zato je nanotehnologija toliko pomembnejša tako zaradi pozitivnih obetov za lažjo pridelavo bolj kvalitetne hrane kot tudi zaradi zagotavljanja varne uporabe nanomaterialov v prehranski verigi.

Nano hrana je beseda, s katero označujemo hrano, ki je bila pridelana, predelana ali pakirana s pomočjo nanotehnologije ali v katero so primešani nanomateriali. Taki nanomateriali so na primer železo, cink ali nanokapsule, ki vsebujejo koencim Q10 ali omega 3, nanomateriali pa se že veliko uporabljajo za zaščito rastlin v pesticidih in herbicidih.

Nano hrana ni več stvar znanstvene fantastike, ampak je že na prodajnih policah, ne da bi bilo na izdelkih sploh označeno, da vsebujejo nanomaterialne, zato je praktično nemogoče oceniti, koliko takih izdelkov je že na tržišču. Po nekaterih ocenah je bilo leta 2007 na tržišču od 150 do 600 vrst nano hrane in od 400 do 500 embalaž za hrano⁵.

Nekaj primerov uporabe nanotehnologije v prehrani:

- a) nanosrebro uporabljajo zaradi njegove antibakterijske aktivnosti, na primer v embalaži za hrano, v hladilnikih, lončkih za otroško hrano in čaj, kuhinjski posodi;
- b) nanodelci silicijevega oksida so dodani polimernim kompozitom, da povečajo njihovo gostoto in preprečijo prepustnost plastike za kisik ter tako podaljšajo obstojnost hrane;

Nano hrana je beseda, s katero označujemo hrano, ki je bila pridelana, predelana ali pakirana s pomočjo nanotehnologije ali v katero so primešani nanomateriali.



Slika 7: Proizvajalci niso obvezani, da označijo izdelke, ki vsebujejo nanomaterialne ali so bili obdelani s postopki nanotehnologije.

⁵ Daniells, S., Thing big, think nano, Breaking News on Food & Beverage Development – Europe, 19. Dec. 2007, <http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?n=82109>

Nanotehnologi so razvili užitne nanoprevleke z debelino komaj 5 nm, ki so povsem prosojne za človeško oko.

V prehrani se znajde veliko delcev kot posledica obrabe orodij pri predelavi hrane in tudi zaradi onesnaženega okolja med predelavo.

- c) nanokroglice škroba z velikostjo od 50 do 150 nanometrov so dodane lepilu za embalažo, saj s svojo kar 400-krat večjo površino od običajnega škroba za pripravo zahtevajo manj vode in ustrezno krajši čas za sušenje;
- č) nanodelci železa so zaradi povečane reaktivnosti in biološke koristnosti dodani visokoenergijskim pijačam;
- d) aluminijevi silikati se uporabljajo za preprečitev zlepljanja v procesu predelave hrane v prašni obliki.

Vsi poznamo voskanje jabolk, da ne izgubijo vlage in tako dalj časa ohranijo sočnost in obliko. Nanotehnologi so razvili užitne nanoprevleke z debelino komaj 5 nm, ki so povsem prosojne za človeško oko. Te prevleke se lahko nanašajo na meso, sire, sadje in zelenjavo, da se prepreči izguba vlage in zmanjša vpliv ozračja. Te prevleke so tudi nosilke barv, okusa, vsebujejo antioksidante, encime in podaljšajo življenjsko dobo izdelka tudi potem, ko je bila vidna embalaža odprta⁶. Znanе so tudi antibakterijske nanoprevleke, ki jih je možno nanesti direktno na pekarske izdelke in so trenutno v fazi testiranja pri proizvajalcih⁷.

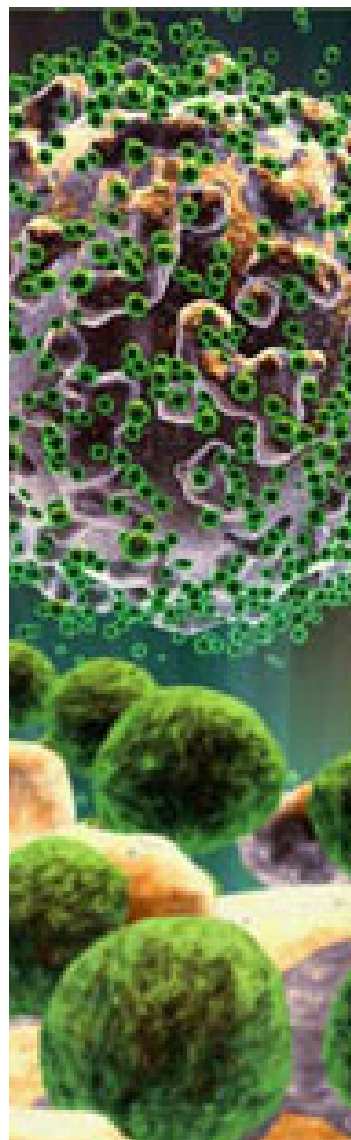
Poleg načrtno dodanih nanodelcev pa se v prehrani znajde veliko delcev kot posledica obrabe orodij pri predelavi hrane in tudi zaradi onesnaženega okolja med predelavo. Mletje, rezanje, stiskanje, uporaba posod, iz katerih se izločajo drobni delci materiala, sušenje v dimu in pri visoki temperaturi so le nekateri postopki, pri katerih pride do vstopa nanodelcev v živilo. Povsem vsakdanje brušenje noža, preden začnemo rezati salamo, proizvede

⁶ Renton, A., Welcome to the world of nanofoods, The Observer, 2008, <http://observer.guardian.co.uk/foodmonthly/futureoffood/story/0,,1971266,00.html>

⁷ ElAmin, A., Nano scale coating process developed for baking sector, Breaking News on Food Processing & Packaging, 28. Feb. 2007, <http://www.foodproductiondaily.com/news/ng.asp?id=74584> (2007)

veliko količino nanodelcev v ozračju ter kontaminira nož in salamo. Rezanje s škarjami, sekljanje in mletje, strganje itd.; povsod, kjer pride do mehanske obrabe orodja, se sproščajo drobni delci kovine ali drugega materiala, iz katerega je orodje narejeno. Tudi vsi premikajoči se deli gospodinjskih strojčkov, sesalnikov, sušilnikov za lase itd. prispevajo svoj delež k onesnaženosti ozračja in posredno tudi hrane.

Nekatere nanodelce tako tudi jemo, a ti dokaj hitro pridejo v stik s slino in želodčno sluznico ter jih telo praviloma lažje izloči kot tiste, ki se z vdihavanjem nabirajo v pljučih in niso biološko razgradljivi. Vedno pa obstaja možnost, da ti zaužiti delci pridejo v krvni obtok in jih potem raznese po vsem telesu. Nabirajo se predvsem v bezgavkah.



Priporočila

V vsakdanjem življenju

Če se želimo izogniti nanodelcem ogljika, ne prižigajmo sveč v stanovanju, lokalih ali lepotnih salonih, izogibajmo se odprtih kurišč in prvomajskih kresovanj ter ognjemetom in drugim pirotehničnim eksplozijam.

Nanodelci so vedno bili del naše vsakdanjosti, le da se jih šele zdaj začnemo zavedati in obvladovati. Posameznik se jim lahko izogne le do določene mere. V našem življenju je veliko tradicionalnih navad, pri katerih pride do sproščanja velikih količin nanodelcev, ki se jih do sedaj sploh nismo zavedali. Če se želimo izogniti nanodelcem ogljika, ne prižigajmo sveč v stanovanju, lokalih ali lepotnih salonih, izogibajmo se odprtih kurišč in prvomajskih kresovanj ter ognjemetom in drugim pirotehničnim eksplozijam. Če se hočemo izogniti drugim nanodelcem, ki so v našem okolju zaradi proizvodnih procesov, se je treba primerno zaščititi pri suhem brušenju kamna, rezanju betona, spajkanju, brušenju v industrijski proizvodnji. Do določene mere so sporne tudi tekstilne dejavnosti, kjer je veliko mikro- in nanovlaken. Prodor novih izdelkov, ki vsebujejo nanodelce tako v končnih izdelkih kot v obliki polsurovin, moramo sprejeti kot dejstvo, a kot uporabniki in potrošniki imamo pravico vedeti, ali neki izdelek vsebuje nanodelce in kako z njimi ravnati, da bomo zaščitili svoje zdravje in okolje. Zato pazljivo preberimo navodila za uporabo, sprašujmo trgovce in proizvajalce in se naučimo živeti skupaj z nanodelci na čim bolj zdrav način. Če v navodilih za uporabo piše, da je treba razpršilo za čevlje na osnovi nanodelcev uporabljati v odprtih in dobro prevetrenih prostorih, se je tega treba strogo držati, saj lahko drugače impregniramo tudi svoja pljuča. Vožnja s kolesom in druge športne aktivnosti v času prometnih konic v mestih niso zdrave, saj pri povečani telesni aktivnosti prefiltriramo do 20-krat večje količine zraka in tako vdihnemo ustrezno večje količine nanodelcev. Vožnja tik za vozilom na dizelski pogon

ogroža zdravje, še posebej, ker imajo avtomobili dovod svežega zraka spredaj, kar pomeni, da pobirajo natanko izpuh avtomobila, ki pelje pred njim. Peljati za tovornjakom ali avtobusom je energijsko smiselno zaradi zavetrja, saj s tem porabimo manj lastnega goriva, je pa zelo problematično, kar se tiče vdihavanja nanodelcev, ki jih dizelski avtomobili izpuščajo v ozračje. Delali so zanimive raziskave; primerjali so kolesarja, ki je peljal po prometno precej obremenjeni cesti, in potnika, ki se je peljal po isti cesti v avtomobilu za vozilom na dizelski pogon. Potnik v avtu je vdihaval zrak, ki je bil bolj obremenjen z nanodelci, kot ga je vdihaval kolesar na prostem.

Uvedba centralnih kurišč kot načina ogrevanja je s stališča izpostavljanja nanodelcem gotovo zelo pozitivna. V zasebni hiši ali stanovanjskem bloku imamo eno kurišče za več sob oziroma več stanovanj. To kurišče je tudi umaknjeno iz bivalnih prostorov. Vse bolj pa spet postajajo popularni odprti kamini. Zavedati se moramo, da je bilo že ugotovljeno, med drugim iz higienskih razlogov, da je bolje, če je kamin zaprt s steklom. To je ugodno tudi s stališča emisije nanodelcev v prostor. Nekaj podobnega je pri gorenju navadnih sveč. Prižiganje sveč je v zadnjem času postalo zelo moderno, ljudje jih uporabljajo za različne meditativne namene in za umirjanje zvečer v družinskem okolju. Pri gorenju navadne sveče pride do emisije nanodelcev z velikostjo 20 do 30 nanometrov. Ko vsi še nismo imeli elektrike, smo uporabljali petrolejke. Petrolejka prav tako temelji na izgorevanju ogljikovodikov, vendar je bila zastekljena z bučko. Petrolejko je bilo treba velikokrat čistiti, ker se je na bučki nabrala tanka plast ogljika. Ko uporabljamo svečo, tiste plasti ogljika ne vidimo, ker nimamo ničesar, na kar bi se lovil, in se ogljikovi nanodelci prosto širijo po prostoru.

Voznja tik za vozilom na dizelski pogon ogroža zdravje, še posebej, ker imajo avtomobili dovod svežega zraka spredaj, kar pomeni, da pobirajo natanko izpuh avtomobila, ki pelje pred njim.

Pri gorenju navadne sveče pride do emisije nanodelcev z velikostjo 20 do 30 nanometrov.

S sesalnikom dodatno pospešujemo dvig nanodelcev v ozračje, povečujemo delež nanodelcev v primerjavi z večjimi delci. Boljše je čiščenje z mokro krpo.

Pri kajenju je v vsakem kubičnem centimetru izdihanega zraka, pomešanega s tobačnim dimom, toliko nanodelcev, da presegajo zmogljivost instrumenta, ki je sto milijonov nanodelcev.

Vedno se moramo vprašati o pozitivnih in negativnih platih uporabe različnih stvari. Tudi pri gorenju sveč skrajne rešitve niso primerne, saj ena sama sveča predstavlja bistveno manj škode, kot če smo v istem prostoru s kadilcem ali če je bil kadilec v prostoru pred kakšnim tednom, ker nanodelci ostajajo v ozračju tudi po več tednov. Tudi uporaba sesalnikov brez dobrih filtrov v stanovanjih je lahko problematična, ker s sesalnikom dodatno pospešujemo dvig nanodelcev v ozračje, povečujemo delež nanodelcev v primerjavi z večjimi delci in celo povečujemo količino nanodelcev v stanovanju, če hladilni zrak motorja sesalnika ni filtriran. Boljše je čiščenje z mokro krpo.

Lovilci prahu, kot zavese, preproge, oblazinjeno pohištvo, in celo nepobrisan prah prispevajo k čistejšemu ozračju, a jih je treba ves čas čistiti na moker način, da ne povzročamo samo premikanja delcev prahu z enega dela prostora na drugega.

Pomemben je podatek, da je pri kajenju v vsakem kubičnem centimetru izdihanega zraka, pomešanega s tobačnim dimom, toliko nanodelcev, da presegajo zmogljivost instrumenta, ki je sto milijonov nanodelcev. Tudi tu je torej mogoče iskati vzrok za škodljivost pasivnega kajenja. Previdnost pri nenamensko proizvedenih nanodelcih torej ni odveč. Pogosto zračenje delovnih prostorov z direktnim odpiranjem oken je gotovo učinkovitejše kot običajne klimatske naprave, ki zrak filtrirajo, a jim najdrobnejši delci pobegnejo. Tako le povečujemo njihovo koncentracijo. Pri tem moramo seveda upoštevati, da parkirišče avtomobilov ni prav pod našim oknom. Meritve števila nanodelcev so že pokazale veliko povečanje ob urah, ko ljudje pridejo na delo s svojimi vozili. Odpirajmo okna v času, ko je manj prometa. To je še posebej pomembno v bolnišnicah, šolah in vrtcih,

kjer imamo še vedno navado, da zjutraj najprej pošteno prezračimo in tako spustimo zrak, onesnažen z nanodelci, v prostor, saj ljudje ravno takrat pridejo na delo s svojimi avtomobili, pripeljejo hrano in surovine s tovornjaki pa tudi avtobusni promet je v konicah intenzivnejši in večinoma na dizelski pogon.

V delovnem okolju

Vsaka zaščita v delovnem okolju, kjer lahko pride do povečane emisije nanodelcev, je boljša kot nobena. Predvsem pa je treba skrbeti, da do sproščanja nanodelcev sploh ne pride, najbolj pri namenski proizvodnji. Reaktorske posode morajo biti v direktnem tesnem spoju s posodami za transport ali pa je treba nanomaterial preložiti v posode za prevoz v posebej za to zgrajeni čisti sobi in z uporabo popolne zaščitne obleke delavca. Dovod čistega zraka za dihanje in antistatična obleka pod nadtlakom sta dve od osnovnih zahtev. Prevoz, če je le mogoče, naj poteka z nanodelci v tekočem mediju, če to ni mogoče, pa se je treba zavedati možnosti eksplozije pri prevelikih količinah nanodelcev v posodi. Ta beseda »prevelikih« nas ne sme zavesti, saj je že kilogram kovinskih nanodelcev skupaj v eni posodi močno eksploziven. Laboratoriji oziroma proizvodni prostori naj bi bili opremljeni s prhami, da se ob primeru izpusta nanodelcev opere ves prostor ter se tako delci zberejo v vodnem mediju. Odpadki, ki vsebujejo nanodelce, naj bi se obravnavali enako kot nevarni kemijski odpadki.

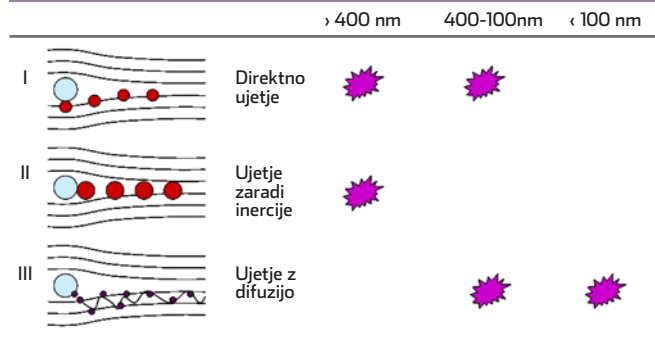
Vsaka zaščita v delovnem okolju, kjer lahko pride do povečane emisije nanodelcev, je boljša kot nobena.

Kondenzacija
pare iz
izdihanega
zraka na obrazu
je moteča,
zato je treba
zaposlene
ozaveščati o
nevarnostih,
ki so jim
izpostavljeni z
vdihavanjem
nanodelcev.

Zaščita dihal

Obrazne polmaske in četrtnaske (pokrivajo samo nos in usta) uporabljamo, kadar ne moremo povsem zaupati, da se nanodelci ne sproščajo v ozračje, ali kadar delamo z manjšimi količinami za laboratorijske namene. Kljub različnim tehničnim rešitvam se za masko po navadi ustvari podtlak pri vdihu, kar je moteče za človeka, ki masko nosi, hkrati pa omogoča vdor nanodelcev s strani. Tudi kondenzacija pare iz izdihanega zraka na obrazu je moteča, zato je treba zaposlene ozaveščati o nevarnostih, ki so jim izpostavljeni z vdihavanjem nanodelcev. Še posebej v t. i. klasičnih industrijskih panogah (kovinska industrija, gradbeništvo, tekstilna industrija) je treba izboljšati pogoje dela, kvaliteto zraka v delavnicah ter vpeljati predpise za varno delo, upoštevaje nanodelce v zraku.

Osnovni principi delovanja zračnih filtrov

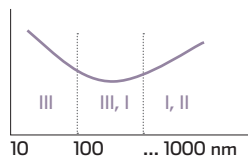


Slika 8: Različni načini ujetja nanodelca v vlaknatem filtru⁸

⁸ Vir: Luthar, W. et al., Industrial application of nanomaterials - chances and risks: technology analysis, (Future technologies, No. 54), Düsseldorf Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum, 2004

Filtriranje zraka skozi masko poteka v več stopnjah. Vlaknasti filtri, sestavljeni iz več slojev naključno zloženih vlaken, so se izkazali učinkovitejši za filtriranje nanodelcev kot elektrofiltri, ki delujejo le nekaj minut, saj se zaradi velike nabitosti nanodelcev naboj elektrofiltra nevtralizira. Čeprav so luknjice med vlakni filtra večje od nanodelcev, se nanodelci učinkovito filtrirajo zaradi kombinacije treh različnih načinov gibanja delcev skozi filter. Največji delci zaradi inercije ne morejo slediti tokovnicam zraka, ki filtrsko vlakno zaobidejo, ter tako trčijo v vlakno in se nanj ujamejo. Manjši delci sledijo tokovnicam zraka in se direktno ujamejo, ko pridejo v kontakt z vlaknom filtra. Tisti delci, katerih velikost je med 400 in 100 nanometrov, se ujamejo direktno in pa tudi zaradi Brownovega gibanja v odprtinah filtra (trki z molekulami zraka jih usmerjajo v različne naključne smeri, dokler v nekem trenutku ne trčijo v vlakno filtra) – ujetje z difuzijo. Najmanjši nanodelci z velikostjo manj kot 100 nanometrov pa se ujamejo samo zaradi difuzije, in to zelo učinkovito. Manjši kot je delec, večja je njegova hitrost zaradi termične energije, tudi do nekaj 10 metrov na sekundo, tako da je zaradi trkov z molekulami zraka in drugimi delci velika verjetnost, da bo delec trčil v vlakno filtra. Luknjice v filtru se po nekaj minutah uporabe zmanjšajo tudi zaradi kondenzirane vlage iz izdihanega zraka, to pa še dodatno prispeva k ujetju delcev. Meritve so pokazale, da najlažje pridejo skozi filter delci z velikostjo okrog 300 nanometrov, ki so preveliki za učinkovito filtriranje z difuzijo (premajhna hitrost) in premajhni za ujetje z inercijo. Zato tej velikosti rečemo okno filtra. Kvaliteta filtrov se podaja z odstotkom delcev z velikostjo 300 nanometrov, ki jih filter prepusti. Za manjše in večje delce je tak filter še učinkovitejši.

Meritve so pokazale, da najlažje pridejo skozi filter delci z velikostjo okrog 300 nanometrov, ki so preveliki za učinkovito filtriranje z difuzijo (premajhna hitrost) in premajhni za ujetje z inercijo. Zato tej velikosti rečemo okno filtra.



Slika 9: Okno filtra je pri velikosti približno 300 nm.⁹

⁹ Ibid.



Slika 10: Primer četrtinske maske za varno laboratorijsko delo z nanomateriali, ob upoštevanju drugih varnostnih priporočil (avtor: Ivan Iskra, IJS).

Oznake filtrov so različne. Veliko se uporablja ime HEPA (High Efficiency Particulate Air Filter). Enakovredna je oznaka, ki jo je pripravil ameriški Nacionalni inštitut za varnost in zdravje pri delu (NIOSH - The National Institute for Occupational Safety and Health), sorodna pa oznaka EN 149, kar pomeni evropski standard 149. Oznaka P100 pomeni, da filter zadrži 99,97 odstotka nanodelcev z velikostjo več kot 300 nanometrov, medtem ko oznaka P95 pomeni 95-odstotno učinkovitost filtra za 300 nanometrov velike delce. Ponudba učinkovitih mask na tržišču narašča, tudi v Sloveniji so že zastopniki zanje.

Večina organskih materialov, kovin in tudi nekovinskih anorganskih materialov lahko tvori oblake prahu, ki v zraku ob prisotnosti energije za vžig lahko eksplodirajo.

Preprečevanje nevarnosti eksplozij

Večina organskih materialov, kovin in tudi nekovinskih anorganskih materialov lahko tvori oblake prahu, ki v zraku ob prisotnosti energije za vžig lahko eksplodirajo. Silovitost eksplozije je večja pri manjših delcih, ki imajo na razpolago večjo površino za kemijsko reakcijo. Čeprav so energije, potrebne za vžig, pri nanodelcih večje kot tiste, ki vžgejo pare, pa so pritiski, ki jih take eksplozije povzročijo, primerljivi. Za vžig oblaka nanodelcev morajo biti hkrati izpolnjeni trije pogoji: a) delci, ki so kemijsko reaktivni z določenim plinom; b) prisotnost tega plina; c) energija za vžig. V splošnem ni nujno, da je eksplozivnost večja pri manjših delcih, saj se v nekaterih primerih pri majhnih delcih ne povečuje več.¹⁰ Ko pride do samovžiga organskega materiala,

¹⁰ Aitken, R. J. et. al., Nanoparticles, An occupational hygiene review, Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive, HSE Books 2004, ISBN 0 7176 2908 2

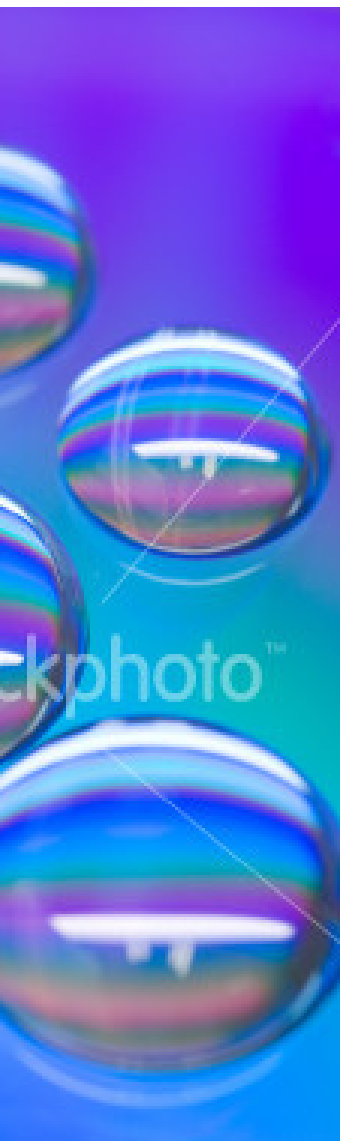
so v igri trije hkratni procesi: kondenzacija par, mešanje plinov in gorenje plinov. Majhni delci s svojo večjo površino povečajo kondenzacijo par ter tako posredno vplivajo na celoten proces samovžiga. Potrebna energija za samovžig je lahko električna iskra, do katere pride med transportom nanodelcev ali ravnanjem z njimi, saj se nanodelci zelo električno nabijejo, še posebej tisti, ki so slabi prevodniki elektrike ali spadajo med električne izolatorje. Tako oblak nanoprahu lahko hkrati predstavlja delce, ki so kemijsko aktivni z okoliško atmosfero, in nosi potrebno energijo za vžig z električno iskro. Pri tem morajo biti izpolnjeni še nekateri pogoji:

- koncentracija delcev (tipične vrednosti med 50 g/m^3 in 3 kg/m^3),
- energija za vžig (tipično med 1 in 10 mJ),
- nizka stopnja aglomeracije nanodelcev.

Materiali, ki se v mikronskih velikostih ne vžgejo sami, lahko postanejo zelo eksplozivni v nanorazsežnostih. Zaradi majhnosti so oblaki nanodelcev tudi časovno zelo obstojni, saj delci lahko ostanejo v atmosferi tudi več tednov. Trenutno je na voljo zelo malo sistematičnih eksperimentalnih podatkov¹¹, so pa poročila o nesrečah s samovžigom v proizvodnji nanodelcev, predvsem kovinskih. Pri nanoaluminiju se proces oksidacije začne pri 200 do 300 stopinj nižji temperaturi kot pri mikronskih delcih, celo pod temperaturo tališča aluminija ($660 \text{ }^\circ\text{C}$). Zato je potrebna povečana previdnost pri industrijskem skladiščenju takih nanoprahov. Pri ogljikovih nanocevkah so ugotovili podobno

Potrebna je povečana previdnost pri industrijskem skladiščenju nanoprahov.

¹¹ Bouillard, J. et. al., Safety Parameter Characterisation Techniques for Nanoparticles: Parameter Characterisation Techniques for Nanoparticles, European Strategy for Nanosafety, Feb. 2008, http://www.nanosafe.org/home/liblocal/docs/Dissemination%20report/DR2_s.pdf



nevarnost samovžiga kot pri premogih, moki ali drugih nanoprahah ogljika.

Pri raziskavah nanomaterialov

Pri raziskavah nanodelcev, njihovi sintezi ter ravnanju z njimi so priporočeni naslednji ukrepi:

- prelaganje nanodelcev v obliki suhih prahov mora potekati v digestoriju; prahu z nanodelci ne pretresamo, ampak prelagamo;
- ultrazvočne kopeli nanodelcev v tekočih medijih morajo potekati v zaprtih posodah;
- pri prelaganju nanodelcev, čiščenju reaktorske posode ali pri čiščenju morebitnega raztrosa je nujna uporaba polmaske in zaščitnih očal ali celotne maske (s P3-filtri) ter gumijastih rokavic in delovne halje;
- reaktorsko posodo ali raztros je treba čistiti z mokro krpo ali vakuumskimi sesalniki, opremljeni s HEPA-filtri;
- v prostorih, kjer delamo z nanomateriali, ni dovoljeno shranjevanje hrane in pijače;
- zagotovljena mora biti možnost prhanja in preoblačenja, da se v primeru kontaminacije nanodelci ne bi razširjali naokrog na obleki ali na koži; delovna halja mora vedno ostati v laboratoriju, razen ko gre v čiščenje;
- preden jemo, kadimo ali zapustimo prostor z nanodelci, si moramo umiti roke;
- po opravljenem delu z nanodelci je treba z mokro krpo

- pobrisati vse delovne površine ali uporabiti vakuumski sesalnik s HEPA-filtrom;
- vzorce s prahom, ki vsebuje nanodelce, je treba hraniti v zaprtih in jasno označenih posodah, odpiramo pa jih samo v digestoriju;
 - nanodelci v tekočem mediju se obravnavajo kot nenevarni s stališča, da bi prišlo do nenadzorovanega vdihavanja; to velja tudi v primeru tankih nanosov, ko tekočina izpari, delci pa se aglomerirajo in jih pri tem mehansko ne obremenjujemo;
 - zavržene vzorce z nanodelci odlagamo v skladu s kemijsko strukturo, a z jasno označbo, da gre za nanodelce.

V industrijski proizvodnji nanoprahov

Delo z nanomateriali v laboratoriju zahteva uporabo zaščitnih polmask, medtem ko naj bi bili delavci v industrijski proizvodnji nanomaterialov celovito zaščiteni z neporoznimi in električno prevodnimi delovnimi oblekami z nadtlakom, celoobraznimi maskami in virom čistega zraka za dihanje ter dvojnimi rokavicami iz ustreznega materiala. Dvojne rokavice so priporočene zaradi vlage, ki se nabere v porah polimernih rokavic in po kateri lahko pride do prehajanja nanodelcev z difuzijo v kondenziranem potu. To velja predvsem pri delu z nanoprahovi v suhi obliki. Posebno pozorni moramo biti pri čiščenju reaktorskih posod, čiščenju delovnih prostorov s sesalniki (ne sme priti do

Delo z nanomateriali v laboratoriju zahteva uporabo zaščitnih polmask. Delavci v industrijski proizvodnji nanomaterialov naj bi bili celovito zaščiteni z neporoznimi in električno prevodnimi delovnimi oblekami z nadtlakom, celoobraznimi maskami in virom čistega zraka za dihanje ter dvojnimi rokavicami iz ustreznega materiala.



Slika 11: Proizvodnja ogljikovih nanocevk, CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), Francija (vir: www.nanosafe.org)

nabiranja nanoprahov znotraj sesalnega sistema, saj je nevarnost samovžiga), pri prelaganju materiala v zbirne ali transportne posode. Operaterji v proizvodnji naj bi bili ločeni od proizvodnih prostorov s prosojno steno. Taka tovarna naj bi bila opremljena z detektorji nanodelcev na vseh ključnih pozicijah: ob reaktorju, na mestu, kjer se gibljejo zaposleni, v izpuhu klimatskih naprav iz proizvodne hale in z referenčno postajo zunaj delavnice.

Priporočila vladnim in nevladnim institucijam

Pri načrtovanju energijskih naprav ali izpuhov različnih motorjev z notranjim izgorevanjem ali kurišč moramo najprej imeti številčne podatke, šele potem se lahko ukvarjamo z regulativo. Za to potrebujemo detektorje nanodelcev in ustrezno usposobljene strokovne službe. Čeprav predstavljeni izsledki medicinskih raziskav niso bili opravljeni pri nas, to ne nazadnje ni niti tako pomembno, saj ne vidim nobene potrebe, da bi morali medicinske raziskave delati v vsaki državi posebej. Prav gotovo pa ima Slovenija določene posebnosti, ki bi jih naši raziskovalci morali raziskati, če bi bilo to delo vključeno v strategijo ciljnih raziskav ustreznih ministrstev. Predvsem so naša posebnost zaprtih kotlin, pozimi je velikokrat prisotna temperaturna inverzija. Tega v veliki večini zahodnih držav ni. Imamo kar nekaj zastarele industrijske proizvodnje, kjer se uporabljajo različna kurišča, in tudi tam bi bilo treba opraviti meritve, če se omejim samo

na emisijo ogljika. Zakonodaja bo najverjetneje vzpostavljena na evropski ravni, v Sloveniji pa potrebujemo vzpostavitev monitoringa. Potrebujemo detektorje nanodelcev, službe, ki bi tovrstne meritve izvajale, akreditacijo laboratorijev, aktivno vlogo Slovenskega inštituta za kakovost in meroslovje. Predlagam vzpostavitev inštituta za varno delo z nanomateriali, ki bi po eni strani raziskoval vpliv različnih nanomaterialov na žive organizme, po drugi strani pa svetoval podjetjem, kako z nanodelci ravnati, ter opravljal meritve tako v klasičnih industrijskih obratih kot v okolju. Moram pa poudariti, da ne zaostajamo za Evropo, saj se tudi tu stvari šele začenjajo razvijati. K temu veliko pripomorejo evropski projekti, v katerih aktivno sodelujemo kot partnerji, tako da smo ves čas seznanjeni z novostmi na področju nanotehnologije.

Vsa zakonodaja naj bi temeljila na dejanskih rezultatih raziskav. Ker je to dolgotrajen proces in če stvar primerjam z azbestom, kjer je trajalo sto let od prvih raziskav toksičnosti do prvih predpisov, bi bilo smiselno sprejeti začasne ukrepe, ki bi pozivali k ozaveščenosti in prostovoljnim zaščitnim ukrepom do sprejema zakonodaje na tem področju.

Potrebujemo detektorje nanodelcev, službe, ki bi tovrstne meritve izvajale, akreditacijo laboratorijev, aktivno vlogo Slovenskega inštituta za kakovost in meroslovje.

Zaključki

Gram nanometer velikih delcev vsebuje kar milijardkrat več delcev kot gram mikronskih delcev iste spojine, njihova aktivna površina pa se poveča vsaj tisočkrat; tega testi ne upoštevajo.

Nanotehnologija nam je dala prvo veliko darilo, saj nam je odprla oči za problematiko nanodelcev, ki so bili ves čas okrog nas kot neželen produkt klasične industrijske proizvodnje in so vplivali na zdravje in krajšali življenjsko dobo, zdaj pa prihajajo na tržišče tudi novi nanomateriali. Mnogo takih izdelkov in polsurovin v obliki prahov in koloidov je že na svetovnem trgu, tudi slovenskem, v kozmetiki, prehrani, čistilih, impregnacijskih razpršilih, samočistilnih premazih, v antibakterijskih prevlekah, v tekstilu, detergentih, sončnih kremah itd. Le redki od teh izdelkov so bili testirani z vidika toksičnosti nanodelcev, ki predstavljajo njihovo glavno učinkovino. Meja varnosti oziroma nevarnosti določene spojine se še vedno določa na podlagi tehtanja substance. Gram nanometer velikih delcev pa vsebuje kar milijardkrat več delcev kot gram mikronskih delcev iste spojine, njihova aktivna površina pa se poveča vsaj tisočkrat; tega pa ti testi ne upoštevajo.

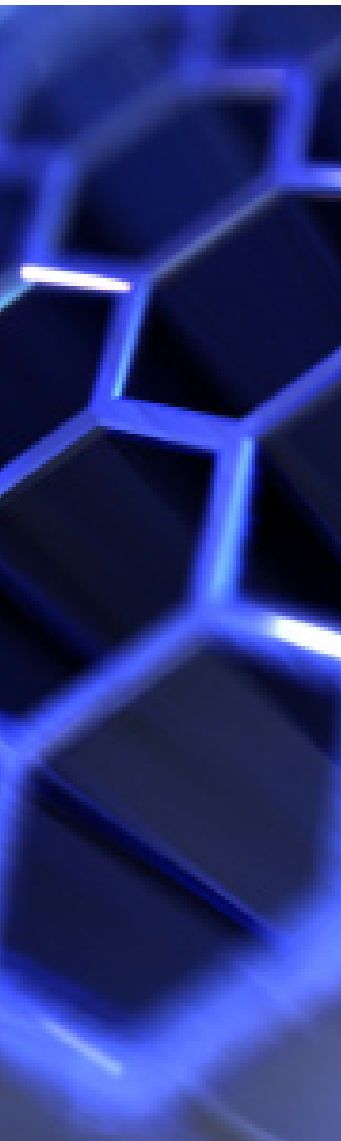
Raziskave toksičnosti nanomaterialov niso enostavne. Zaradi neobvladljive stopnje aglomeracije med testiranjem, velike odvisnosti rezultatov od funkcionalizacije površine nanodelcev, ki se med testiranjem lahko tudi spreminja, in nenadzorovanega transporta nanodelcev s telesnimi tekočinami so rezultati lahko zavajajoči, zato sta potrebna veliko število neodvisnih testiranj in medsebojna koordinacija pri interpretaciji rezultatov. Nastalo je veliko novih področij: nanotoksikologija, nanovarnost v delovnem okolju, spremljanje ekološkega onesnaženja z nanodelci in opozarjanje nanj, raziskave vpliva na življenjski krog, razvoj novih detekcijskih metod, učinkovitejši filtri in kondenzacijske metode za čiščenje zraka, nekatere panoge pa v tem trenutku lahko samo slutimo, a bodo vplivale na kvaliteto in dolgot življenja predvsem zaradi nanomedicine.

Po silovitem navdušenju nad odkritji nanotehnologije je zdaj čas za prav tako ali še silovitejše navdušenje nad možnostjo iznajdbe novih vrst detektorjev nanodelcev. Pojavilo se je novo področje znanosti in tehnike. Bolj ko bomo poznali posebne lastnosti nanodelcev, natančneje jih bomo lahko zaznali. Visoka tehnologija, zanos nad novimi odkritji in zaupanje v naše znanje tehnike so dovolj, da pride do razvoja ob ustrezni finančni politiki v Sloveniji, ki zaenkrat še ni prislughnila posameznim opozorilom glede možnih posledic onesnaženosti z inženirskimi nanodelci. Razvoj detekcijskih metod in raziskave toksičnosti nanodelcev bi morali spadati med prednostna področja znanosti in tehnologije. Zapletenost zaznavanja nanodelcev zahteva znanja z različnih področij fizike, kemije, znanosti aerosolov, mikroskopije, elektronike, vakuumске tehnike, strojništva, medicine, biologije. Le s prepletanjem vseh teh področij lahko upamo, da bomo nanodelce lahko pravočasno zaznali ter preprečili njihov nepotreben vnos v človeški organizem.

Razvoj aparatur, s katerimi je mogoče šteti nanodelce in določati njihovo velikost, morda celo kemijsko sestavo, je gotovo velik korak k poznavanju kvalitete zraka, ki smo ga prisiljeni vdihavati. Enako pomemben pa je tudi razvoj aparatur, s katerimi bi nanodelce prisilili k združenju v neškodljive skupke ali pa jih iz zraka spravili v tekoči medij. Trenutno so to še nerešeni problemi tehnike, na prvi pogled enostavni, a ko skušamo ukrotiti tako majhne delce, se šele pokaže zapletenost naloge.

Zaznavanje nanodelcev združuje znanje s področja naravoslovnih znanosti, posega pa na področja medicine, ekonomije in ekologije, posredno tudi sociologije, psihologije in geografije. Zavedanje (z dejanskimi meritvami) koncentracij nanodelcev v zraku bo v kombinaciji z meritvami

Po silovitem navdušenju nad odkritji nanotehnologije je zdaj čas za prav tako ali še silovitejše navdušenje nad možnostjo iznajdbe novih vrst detektorjev nanodelcev.



njihove toksičnosti spremenilo naša vrednostna merila o zdravem delovnem oziroma splošnem okolju, o izbiri prodajnih artiklov, ki vsebujejo nanodelce in/ali jih oddajajo med uporabo, na primer kozmetika, dodatki k hrani, nanotekstil, zaščitne prevleke, dizelski avtomobili, kot tudi odločitve o reševanju energijskih problemov z izgorevanjem biomase. Združevanje nanodelcev v manj nevarne skupke in njihova izločitev iz zraka sta pomembna tudi v proizvodnih procesih v elektronski industriji, v bolnišnicah za ugotavljanje poti prenosa okužb (virusi so nanometrskih dimenzij, prav tako okuženi delci tkiv in sluzi) in za čistilne naprave tako v termoelektarnah kot pri avtomobilskih izpuhih.

Terminološki slovarček

aerodinamični premer: premer namišljenega sferičnega delca z gostoto 1000 kg/m^3 , ki pada z enako sedimentacijsko hitrostjo kot opazovan delec z gostoto ρ in ekvivalentnim volumnom d_v

aglomeracija: združevanje, kopičenje

aglomerati: skupki

alveolsko območje pljuč: območje pljučnih mešičkov

antitelo ali protitelo: topna glikoproteinska molekula iz skupine imunoglobulinov, ki se je sposobna vezati na tujke in jim s tem preprečiti, da bi škodovali organizmu

Brownovo gibanje: fizikalni pojav, kjer se drobni delci, potopljeni v tekočino ali plin, gibljejo naključno glede na smer; hitrost gibanja jim določa termična energija

citotoksičnost: strupenost za celice

črni ogljik: ogljik, ki nastaja pri nepopolnem izgorevanju fosilnih goriv in je sestavljen iz kristalinične in amorfne oblike

degenerativne nevrološke bolezni: stanje, v katerem propadajo celice možganov in hrbtenjače

detekcija nanodelcev: zaznavanje prisotnosti nanodelcev v tekočini ali plinu

difuzija: spontano razširjanje snovi zaradi razlik v koncentraciji

digestorij: komora z odsesavanjem plinov za delo z hlapljivimi kemikalijami

endocitoza: proces, pri katerem celica skozi celično membrano vnese snov v svojo notranjost

fagocitoza: celični proces, pri katerem celice (makrofagi) požrejo tujke in jih razgradijo

hidrofobnost: lastnost nekaterih snovi, da ne marajo biti v stiku z vodo; nasprotna lastnost je hidrofilnost

inercija: vztrajanje v mirovanju ali v gibanju, dokler ne začne učinkovati neka zunanja sila

katalizator: snov, ki vpliva na hitrost kemijskih reakcij, v reakcijo pa ne vstopa in po reakciji ostane nespremenjena

kvantne pike: majhni delci polprevodniškega materiala z zanimivimi električnimi lastnostmi

makrofag: do 15 μm velika celica (levkocit), ki je v alveolarnih prostorih vedno prisotna ter ima sposobnost fagocitoze in prebave drugih delcev ali celic

protein: organska snov, narejena iz aminokislin

radikali: molekula ali atom z enim ali več prostimi elektroni

receptor: beljakovinska molekula na celični membrani ali redkeje v citoplazmi ali celičnem jedru, na katero se specifično vežejo telesu lastne snovi (hormoni, živčni prenašalci) in substance, vnesene v telo (na primer strupi, zdravila), ter posledično povzročijo biološki odgovor

sedimentacija: hitrost posedanja

termična energija: energija, ki jo določa absolutna temperatura

velikostni red: potenca števila deset; na primer dve števili se razlikujeta za dva velikostna reda, če je eno za 100-krat večje od drugega

dodatki

Obeti nanotehnologij

Realnost ali sanje

**Mikroskopija in zaznavanje
nanodelcev**

Primeri strupenosti

**Nenamensko proizvedeni
nanodelci**

**Zaključki mednarodnih
konferenc**

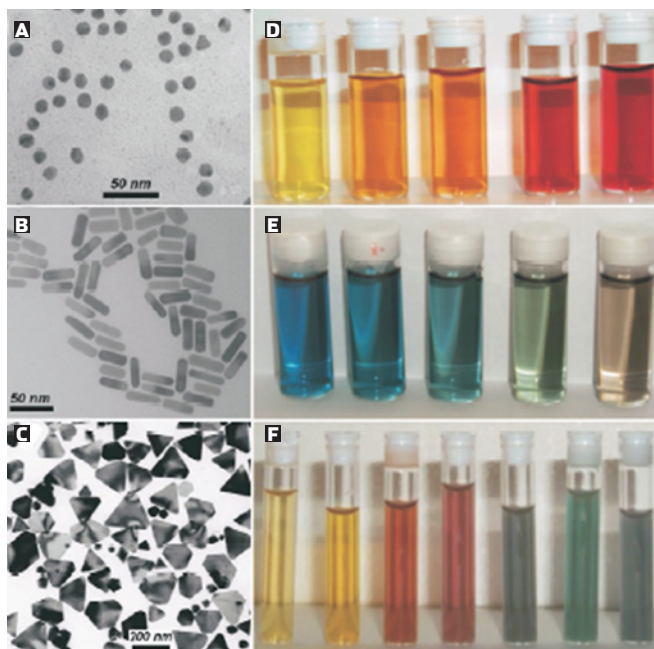
Dodatne informacije

Uporabljena literatura

Obeti nanotehnologij

Največja privlačnost nanomaterialov je v tem, da imajo drugačne fizikalne in kemijske lastnosti kot mikroskopski ali še večji delci snovi.

Največja privlačnost nanomaterialov je v tem, da imajo drugačne fizikalne in kemijske lastnosti kot mikroskopski ali še večji delci snovi. Glavni učinki, ki se skrivajo v teh



Slika 12: Različne koncentracije različno oblikovanih nanodelcev zlata. Delci sevajo intenzivne barvne odtenke zaradi plazemske resonance električnega naboja, ki ga v njih zaniha vidna svetloba. Velikosti meril na slikah a) in b) sta 50 nm ter na sliki c) 200 nm.¹²

¹² Vir: Luis, M. in Marzán, L., Nanometals: Formation and color, MaterialsToday 2004, Letnik 7, Št. 2, str. 26–31

malih razsežnostih, so velika površinska napetost, kvantni učinki, ki povzročijo drugačne električne in optične lastnosti, površinske resonance električnega naboja (plazemske resonance) in supermagnetizem v magnetnih materialih.

Glavna orodja nanotehnologije in nekatere možnosti njihove uporabe so nanopore (nosilci zdravil oziroma aktivnih snovi v reverzibilnih baterijah), nanocevke (nova generacija maziv, ojačitvena vlakna), nanodelci (samočistilni premazi, zaščitni premazi, barve), nanokristali (keramika, prikazalniki na poljsko emisijo), nanovlakna (tekstil, neprebojne tkanine), nanovrste (senzorika, sončne celice), nanoelektronika (tranzistor na tunelski efekt), nanotipala (mikroskopija, biosenzorika), nanoročice (detekcija razstreliv), nanolupine (prenos zdravilnih učinkovin), nanotrakovi (električni prevodniki), nanokompoziti (samomazalne prevleke, sončne celice, umetne mišice) itd. Razvoj novih orodij in njihove uporabe je silovit. Vedno več je tudi predvidevanj, da se bodo v prihodnosti pojavile povsem drugačne rešitve v nanoelektroniki, shranjevanju informacij, pridobivanju energije na osnovi bioloških procesov itd.

Glavna orodja nanotehnologije in nekatere možnosti njihove uporabe so nanopore, nanocevke, nanodelci, nanovlakna, nanovrste, nanoelektronika, nanotipala, nanoročice, nanolupine, nanotrakovi, nanokompoziti.

Realnost ali sanje

Nanomedicina

Nanotehnologija je kot vsako novo upanje prinesla tudi veliko sanj.

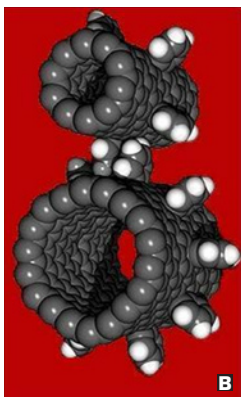
Nanotehnologija je kot vsako novo upanje prinesla tudi veliko sanj. Nekatere od teh so uresničljive, druge pa ob upoštevanju osnovnih znanj fizike in kemije precej utopične. Nanorobotki, ki bi jih preprosto vbrizgali v kri in bi sami našli obolela mesta, postavili diagnozo, pozdravili okvaro in potem še nadzorovali, da se bolezen ne bi ponovila, so sanje nanomedicine. Razvoj nanodelcev kot nosilcev zdravilnih učinkovin ali kot senzorjev sprememb v organizmu spada v uresničljivi del teh sanj. Nanodelci so zaradi izjemne majhnosti zelo uporabni v onkologiji, za zdaj zlasti pri slikanju in diagnostiki, saj povečajo kontrast na slikah tumorjev, posnetih z jedrsko magnetno resonanco ali z rentgenskim slikanjem. Za zgodnje odkrivanje raka so v razvoju senzori, ki delujejo na osnovi nanomaterialov. Gre za drobne nitke ali cevke, ki se zaradi vezave na določene molekule upognejo. Z merjenjem tega upogiba bi bilo mogoče odkriti rakave spremembe že na celični ravni. Znanstvenikom bi lahko omogočili zaznavanje sprememb na ravni molekul, celo kadar se te dogajajo v zelo majhnem odstotku celic. Teoretično bi medicinski nanoizdelek lahko zaznal beljakovine in druge snovi, ki ostanejo za rakastimi celicami, in bi bilo diagnosticiranje mogoče na najzgodnejši stopnji raka že na podlagi nekaj kapljic krvi.

Porozni ali votli nanodelci se bodo uporabljali kot nosilci zdravilnih učinkovin.

Porozni ali votli nanodelci, na primer silicijevega dioksida, se bodo uporabljali kot nosilci zdravilnih učinkovin, ki bodo dosegli v telesu obolelo mesto in na kontroliran način sproščali zdravilo. Selektivna vezava nanodelcev na določene celice se bo uporabljala za diagnostiko in tudi za zdravljenje. Primer so nanodelci zlata, ki se vežejo na rakaste

celice. Zlato se pod vplivom radiofrekvenčnega električnega polja segreje in tumorje »skuha«, okoliške celice pa ostanejo nepoškodovane. Leta 2007 so v Zdravstvenem centru Pittsburške univerze s Kanziusovo napravo, temelječo na tem principu, uspešno uničili rakaste celice na jetrih pri kuncih. Obetavni so tudi nanodelci železovega oksida, t. i. magnetne tekočine, s katerimi je mogoče doseči podobne toplotne učinke na rakave celice, a tokrat s pomočjo spreminjanja se magnetnega polja. Prednost magnetnih nanodelcev je v tem, da jih je mogoče z magnetnim poljem izločiti iz telesa ali pa s kontroliranim premikanjem poskušati usmerjati rast celic, na katere so pripeti¹³.

Prednost magnetnih nanodelcev je v tem, da jih je mogoče z magnetnim poljem izločiti iz telesa ali pa s kontroliranim premikanjem poskušati usmerjati rast celic, na katere so pripeti.



Slika 13: A – Fantastična slika nanorobotka, ki v krvno celico vbrizgava zdravilo; B – molekulski nanozobnik¹⁴

Nanoroboti, kot si jih želijo v medicini, naj bi bili sposobni odpirati in zapirati celične opne, potovati skozi

¹³ Thomas R. Pisanic et al., Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons, *Biomaterials* 2007, Letnik 28, Št. 16, str. 2572-2581

¹⁴ Vir: The NanoGallery, http://nanozine.com/Dr.R.Smallley_Nobel.htm

tkiva, vstopati v celice in viruse, razstavljati in na novo sestavljati poškodovane molekulske sestave, razlikovati zdrave celice od bolnih ali obrabljenih. Nanorobote bo na točno določena mesta usmerjal poseben nanoračunalnik in z njim bo zdravnik lahko ves čas spremljal, kaj se dogaja v telesu in kdaj bodo nanoroboti uspešno opravili svoje delo. V genskem inženiringu naj bi bilo mogoče s pomočjo nanotehnologije ne samo zaznavati DNK in prepoznavati dedne okvare z nanosenzorji, ampak jih z umetnim razkosavanjem DNK tudi odpravljati.

Nanoorodja, trenje in površinska napetost

Zmanjševanje velikosti do nanometrskih razsežnosti je izziv tudi v tehnologiji. Problem predstavljajo predvsem vsi procesi, ki so odvisni od velikosti površine. Volumen nekega delca je odvisen od njegove velikosti na tretjo potenco, medtem ko je površina določena s kvadratom velikosti. Ta relativno preprosta razlika postane velika težava pri zmanjševanju mehanskih komponent, še posebej zaradi trenja, ki je tipična količina, povezana s površino dveh snovi v stiku. Zato so nanozobniki, nanosvedri in druga nanoorodja, ki bi bila le pomanjšane kopije makroskopskih orodij, iluzija. Iluzija, ki je sicer privlačna za reklamiranje nanotehnologije, a je hkrati zavajajoča.

Naslednja ovira je velika površinska napetost nanodelcev, ki pospeši difuzijo, še posebej pri povišani



temperaturi, ter povzroči medsebojno združevanje delcev. Temperatura tališča je znatno znižana, nekateri nanodelci se obnašajo kot tekočine in se med seboj zlivajo znatno pod temperaturo tališča, ki velja za večje delce iste snovi. Čeprav bi, na primer, roke robota zmanjšali do nanometrskih velikosti, taka roka ne bi mogla spustiti ničesar, kar bi prijala. Zato tudi tovarna mikrometrskih dimenzij, ki bi delovala po klasičnih principih, ne spada med realne sanje.

Molekularni roboti delujejo na povsem drugačnem principu. Namesto mehanske sile njihovo delovanje temelji na kemijskih in fizikalnih povezavah med atomi in molekulami, na spreminjanju oblike molekul zaradi vpliva temperature oziroma kemijskega okolja in posnemanju bioloških procesov v živih bitjih. Za svoje premikanje nič več ne izrabljajo trenja, ki je v makroskopskem svetu odvisno od pravokotne sile na podlago, ampak privlak, ki izvira iz laminarnih sil, to je sil, ki so vzporedne s površino.

Čeprav bi, na primer, roke robota zmanjšali do nanometrskih velikosti, taka roka ne bi mogla spustiti ničesar, kar bi prijala.

Mikroskopija in zaznavanje nanodelcev

Nanodelci so premajhni, da bi jih videli s prostimi očmi.

Opazovanje nanodelcev

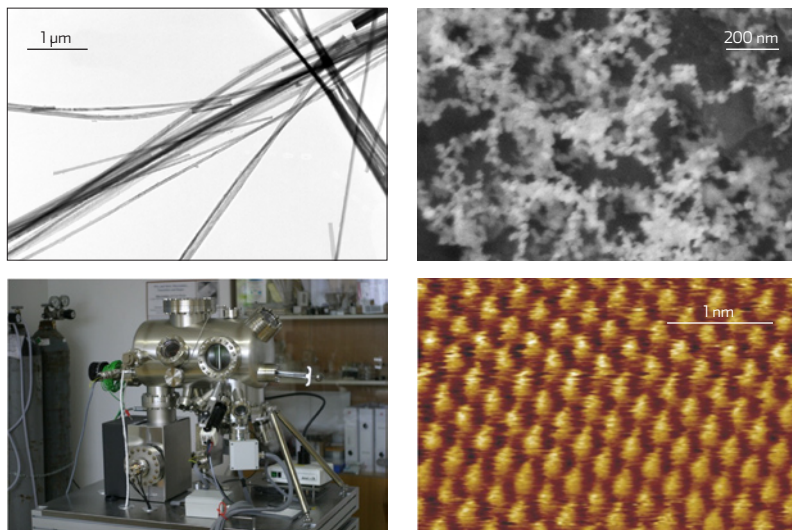
Nanodelci so premajhni, da bi jih videli s prostimi očmi. Tudi z običajnimi optičnimi mikroskopi, ki imajo povečave tja do 3000-krat, je mogoče videti samo največje nanodelce ali pa tiste v obliki vlaken, če odbijajo svetlobo.

Za opazovanje nanodelcev so torej nujni mikroskopi, ki uporabljajo kot vir prenosa slike valovanje z bistveno manjšo valovno dolžino od velikosti delcev. Tak je, na primer, presevni elektronski mikroskop, ki ima ločljivost 0,12 nanometrov in doseže povečave do 1,5 milijona. Delec z velikostjo 1 nanometer je na mikroskopski sliki velik 1,5 milimetra, kar je še vedno zelo malo, a vendarle vidno. Delce lahko razpoznamo po obliki, sipanju elektronov na ravninah atomov, če je delec kristaliničen, ali pa naredimo kemijsko analizo na način, da analiziramo rentgenske žarke, ki nastanejo pri trkih elektronov z atomi nanodelca. Rentgenska mikroskopija sama je trenutno še v razvoju in ločljivosti so premajhne za detajlno opazovanje posameznih nanodelcev, čeprav so napovedi zelo obetavne in so prve slike že posnete.

Vrstični elektronski mikroskop je najbolj razširjen tip mikroskopa v raziskovalnih in razvojnih laboratorijih. Z njim opazujemo površino vzorcev z nanometrsko ločljivostjo in

z zajemanjem rentgenskih žarkov je možna tudi določitev kemijske sestave vzorcev.

Druga možnost opazovanja nanodelcev je uporaba metod, kjer se sonda ali tipalo delcu zelo približa in izmeri vpliv tega delca na tipalo. Pri tunelskem mikroskopu izmerimo velikost električnega toka, pri mikroskopu na atomsko silo pa silo med konico in vzorcem. Oba mikroskopa omogočata tudi opazovanje atomov na površini in premikanje manjših nanodelcev ter celo kontrolirane kemijske reakcije med posameznimi atomi.



Slika 14: A – Nanožičke volframovih oksidov, posneta s presevnim elektronskim mikroskopom; B – saje, ki nastajajo pri izgorevanju sveče – posnetek z vrstičnim elektronskim mikroskopom (saje pripravil G. Planinšič); C – kombinirani tunelski mikroskop in mikroskop na atomsko silo, ki deluje v ultravisokem vakuumu; D – atomi žvepla na površini nanodelca molibdenovega disulfida (MoS_2) – gostota elektronskih stanj, posneta s tunelskim vrstičnim mikroskopom (avtor: Štefan Krek, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko).

Zaznavanje nanodelcev

Nanodelce je mogoče opazovati oziroma detektirati tudi na podlagi posrednih vplivov. Pri tem uporabljamo pojave, pri katerih prisotnost nanodelca povzroči neko spremembo, ki jo lahko zaznamo. Kondenzacija vode je že eden od takih pojavov. Voda oziroma kakšna druga hlapna tekočina se kondenzira na delcu, ki tako predstavlja nukleacijsko jedro. Ko velikost takega oplaščenega delca preseže neko kritično vrednost, začne kapljica zelo hitro rasti in doseže velikosti, ki jih že lahko »vidimo« z različnimi optičnimi inštrumenti.

Ta proces uporabljajo detektorji nanodelcev v zraku. Delce najprej razvrstijo po velikosti na podlagi električnega naboja, ki ga imajo večji delci več kot manjši, potem te frakcije delcev vodijo v komoro s paro neke hlapne tekočine, da se ta na delcih kondenzira, nakar delce optično poštejajo z metodo sipanja svetlobe. Razvoj detektorjev nanodelcev je trenutno velika razvojna in tržna priložnost, saj bodo lahki prenosljivi detektorji postali v prihodnosti del standardne varovalne opreme pri delu z nanomateriali, prav tako pa bodo detektorji kot senzorji onesnaženosti postavljeni na podoben način v bivalnih in javnih prostorih, kot so zdaj postavljeni detektorji dima.

Za opis prisotnosti nanodelcev ni več mogoče uporabljati standardnih količin, kot sta utežna ali volumenska koncentracija, ki ne povesta ničesar o velikosti delcev niti o njihovi površini. Edina ustrežna količina je številska porazdelitev nanodelcev po velikosti. To je osnova za ovrednotenje kvalitete zraka ob hkratnem poznavanju toksičnih učinkov delcev z določeno velikostjo.

Za opis prisotnosti nanodelcev ni več mogoče uporabljati standardnih količin, kot sta utežna ali volumenska koncentracija, ki ne povesta ničesar o velikosti delcev niti o njihovi površini.

Zelo težko je verjeti, da bo kdaj razvit detektor, ki bo univerzalen in bi lahko odlično meril vse vrste nanodelcev. V uporabi bodo specializirani detektorji za posebne namene za varno proizvodnjo čisto določenih nanodelcev ali bolj splošni za meritve onesnaženosti okolja.

Nanodelce lahko zbiramo dolgo časa, jih pri tem zbiranju s pomočjo centrifugalne sile ločimo po velikosti ter nazadnje stehamo. Tako delujejo t. i. impaktorji, ki jih pri nas uporabljamo v okoljevarstvenih meritvah; z njimi ima največ izkušenj Kemijski inštitut (dr. Irena Grgič). Naprava je primernejša za delce, ki so večji od 100 nanometrov, a za manjše nanodelce, ki so po gostoti še raznoliki, ni optimalna, saj zahteva ogromne pretoke zraka in dolgotrajne meritve, točnost pa ni najboljša. Nekoliko boljši so električni impaktorji, ki delce najprej nabijejo, potem pa ločijo po velikosti in merijo naboj. A na žalost se praviloma nabije le kakšen odstotek nanodelcev v zraku, torej tudi ta metoda ni optimalna.

Veliko dražji so kondenzacijski detektorji (dražji od 50.000 evrov), ki delujejo na principu ločevanja nabitih delcev v električnem polju, ki so potem vodeni v kondenzacijsko komoro, kjer se v nasičeni pari butanola ali vode obdajo s plastjo kondenzirane tekočine do te mere, da te kapljice dosežejo velikost nekaj mikronov in jih lahko preštejejo z laserjem. In to je približno vse, kar je trenutno na tržišču. Strokovnjaki z različnih področij fizike z več odsekov na Institutu Jožef Stefan v sodelovanju s kemiki na Kemijskem inštitutu in partnerji iz evropskih projektov skušamo narediti delujoč prototip detektorja, ki bi bil cenovno dostopen, lahek in čim natančnejši.

Vsa Slovenija do nedavnega ni premogla niti enega samega merilnika, ki bi bil namenjen predvsem meritvam nanodelcev v ozračju. Zdaj je prvi pravi detektor nanodelcev, ki meri število delcev z določeno velikostjo, na Institutu Jožef Stefan na Odseku za kemijo okolja (dr. Janja Vaupotič), a bi jih v Sloveniji potrebovali več, če bi želeli narediti meritve vsaj na najbolj izpostavljenih lokacijah.

Nanodelce lahko zbiramo dolgo časa, jih pri tem zbiranju s pomočjo centrifugalne sile ločimo po velikosti ter nazadnje stehamo.

Primeri strupenosti

Nanodelce v grobem delimo v tri skupine glede na njihov izvor oziroma namensko proizvodnjo: na inženirske, naravne in nenamensko proizvedene.

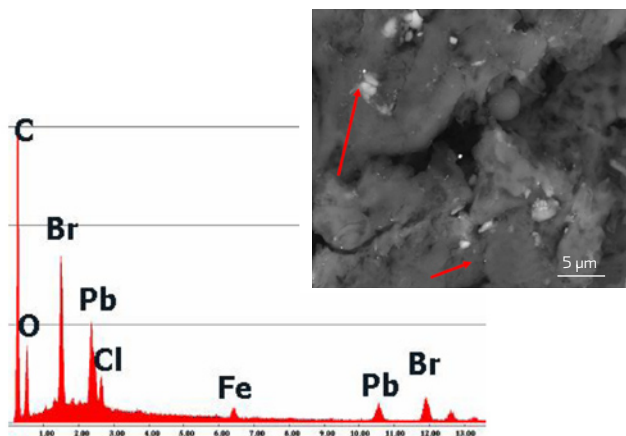
Posebno področje pa so razstreliva, od pirotehnike do razstreliv, uporabljenih v rudarstvu in gradbeništvu, v vojaških operacijah in pri vojaških vajah.

Nanodelce v grobem delimo v tri skupine glede na njihov izvor oziroma namensko proizvodnjo: na inženirske, naravne in nenamensko proizvedene.

- Inženirske nanodelce proizvajamo načrtno ter se trudimo, da bi preprečili njihovo spontano združevanje v večje skupke, ter tako ohranjamo njihove posebne lastnosti zaradi majhne velikosti. Ti delci so že na tržišču, na primer v pigmentih, kozmetiki, hrani, detergentih in drugih čistilih, pesticidih, antibakterijskih emulzijah, kot sestavni del vodoodbojnih prevlek, zaščitnih premazov, itd.
- V drugo skupino spadajo nanodelci, ki nastajajo v naravi zaradi erozije, vulkanskih izbruhov pa tudi kot biološki sistemi, na primer virusi.
- Vse bolj pa je jasno, da je v okolju prisotno ogromno nanodelcev, ki so posledica nenamenske proizvodnje in se jih pred razvojem orodij za njihovo zaznavanje nismo zavedali. To so nanodelci, ki nastajajo pri gorenju, v motorjih z notranjim izgorevanjem, še posebno v dizelskih motorjih, pa tudi kot stranski, nezaželen produkt pri industrijski proizvodnji, na primer pri mletju, brušenju, varjenju, v gradbeništvu, v kemijski industriji, v razpršilnih tehnologijah itd.

Posebno področje pa so razstreliva, od pirotehnike do razstreliv, uporabljenih v rudarstvu in gradbeništvu, v vojaških operacijah in pri vojaških vajah. Pri eksploziji nanodelci dobijo veliko hitrost v stran od centra eksplozije, kar jih med seboj oddalji in prepreči združevanje in s tem ohranja njihovo povečano kemijsko aktivnost.

Delci so različno topni znotraj organizma. Črni ogljik, TiO_2 in polimerni nanodelci spadajo med nizkotope delce, ki



Slika 15: Presek bezgavke civilista iz Sarajeva, ki je zbolel za Hodgkinovo boleznijo (zgoraj desno) in rentgenska analiza (spodnji spekter), ki kaže na prisotnost več vrst nanodelcev¹⁵

ne povzročajo akutne reakcije organizma, a njihova prisotnost povzroča zakasnjene odzive v primerjavi z bolj topnimi delci kovin.



Slika 16: Ognjemeti predstavljajo veliko onesnaževanje okolja z nanodelci. Kondenzacija vodne pare na delcih povzroči neprosojnost ozračja, kar dokazuje prisotnost nanodelcev, hkrati pa vpliva na vidnost ognjemeta. V Ljubljani je v zadnjih minutah novoletnega ognjemeta navadno v ozračju že toliko megle, da so barvne eksplozije komaj še vidne. O onesnaženosti ozračja po ognjemetu se zaenkrat še nihče ne sprašuje.¹⁶

¹⁵ Vir: Antonietta M. Gatti, University of Modena & Reggio Emilia, Italija, http://www.uk.gov.si/fileadmin/uk.gov.si/pageuploads/pdf/The_COMPENDIUM_of_PRESENTATIONS_compressed_1_.pdf

¹⁶ Vir: Bradley, C., Pyrotechnic Chemicals, PyroUniverse 2004, www.pyrouniverse.com/chem.htm

Inženirski nanodelci

Inženirskih delcev, ki so namensko narejeni majhnih velikosti in običajno na površini kemijsko tako obdelani, da se ne morejo združevati v večje skupke, je več vrst glede na njihovo kemijsko sestavo; kovine, kovinski oksidi, ogljikovi delci, polimerni delci in hibridni nanodelci (organsko-anorganski ali anorgansko-anorganski). Navedla bom le nekaj primerov.

Nanoželezo

Nanodelci železa (Fe) so zelo obetavni za nanomedicino, saj je možno nanje vplivati z magnetnim poljem na daljavo ter jih tako uporabljati kot orodje znotraj organizma. Mogoče jih je pokriti s spojinami, ki delec markirajo, ali pa s takimi, ki delec vežejo samo na določene celice v telesu, na primer na tumorske celice. Zato so nanodelci železa ali železovih oksidov trenutno eden najbolj preučevanih nanomaterialov, predvsem za zdravljenje raka s segrevanjem rakastih celic, na katere se delci selektivno vežejo, z izmeničnim magnetnim poljem. Nanodelci železovega oksida so uporabni tudi v genski terapiji in pri slikanju z jedrsko magnetno resonanco kot kontrastno sredstvo.

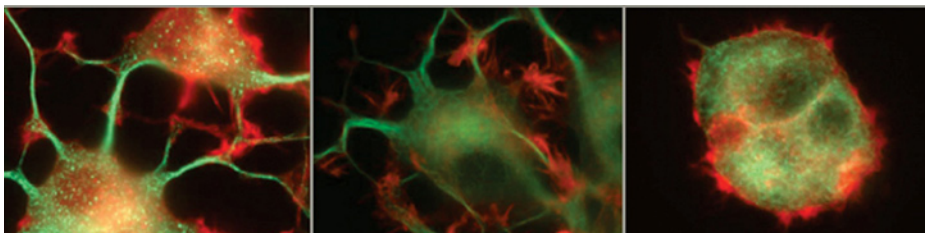
Zaradi prisotnosti železa v živih organizmih je veljalo prepričanje, da so delci železa ali železovih oksidov biokompatibilni, o čemer pa so nedavne raziskave podvomile.¹⁷ Z železovimi nanodelci so raziskovalci želeli povzročiti usmerjeno rast nevronske celice s pomočjo magnetnega

¹⁷ Pisanic, T. R. et al., Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons, *Biomaterials* 2007, Letnik 28, Št. 16, str. 2572–2581

Nanodelci železovega oksida so uporabni tudi v genski terapiji in pri slikanju z jedrsko magnetno resonanco kot kontrastno sredstvo.

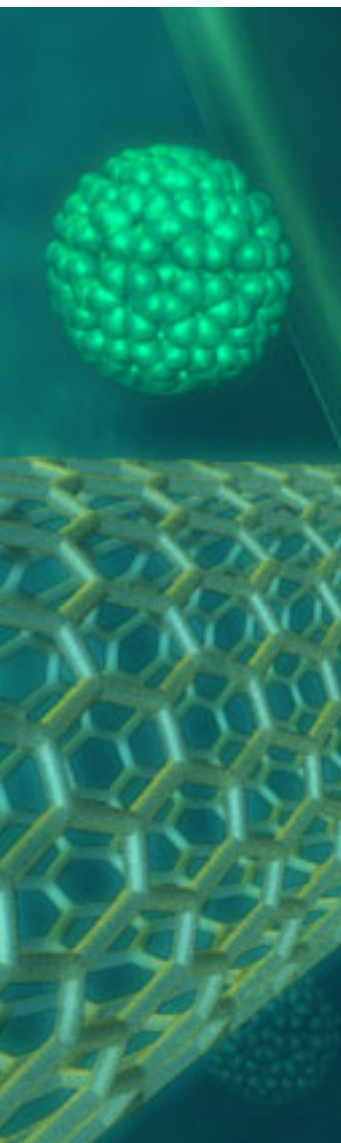
polja. Uporabili so celice PC12, ki so jih izolirali iz feokromocitoma (tumor iz celic skorje nadledvic, ki stalno ali v zagonih oddaja adrenalin v kri). Te celice so zaradi svoje posebne lastnosti, da pod vplivom ravnega hormona začnejo izločati specifične nevronske gene in dolge celične poganjke, imenovane nevriti, dolge tudi do nekaj milimetrov, primerne za študij bioloških in kemijskih procesov v živčnih celicah. Ugotovili so, da zaradi prisotnosti nanodelcev železovega oksida, ki so bili pokriti s polimerno prevleko (DMSA – dimercaptosuccinic acid, vrsta jantarjeve kisline), pride do zmanjšane števila nevrtskih izrastkov in pri dovolj velikem številu delcev celo do smrti nevronske celice. Celice s procesom endocitoze sprejmejo nanodelce v svojo notranjost, kjer zato pride do spremembe proteinskih polimerov in deformacij oblike celic. Prisotnost nanodelcev železovega oksida je strupena za živčne celice in vpliva na njihovo sposobnost prenašanja signalov.

Prisotnost nanodelcev železovega oksida je strupena za živčne celice in vpliva na njihovo sposobnost prenašanja signalov.



Slika 17: Kontrolne celice (levo); 0,15 mM raztopina Fe nanodelcev (sredina); 15 mM raztopina Fe nanodelcev (desno)¹⁸

18 Vir: Pisanic, T. R. et al., Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons, *Biomaterials* 2007, Letnik 28, Št. 16, str. 2572–2581



Čeprav nepokritim nanodelcem železovega oksida niso mogli dokazati neposredne strupenosti, saj se v hipu združijo v večje skupke, je za celice usodno pokritje s polimerno prevleko, zaradi katere postanejo vodotopne. To odkritje postavi v novo luč tudi mnoge druge nanodelce. Poleg raziskav, kako vplivajo na organizme, je treba testirati vse mogoče kombinacije z različnimi prevlekami, ki delcem preprečijo aglomeracijo in jim podelijo specifične lastnosti, ki lahko predstavljajo tveganje za žive organizme.

Nanosrebro

Antimikrobni učinki srebra so znani že stoletja. Srebro (Ag) sodi med žlahtne kovine, a je vseeno veliko bolj reaktivno kot zlato ali platina. Nakit, jedilni pribor, srebrni novci v vojaških čutarah za vodo, srebrna posoda ali kuhanje srebrnega nakita v tradicionalni indijski medicini so le nekateri od številnih načinov, ki so jih ljudje uporabljali za boj z bakterijami. Normalno je koncentracija srebra v človeškem organizmu zelo nizka. V primeru zaužitja srebra lahko pride do bolezni argirije. Bolezen povzroči modro-sivo obarvanje kože, ki je hujše na mestih, izpostavljenih svetlobi, na primer na obrazu ali rokah. Zaradi močne strupenosti srebra za zelo širok spekter mikroorganizmov nanodelci srebra s še povečano kemijsko aktivnostjo v primerjavi z masivnim srebrom spadajo med trenutno najpomembnejše nanotehnološke antimikrobne snovi, ki se jim obeta raznovrstna uporaba¹⁹. V medicini se nanosrebro uporablja za zdravljenje opeklin in kroničnih poškodb kože ter dermatoloških bolezni, pri

¹⁹ Sondi, I, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 2004, Letnik 275, Št. 1, str. 177–182

katerih koža nima več naravnih obrambnih mehanizmov za boj z bakterijami. Nanotekstil – umetna ali naravna vlakna, impregnirana z nanodelci srebra – je bil prvotno razvit za potrebe medicine, a je postal zelo privlačen prodajni material za športna in vojaška oblačila, za antibakterijske prevleke, dodajajo pa ga tudi v barve in kozmetiko. Skozi kožo lahko prodirajo nanodelci iz tekstila, prevlečenega s posebnimi antimikrobnimi prevlekami ali pa stkanega iz vlaken, na katere so poleg barvil vezani še nanodelci z antimikrobnim delovanjem. Taki delci ne delujejo samo neposredno, s prehodom v notranjost kožnih celic, temveč tudi posredno, z delovanjem na naravno kožno mikrobovno floro. Proizvajalci tako imenovanega funkcionalnega tekstila ciljajo predvsem na patogene (škodljive) mikroorganizme. Raziskave, opravljene na Oddelku za biologijo Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani, v okviru Katedre za biologijo mikroorganizmov, pa so pokazale, da nanodelci, vključeni v tekstil, sicer delujejo na škodljive mikroorganizme, vendar v majhni meri, dosti bolj »učinkovito« pa zavirajo koži koristne ali vsaj neškodljive mikroorganizme.

Nanosrebro je učinkovito pri zdravljenju aidsa: nanodelci Ag, veliki 1 do 10 nanometra, napadejo HIV-1 in preprečijo učinkovanje virusa na celice gostiteljice²⁰. Vse več je tudi opozoril o tveganju za zdravje, saj primerjajo strupenost 15 nm Ag z 1 µm velikimi delci kadmijevega oksida (CdO).

Nanosrebro je ravno tako kot drugi nanodelci nevarno za človeka, ker hitro pride v krvni obtok, saj je membrana med steno pljučnih mešičkov in krvnih kapilar debela le 500 nm. Še vedno ni povsem jasno, kaj povzroča toksičnost

Skozi kožo lahko prodirajo nanodelci iz tekstila, prevlečenega s posebnimi antimikrobnimi prevlekami ali pa stkanega iz vlaken, na katere so poleg barvil vezani še nanodelci z antimikrobnim delovanjem.

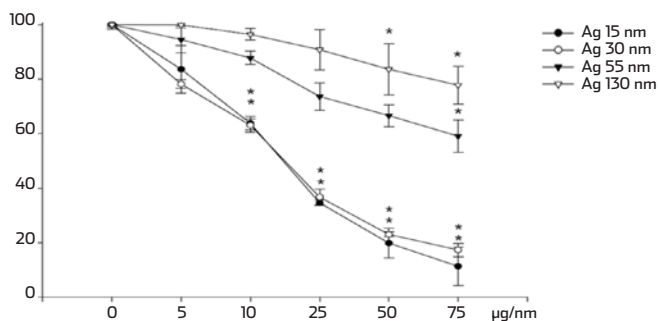
Nanosrebro je učinkovito pri zdravljenju aidsa.

²⁰ Elechiguerra, J. L. et al., Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, J. Nanobiotechnology 2005, Letnik 3, Št. 6, str. 1-10

Kronična izpostavljenost prahu srebrovega klorida in nitrata povzroči infekcije dihal in bolečine v trebuhu.

srebra in kako srebro vpliva na celične proteine. Trenutna mejna vrednost izpostavljenosti srebovim spojinam po standardih Evropske agencije za varnost in zdravje pri delu (OSHA – European Agency for Safety and Health at Work) ter ameriškega Nacionalnega inštituta za varnost in zdravje pri delu (NIOSH – The National Institute for Occupational Safety and Health) je $0,01 \text{ mg/m}^3$. Ta mejna vrednost naj bi zmanjšala pojavnost argirije zaradi delovnega okolja. Druga pogosta težava delavcev, ki so izpostavljeni delcem srebra, so infekcije dihal. Strupenost srebovih spojin je močno odvisna od vrste spojin in od velikosti delcev. Medtem ko srebov jodid ne povzroča argirije, kronična izpostavljenost prahu srebrovega klorida in nitrata povzroči infekcije dihal in bolečine v trebuhu.

Preživelost celic (v % glede na kontrolo)



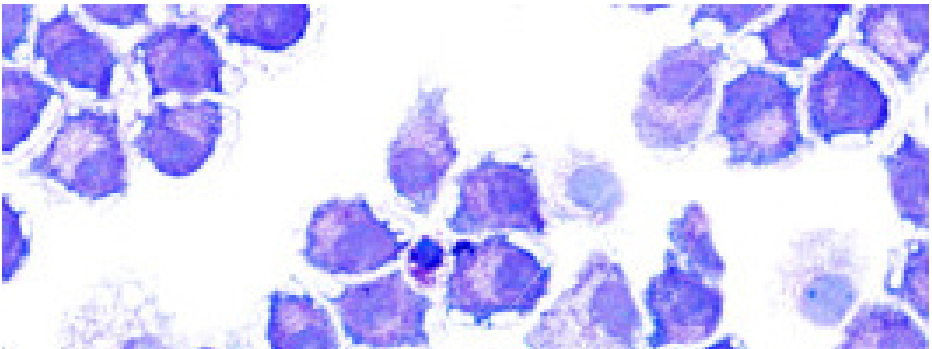
Slika 18: Stopnja preživelosti makrofagov podgan v odvisnosti od koncentracije nanodelcev srebra z različno velikostjo prikazuje, da najmanjši nanodelci (15 nm) povzročijo več kot 80-odstotno smrtnost makrofagov.²¹

²¹ Vir: Carlson, C., In vitro Toxicity Assessment of Silver Nanoparticles in Rat Alveolar Macrophages - A thesis submitted for the degree of Master of Science, California State University, 2006, http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/Carlson%20Catalaya.pdf?acc_num=wright1152643646.

Ko so celice makrofagov podgan izpostavili nanodelcem srebra, so našli veliko odvisnost učinkov od velikosti delcev. Strupenost si sledi na način: Ag-15 nm > Ag-30 nm > Ag-55 > Ag-130nm. Nadalje so ugotovili, da imajo najmanjši delci (15–30 nm) izrazit učinek na delovanje mitohondrijev in celovitost membrane. Dokazali so močno povečano sproščanje reaktivnih oksidacijskih radikalov, zato je oksidativni stres najverjetnejša razlaga strupenosti nanosrebra.

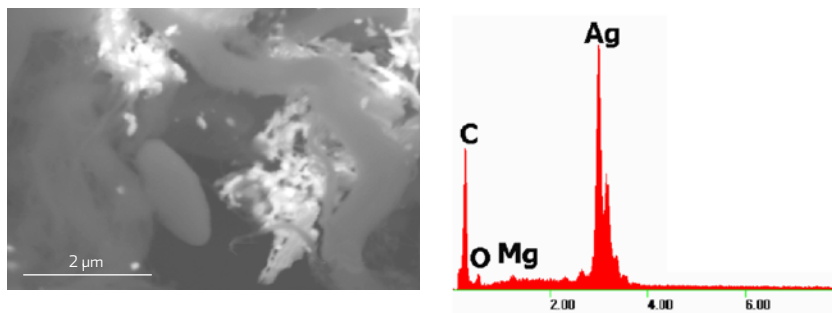
Posebna težava nastane, ko ti delci z odpadnimi vodami pridejo v čistilne naprave, kjer pride lahko do pravega pomora koristnih mikroorganizmov, ki jih sicer uporabljajo za biološko čiščenje vode. Proizvodnja nove generacije pralnih strojev, v katerih dodajajo srebrove ione za uničevanje bakterij v oblačilih, je dobro zapletla pravni sistem v ZDA, saj so se pojavile zahteve, da je pred prodajo takih pralnih strojev treba opraviti raziskave, ki jih zakon določa za pesticide. Zato je ameriška Agencija za varstvo okolja (EPA – Environmental Protection Agency) postavila pravilo, da mora vsako podjetje, ki prodaja izdelke, ki vsebujejo nanodelce srebra, zagotoviti ustrezna testiranja in dokazati, da ti ne povzročajo tveganja za okolje in zdravje.

Dokazali so močno povečano sproščanje reaktivnih oksidacijskih radikalov, zato je oksidativni stres najverjetnejša razlaga strupenosti nanosrebra.



Velikost delcev Ag	Učinek	Vir
15 nm	zelo strupeni za zarodne celice miši (celična kultura)	Braydich-Stolle, L., Hussain, S., Schlager, J., Hofmann, M., In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles in Mammalian Germline Stem Cells, Toxicol. Sci. 2005, Letnik 88, Št. 2, str. 412–419
15 nm, 100 nm	zelo strupeni za jetrne celice podgan (celična kultura)	Hussain, S., Hess, K., Gearhart, J., Geiss, K., Schlager, J., In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells, Toxicol In Vitro 2005, Letnik 19, Št. 7, str. 975–983
15 nm, ioni	strupeni za možganske celice (celična kultura)	Hussain, S., Javorina, A., Schrand, A., Duhart, H., Ali, S., Schlager, J., The interaction of manganese nanoparticles with PC-12 cells induces dopamine depletion, Toxicol. Sci. 2006, Letnik 92, Št. 2, str. 456–463

Tabela 1: Strupenost nanodelcev srebra dveh velikosti in možne razlage strupenosti ²²



Slika 19: Rak debelega črevesja in prisotnost nanodelcev srebra ²³

²² Miller, G. in Senjen, R., Out of the laboratory and on to our plates: Nanotechnology in Food & Agriculture, Friends of the Earth, March 2008, http://www.foeurope.org/activities/nanotechnology/Documents/Nano_food_report.pdf

²³ Vir: Antonietta M. Gatti, University of Modena & Reggio Emilia, Italija, http://www.uk.gov.si/fileadmin/uk.gov.si/pageuploads/pdf/The_COMPENDIUM_of_PRESENTATIONS_compressed_1_L.pdf

Ogljikove nanoceevke

Ogljikove nanoceevke so bile odkrite leta 1991 in so takoj vzbudile široko paleto napovedi možne uporabe. Njihov študij je posrkal ogromna finančna sredstva in pritegnil na tisoče znanstvenikov, nekateri izdelki so že na tržišču (teniški loparji, okvirji za kolesa), mnogi so v fazi testiranja in polindustrijske proizvodnje. Ameriški predsednik Clinton je leta 2000 odobril ustanovitev Nacionalne nanotehnološke iniciative z glavnim poudarkom na razvoju materialov, ki bi bili 10-krat močnejši kot jeklo, toda bistveno lažji, in iz katerih bi se dalo narediti različna vozila, tako kopenska, zračna, pomorska in celo vesoljska z nižjo maso in večjo učinkovitostjo porabe goriv. Ogljikove nanoceevke so bile v središču teh raziskav z napovedjo najmočnejše natezne trdnosti od vseh sintetičnih vlaken, poleg tega pa z imenitnimi električnimi, mehanskimi in toplotnimi lastnostmi. Nobelov nagrajenec dr. Richard E. Smalley je napovedal, da bo proizvodnja ogljikovih nanocevok do leta 2007 šla v milijone ton, kar se je le deloma uresničilo, čeprav ni jasno, ali gre samo za časovno zakasnitev ali pa so bile napovedi uporabe le preveč optimistične.

Zaradi specifične nitkaste oblike nanocevok so se kmalu pojavila tudi ugibanja o morebitni toksičnosti in rezultati prvih testiranj. Ravno v primeru ogljikovih nanocevok, ki so paradni konj nanotehnologije, je očitno, kako popularnost nekega področja lahko povsem zastre pomisleke v zvezi s temnimi platmi tehnologije. Interpretacije rezultatov so izrazito črno-bele, zato bom kronološko navedla nekatere primere.

2001: Huczko, A. et al., Carbon nanotubes: experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy, Fullerene Science and Technology, Letnik 9, št. 2, str. 247-250

Ogljikove nanoceevke so bile odkrite leta 1991 in so takoj vzbudile široko paleto napovedi možne uporabe.



Enostenske
in večstenske
ogljikove
nanocevke
povzročajo
bolezenske
spremembe v
pljučih podgan,
tudi tvorbo
granulomov
(kopičenje
makrogafov
ali epitelijskih
celic) in fibroz.

Ogljikove nanocevke iz saj, ki so jih naredili z oblačno razelektrivjo ter kobaltom in nikljem kot katalizatorjem, so razmešali v sterilni solni raztopini in uporabili TWEEN (neionski surfactant) kot sredstvo proti združevanju nanocevk. Po štirih tednih je analiza dihalnega sistema in pljučnih mešičkov pokazala, da ni bilo nikakršnih učinkov na delovanje pljuč niti vnetij v dihalih.

2005: Muller, J. et al., Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes, Toxicol. Appl. Pharmacol., Letnik 207, št. 3, str. 221-231

Enostenske in večstenske ogljikove nanocevke povzročajo bolezenske spremembe v pljučih podgan, tudi tvorbo granulomov (kopičenje makrogafov ali epitelijskih celic) in fibroz. Oboji sproščajo strupene proteine in peptide, ki so sorodni hormonom in prenašalcem nevroloških informacij, ter biološke označevalce vnetij, oksidativnega stresa in citotoksičnosti. Poleg tega monoplastne ogljikove nanocevke še dodatno povzročajo obolenja srca²⁴.

2008: Chou, C. C. et al., Single-walled carbon nanotubes can induce pulmonary injury in mouse model, Nano Lett., Letnik 8, št. 2, str. 437-445

Mišim so vpihnili v sapnik eno samo dozo, 0,5 mg, enostenskih ogljikovih nanocevk ter jih usmrtili in po treh dneh pregledali za določitev hitrega odziva oziroma po dveh tednih za določitev poznega odziva. Po treh dneh so ugotovili povečanje obremenjenosti makrofagov in tvorbo peni podobnih makrofagov v območju pljučnih mešičkov.

²⁴ Jia, G. et al., Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerenes. Environ. Sci. Tech. 2005, Letnik 39, str. 1378-1383

Večje gručice makrofagov so našli šele po enem oziroma dveh tednih po doziranju in jih razlagajo s tem, da enostenske nanocevice najprej povzročijo, da jih napadejo celice požiralke, kar pa povzroči sproščanje različnih kemikalij, ki privabijo različne celice imunskega sistema in povzročijo nastanek skupkov. Strupenost ogljikovih nanocevk pripisujejo tako nitkasti obliki kot kemijskim lastnostim površine.

Titan dioksid (TiO_2)

Titanov dioksid je najbolj vsestransko uporaben nanomaterial zaradi svoje antimikrobne aktivnosti, fotokatalitične sposobnosti in za zaščito pred ultravijoličnim sevanjem. Je dodatek hrani, kot belilno sredstvo in kot podaljševalec obstojnosti hrane zaradi svojih antibakterijskih lastnosti. Dodajajo ga v premaze bombonov, z njim loščijo sadje, je v fermentiranem mleku, je zgoščevalec v zdravilih in dodatek v moki. Uporaben je v sončnih celicah, v samočistilnih oknih, za čiščenje vode. Zaradi pestre uporabe so nanodelci TiO_2 nanotoksikologi najbolj vzeli pod drobnogled, še posebej, ko so ugotovili, da so delci, ki so manjši od 200 nm, zelo aktivni pod vplivom ultravijolične svetlobe. Nanodelci TiO_2 so močan oksidant organskih molekul in povzročajo proste radikale. Ker je TiO_2 aktivni material v sončnih kremah, se je odprla polemika, ali so sončne kreme na osnovi nanodelcev TiO_2 sploh zdrave. Razvili so jih predvsem za dekorativne namene, saj tako majhni delci slabše sipljejo svetlobo, zato so kreme prosojne. Že leta 1997 so kanadski znanstveniki dokazali, da so delci, ki so jih izolirali iz sončne kreme, povzročali tvorbo hidroksilnih (OH^-) ionov, ki lahko poškodujejo DNA ter vodijo do nastanka kožnega raka. Delci prodrejo v globlje plasti kože vzdolž kanalov ob dlakah, skozi

Strupenost ogljikovih nanocevk pripisujejo tako nitkasti obliki kot kemijskim lastnostim površine.

Titanov dioksid je najbolj vsestransko uporaben nanomaterial zaradi svoje antimikrobne aktivnosti, fotokatalitične sposobnosti in za zaščito pred ultravijoličnim sevanjem.

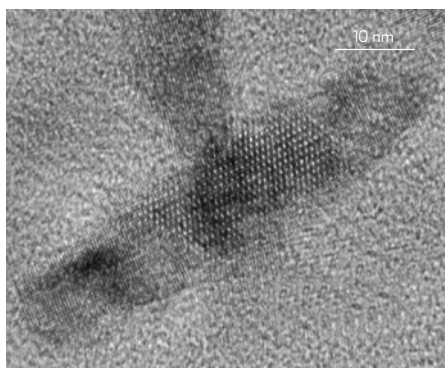
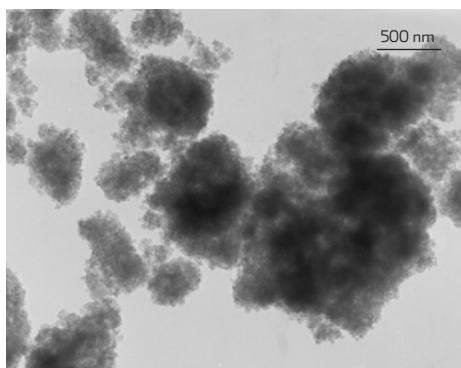
drobne ranice, pri tem pa jim tudi pomagamo z drgnjenjem, ko kremo nanašamo na kožo, saj s tem delcem damo potrebno kinetično energijo za mobilnost ²⁵.

Velikost TiO ₂	Učinek	Vir
20 nm	poškodbe DNA (celična kultura)	Donaldson, K., Beswick, P., Gilmour, P., Free radical activity associated with the surface of particles: a unifying factor in determining biological activity?, <i>Toxicol. Lett.</i> 1996, Letnik 88, Št. 1, str. 293–298
30 nm: anatasna in rutilna oblika	povzročijo proste radikale v imunskih celicah možganov (celična kultura)	Long, T. C. et al., Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity, <i>Envir. Sci. Technol</i> 2006, Letnik 40, Št.14, str. 4346–4352
nano (velikost ni točno določena)	poškodbe DNA v človeških celicah pod vplivom ultravijolične svetlobe (celična kultura)	Dunford, R. et al., Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients, <i>FEBS Lett</i> 1997, Letnik 418, Št. 1, str. 87–90
štiri velikosti od 3 nm do 20 nm	anatasni delci 100-krat bolj toksični od rutilnih (celična kultura)	Sayes, C. et al., Correlating nanoscale titania structure with toxicity: A cytotoxicity and inflammatory response study with human dermal fibroblasts and human lung epithelial cells, <i>Toxicol. Sci.</i> 2006, Letnik 92, Št. 1, str. 174–185
25 nm, 80 nm, 155 nm	25 nm in 80 nm veliki delci povzročijo poškodbe jeter in ledvic pri miškah ter se nabirajo v jetrih, vranici, ledvicah in pljučih	Wang, J. et al., Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration, <i>Toxicol. Lett.</i> 2007, Letnik 168, Št. 2, str. 176–185

Tabela 2: Strupenost nanodelcev TiO₂²⁶

²⁵ Dunford, R. et al., Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients, *FEBS Letters* 1997, Letnik 418, Št. 1, str. 87–90

²⁶ Miller, G. in Senjen, R, Out of the laboratory and on to our plates: Nanotechnology in Food & Agriculture. Friends of the Earth 2008, http://www.foeurope.org/activities/nanotechnology/Documents/Nano_food_report.pdf



Slika 20: TiO_2 v anatasni obliki. Visokoločljivostna presevoelektronsko-mikroskopska slika posameznega nanodelca (levo); spontana aglomeracija nanodelcev v velike gručice (desno). (avtorica: Maja Remškar, IJS)

V mikronski velikosti TiO_2 biološko ni aktiven, zato je z zakonodajo v Evropski uniji in tudi drugod uvrščen med varne materiale za prehrano ljudi.²⁷ Vendar ta zakonodaja nikjer ne omenja velikosti delcev, čeprav je vse več poročil, da nanodelci lahko vplivajo na zdravje. Že 200 nanometrov veliki delci TiO_2 vplivajo na imunski sistem in pospešujejo nastanek vnetja. Tako kot povečano število astmatičnih obolenj opozarja na slabšo kvaliteto zraka, tako vse več ljudi oboleva za Crohnovo boleznijo, kar bi lahko bilo povezano z dodatki v hrani.²⁸

Ameriška vojaška raziskava je dokazala toksičnost nanodelcev TiO_2 v zraku in zato postavila priporočilo za

Že 200 nanometrov veliki delci TiO_2 vplivajo na imunski sistem in pospešujejo nastanek vnetja.

27 Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on Titanium dioxide, European Food Safety Authority, 8. Dec. 2004, http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1178620762898.htm

28 Ashwood, P., Thompson, R., Powell, J., Fine particles that adsorb lipopolysaccharide via bridging calcium cations may mimic bacterial pathogenicity towards cells, *Exp. Biol. Med.* 2007, *Letnik 232*, str. 107–117

varne koncentracije TiO_2 v zraku, ki so kar 8-krat nižje od koncentracij, ki veljajo za večje delce²⁹. Tudi v ameriškem Nacionalnem inštitutu za varnost in zdravje pri delu (NIOSH – The National Institute for Occupational Safety and Health) so začeli nižati priporočeno mejno vrednost z 10 mg/m³ na skoraj sedemkrat nižjo raven (1,5 mg/m³ za fine delce (100–1000 nm)) in na stokrat nižjo raven za nanodelce TiO_2 (0,1 mg/m³). V preliminarni verziji poročila iz leta 2005, ki že več let čaka na uradno verzijo, so zapisali, da so raziskave pojava tumorjev pri podganah zaradi vdihavanja nanodelcev TiO_2 pokazale, da je do njih prišlo zaradi dolgotrajnih vnetij in poškodb pljučnih celic, da pa izpostavljenost delavcev nizkim koncentracijam TiO_2 v zraku ne povzroča tveganja za razvoj pljučnega raka. Vprašanje, kaj je varna meja te koncentracije, ostaja zaenkrat neodgovorjeno.

Cink (Zn) in cinkov oksid (ZnO)

Izpostavljenost nanodelcem cinka v proizvodnji tega nanomateriala je lahko zelo tvegana.

Cink in cinkov oksid uporabljajo v pigmentih, medicinski diagnostiki, v sončnih kremah, v kozmetiki, v katalizi in v metalurgiji. Nekaj cinka je nujnega tudi v organizmu sesalcev za delovanje encimov, sintezo DNA, rast in delitev celic, razvoj možganov itd., zato je to običajna sestavina prehrabnih dodatkov. Pomanjkanje cinka povzroča zastajanje v rasti, dovzetnost za infekcije, kožne bolezni in počasno celjenje ran. Izpostavljenost nanodelcem cinka v proizvodnji tega nanomateriala je lahko zelo tvegana. Raziskave na miših so pokazale, da imajo miši po zaužitju nanocinka z velikostjo 40–70 nm najprej resne prebavne težave, potem pa

²⁹ Commission on Life Sciences (CLS), Toxicity of Military Smokes and Obscurants, Letnik 2, National Academies Press 1999, str. 68–96

zaostajanje v rasti, hudo slabokrvnost in posledično okvare srčne mišice, jeter in ledvic³⁰.

Velikost ZnO	Učinek	Vir
20 nm, 120 nm	120 nm – poškodbe jeter, srca in vranice 20 nm – poškodbe jeter, vranice in trebušne slinavke (poskusi na miših)	Wang, B. et al., Acute toxicological impact of nano- and submicro-scaled zinc oxide powder on healthy adult mice, <i>J. Nanopart. Res.</i> 2008, Letnik 10, Št. 2, str. 263–276
19 nm	strupen za človeške in podganje celice tudi pri majhnih koncentracijah	Brunner, T. et al., In Vitro Cytotoxicity of Oxide Nanoparticles: Comparison to Asbestos, Silica, and the Effect of Particle Solubility, <i>Environ. Sci. Technol.</i> 2006, Letnik 40, Št. 16, str. 4374–4381
58 ± 16 nm, 1,08 ± 0,25 μm	resne prebavne težave; nanodelci povzročili smrt dveh miši v prvem tednu, večje poškodbe ledvic in slabokrvnost	Wang, B. et al., Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice, <i>Toxicol. Lett.</i> 2006, Letnik 161, Št. 2, str. 115–123

Tabela 3: Strupenost nanodelcev ZnO³¹

Silicijev dioksid (SiO₂)

Nanodelci silicijevega dioksida so dodatek v gumenih izdelkih, loščilih, papirnih izdelkih, dodatek v zdravilih in kozmetiki, v živilih in embalaži. Ker so zaradi nizke gostote relativno lahki, se z zračnimi tokovi zlahka dvignejo v delovno atmosfero in ogrozijo zdravje zaposlenih, ki jih vdihavajo tako med proizvodnjo, skladiščenjem, transportom in tudi v

Nanodelci silicijevega dioksida so dodatek v gumenih izdelkih, loščilih, papirnih izdelkih, dodatek v zdravilih in kozmetiki, v živilih in embalaži.

30 Wang, B. et al., Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice, *Toxicology Letters* 2006, Letnik 161, Št. 2, str. 115–123

31 Miller, G. in Senjen, R., Out of the laboratory and on to our plates: Nanotechnology in Food & Agriculture. Friends of the Earth 2008, http://www.foeeurope.org/activities/nanotechnology/Documents/Nano_food_report.pdf

Tveganja za nastanek pljučnih bolezni zaradi vdihavanja nanodelcev SiO₂ so velika in odvisna od starosti.

vlogi potrošnikov med uporabo končnih izdelkov. Raziskave so pokazale, da nanodelci silicijevega dioksida povzročajo bolezni dihal in srčna obolenja, še posebej pri starejših ljudeh. Vdihavanje zraka, ki je vseboval nanodelce SiO₂ (24,1 mg/m³; 40 min/dan) s povprečno velikostjo 37,9 ± 3,3 nm in specifično površino 6,83 × 10⁵ cm²/g, je v poskusih na podganah povzročilo spremembe v krvnem serumu, pretoku krvi, pljučne infekcije, poškodbe srca, povečanje koncentracije fibrinov in viskoznosti krvi. Starejše živali so bile bolj prizadete od mlajših, oboje pa bolj kot živali srednje generacije. Tveganja za nastanek pljučnih bolezni zaradi vdihavanja nanodelcev SiO₂ so velika in odvisna od starosti³².

Raziskave toksičnosti 15 in 46 nm velikih nanodelcev SiO₂, opravljene na celičnih kulturah celic pljučnega raka so pokazale, da doze 10 in 100 µg/ml skrajšajo preživelost celic v odvisnosti od doze in časa doziranja (24 ur, 48 ur, 72 ur) brez razlik med obema velikostma delcev. Našli so pokazatelje oksidativnega stresa, citotoksičnost, pojav reaktivnih radikalov, oksidacijo lipidov in poškodbe celičnih membran.³³

Nanodelci SiO₂ so osumljeni kot povzročitelji oziroma pospeševalci nastanka degenerativnih nevroloških bolezni.

Tudi nanodelci SiO₂ so osumljeni kot povzročitelji oziroma pospeševalci nastanka degenerativnih nevroloških bolezni. Spremembe v zgibanju proteinov in nastajanje skupkov sta običajna pokazatelja teh bolezni, saj kvaliteta proteinov igra ključno vlogo pri delovanju nevronov in njihovem preživetju. Ugotovili so, da nanodelci SiO₂ z veli-

32 Chen, Z. et al., Age-Related Differences in Pulmonary and Cardiovascular Responses to SiO₂ Nanoparticle Inhalation, *Environ. Sci. Technol.* 2008, Letnik 42, Št. 23, str. 8985–8992

33 Lin, W. et al., In vitro toxicity of silica nanoparticles in human lung cancer cells, *Toxicology and Applied Pharmacology* 2006, Letnik 217, Št. 3, str. 252–259

Pri razvoju nanotehnologije je za vsak material posebej treba ugotoviti velikost, pod katero je uporaba takih delcev tvegana, in razvoj usmeriti v varnejše velikosti, ki še vedno prinašajo pozitivne učinke.

kostmi 50 in 70 nm predstavljajo tveganje, saj povzročajo napake pri tvorbi proteinov, zadržujejo rast celic in vplivajo na nastanek agregatov proteinov znotraj celičnih jeder, torej na bolezenske spremembe, značilne za degenerativne nevrološke bolezni³⁴. Pri tem je bistvenega pomena velikost delcev, saj v celice ne vstopajo delci z velikostjo več kot 200 nm.

Nenamensko proizvedeni nanodelci

Koncentracije in kemijska sestava nanodelcev v ozračju se spreminjajo v odvisnosti od letnega časa, zračne vlage, vetra, temperature, najbolj pa so odvisne od bližine virov teh delcev, kot so industrijski obrati, toplarne in druga kurišča, gozdni požari in prometne poti. Meritve onesnaženosti zraka z delci se merijo na različne načine, ob tem pa so mejne vrednosti določene za delce, ki so manjši od 10 mikrometrov (μm)-PM10, in tiste, ki so manjši od 2,5 μm -PM 2,5; PM pomeni particulate matter. Mejna vrednost za večje delce (PM 10) je 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (za leto 2007)³⁵. Delež delcev, ki so manjši od 2,5 μm , pa je v PM10 med 70 in 80-odstoten, tako da lahko rečemo, da je manjših delcev veliko več kot večjih in so

Koncentracije in kemijska sestava nanodelcev v ozračju se spreminjajo v odvisnosti od letnega časa, zračne vlage, vetra in temperature.

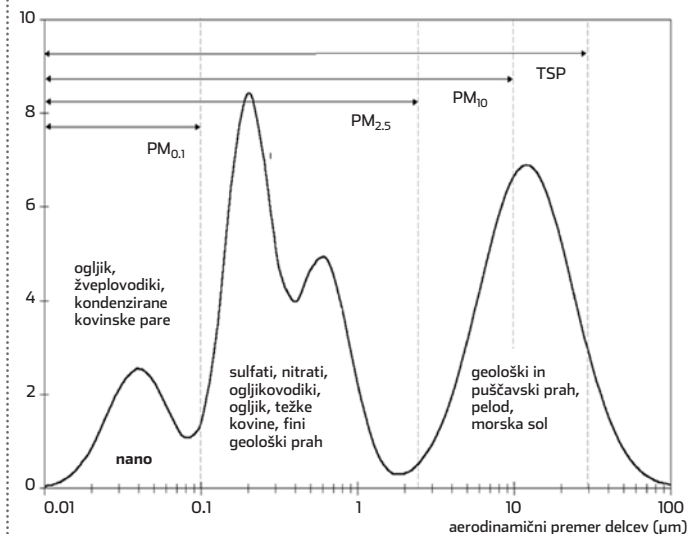
³⁴ Chen, M. et al., Formation of nucleoplasmic protein aggregates impairs nuclear function in response to SiO₂ nanoparticles, *Experimental Cell Research* 2005, Letnik 305, Št. 1, str. 51–62

³⁵ Kakovost zraka v Sloveniji v letu 2007, Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana, Julij 2008, <http://www.arso.gov.si/zrak/kakovost%20zraka/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/LETNO2007.pdf>

Mejna vrednost za delce PM je $2,5\text{--}25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, ki mora biti dosežena leta 2015, in vrednost $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ za leto 2020.

tudi frakcije najmanjših nanodelcev zelo velike, še posebej upoštevaje njihovo malo maso. Njihovo število je ocenjeno kar na 90 odstotkov vseh delcev v razponu PM 10, čeprav pri tehtanju predstavljajo le 20 odstotkov mase. Konec maja 2008 je bila sprejeta Direktiva Evropskega parlamenta in Sveta o kakovosti zunanjega zraka in čistejšem zraku za Evropo, ki je določila mejno vrednost za delce PM $2,5\text{--}25\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, ki mora biti dosežena leta 2015, in vrednost $20\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ za leto 2020. Agencija Republike Slovenije za okolje je septembra 2004 uvedla meritve delcev PM 2,5 na treh merilnih mestih: Ljubljana Bežigrad, Maribor in Iskrba (čisto podeželsko okolje za primerjavo)³⁶.

Relativna masna koncentracija

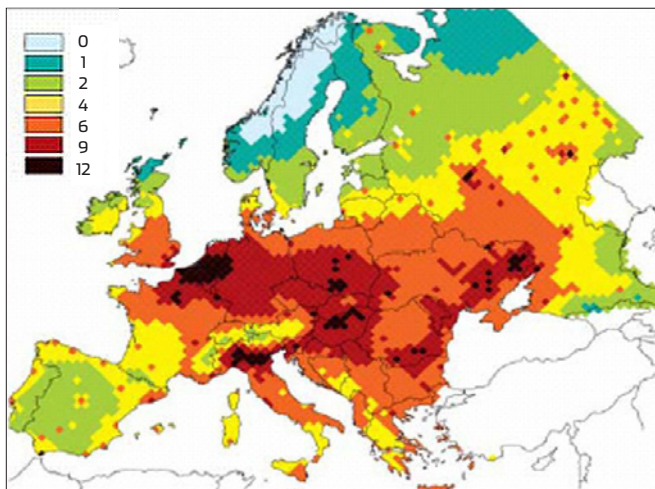


Slika 21: Izvor delcev različnih velikosti v urbanem okolju

³⁶ Ibid.

Kvaliteta zraka v Evropi je v centru pozornosti več evropskih projektov. Čisti zrak za Evropo (CAFÉ – Clean Air for Europe) je bil velik projekt znotraj Šestega okvirnega programa evropskih projektov. Rezultati raziskav napovedujejo posledice onesnaženosti zraka z delci in posledično skrajšanje življenjske dobe. Najbolj so na udaru vsa industrijska mesta, predvsem zaradi prometa, dizelskih motorjev, ogrevanja in izgorevanja biomase. Izpostavljenost nanodelcem je zelo velika tudi na zahodu Nemčije in v severni Italiji. V primeru velike onesnaženosti z nanodelci je visoka zračna vlaga blagodejna, ker se vlaga na teh delcih kondenzira, s tem pa delci postanejo težji in se zaradi gravitacije sami izločijo iz ozračja. Zato imamo po vsaki megli tako čisto ozračje, še posebej, če ga spere še dež.

Rezultati raziskav napovedujejo posledice onesnaženosti zraka z delci in posledično skrajšanje življenjske dobe. Najbolj so na udaru vsa industrijska mesta, predvsem zaradi prometa, dizelskih motorjev, ogrevanja in izgorevanja biomase.



Slika 22: Skrajšanje pričakovane življenjske dobe (v mesecih) za leto 2000 v Evropi zaradi onesnaženosti z delci s premerom manj kot 2,5 mikrometra³⁷

37 Vir: Amann, M. et al., A final set of scenarios for the Clean Air For Europe (CAFÉ) programme, CAFÉ Scenario Analysis Report Nr. 6, Junij 2005, http://www.iiasa.ac.at/rains/CAFÉ_files/CAFÉ-D3.pdf

Popolne oksidacije v praksi ni, del ogljika ostane neoksidiran in se združuje v zelo majhne skupke z velikostjo okrog 10 nanometrov. Ti skupki se nato združujejo v nekoliko večje, do 100 nanometrov, in se izločajo v okolje okrog kurišča.

V Sloveniji veliko govorimo o reševanju energijskega problema s sežiganjem biomase.

Črni ogljik in gorenje

Pri gorenju vseh goriv, ki vsebujejo ogljik, recimo biomase, fosilnih goriv, naj bi prihajalo do popolne oksidacije ogljika v ogljikov dioksid. Vendar popolne oksidacije v praksi ni, del ogljika ostane neoksidiran in se združuje v zelo majhne skupke z velikostjo okrog 10 nanometrov. Ti skupki se nato združujejo v nekoliko večje, do 100 nanometrov, in se izločajo v okolje okrog kurišča. Ko pridejo v pljuča, se kot pri kajenju v njih nalagajo. Nalaganje povzroča zasluzenje pljuč zaradi povečane aktivnosti makrofagov. Poveča se število makrofagov, ki poskušajo očistiti pljuča, in njihova aktivnost, to pomeni da iztegujejo svoje lovke in poskušajo imobilizirati delce. Zato so pljuča obremenjena in človek teže diha. Ogromno delcev prehaja tudi v krvni obtok in s tem vplivajo na bolezni srca in ožilja.

Decembra 1952 se je v Londonu zgodila velika ekološka katastrofa, ko je kar 4000 ljudi je umrlo zaradi smoga. Takrat so namerili nekaj miligramov nanodelcev ogljika v kubičnem metru zraka. Ta in druge tovrstne nesreče so privedle do zakonskega urejanja tega področja v evropskem in svetovnem merilu in do omejitev ogrevanja s premogom. Meja je postavljena tako, da količina teh delcev v zraku ne sme presežati nekaj deset mikrogramov na kubični meter. Je pa ugotovljeno, da vsakih deset mikrogramov več delcev na kubični meter zraka povzroči za en odstotek povečano smrtnost zaradi bolezni srca.

V Sloveniji veliko govorimo o reševanju energijskega problema s sežiganjem biomase, postavljajo pa se tudi že prve sežigalnice odpadkov. Do energije na neki način moramo priti, vendar je treba pred množično uporabo biomase za pridobivanje energije razmisliti o vseh možnih

posledicah, povezanih z emisijami velike količine nanodelcev, in jih pravočasno preprečiti. To pomeni, da moramo opremiti kurišča in energijske postaje s čistilnimi filtri, ki polovijo tudi velike koncentracije nanodelcev. Problem pa je v razvoju tovrstnih čistilnih naprav. Kako nanodelce spraviti iz ozračja, iz dimnika, da ne uidejo v atmosfero, je velik tehnološki problem in rešitev še ni. Lahko bi dim z nanodelci mešali z vročo vodno paro. S tem bi dosegli, da bi se vlaga kondenzirala na nanodelcih. Tako oplaščene delce bi lahko na neki klasičen način izločili iz dima.

Filtriranje skozi različne filtre ima pozitiven učinek pri izločanju večjih delcev, pri najmanjših pa sta odločilni vrsta in kvaliteta filtra. Vprašanje, na katero še ne poznamo odgovora, je, ali je mešanica večjih in manjših delcev ugodnejša s stališča zdravja kot pa velike koncentracije samo majhnih delcev. Če imamo mešanico večjih in manjših delcev, zaradi naključnih trkov z molekulami zraka pride tudi do trkov med večjimi in manjšimi delci. In v primeru razlike v velikosti bo večji delec »ujel« manjšega, nastal bo nekoliko večji skupek. Na ta način zmanjšamo relativno veliko koncentracijo manjših delcev v ozračju. Če pa imamo samo majhne delce, ki med sabo trkajo in se ne združujejo v večje aglomerate, ohranjamo stalno veliko prisotnost manjših delcev. V primeru velike zračne vlage se nanodelci obnašajo kot nukleacijska jedra. V relativno onesnaženih kotlinah kondenzacija vlage na mikro- in nanodelcih poveča število meglenih dni, ki nam sicer niso po godu, a je zračna vlaga vseeno dobrodošla v boju z nanodelci, ker se le-ti posedajo in izločajo iz ozračja.

Vsi včasih pomislimo, kako da smo sploh še živi, če že toliko let živimo skupaj z nanodelci, pa nas to do zdaj ni motilo. Naše telo se lahko ogljika očisti, kar pa ne velja za

Kurišča in energijske postaje moramo opremiti s čistilnimi filtri, ki polovijo tudi velike koncentracije nanodelcev.

Zračna vlaga je dobrodošla v boju z nanodelci, ker se le-ti posedajo in izločajo iz ozračja.

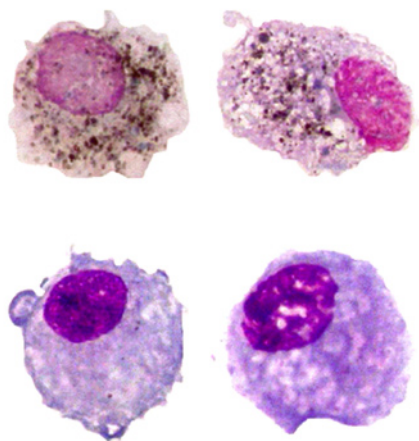
Poleg gorenja je največji onesnaževalec ozračja z nanodelci promet. Večina delcev v izpuhu avtomobilov ima velikost manj kot 100 nanometrov, velik del celo manj kot 10 nanometrov.

mnoge druge, predvsem anorganske nanodelce, vendar je razpolovna doba čiščenja nanodelcev ogljika v makrofagih kar štiri mesece. To pomeni, da v štirih mesecih naše telo očisti polovico ogljika, ki se je nabral v makrofagih, v telesnih tekočinah, bezgavkah, krvožilju itd. V naslednjih štirih mesecih očisti spet polovico, tako da je čiščenje telesa relativno počasen proces. Če gremo konec tedna na izlet v naravo, nam to bistveno ne pomaga k čiščenju pljuč. Poudariti moram tudi, da ogromno nanodelcev ogljika dobimo v telo s kajenjem. Pri aktivnem kajenju dobivamo večje delce mikronskih razsežnosti kot manjše nanometriške, ki so kemijsko aktivni, pri pasivnem kajenju, ko vdihujemo samo tiste delce, ki so ostali v ozračju, pa je koncentracija najmanjših kemijsko aktivnih delcev večja in zato je tudi pasivno kajenje bolj nevarno. Res je, da pasivni kadilci bistveno manj izkašljejejo ob jutrih, ker imajo manjšo količino ogljika v pljučih, vendar vseeno zbolevalo, ker so nanodelci, ki so jih vdihnili, kemijsko bolj nevarni kot mikronski delci. Pri izkašljevanju se izločajo tudi makrofagi, vendar gre predvsem za večje delce, ki obremenjujejo pljuča z nalaganjem, ne pa tudi za manjše, ki kemijsko reagirajo s pljuči in povzročijo draženje, vnetja in nastanek tumorjev.

Črni ogljik in dizelski motorji

Poleg gorenja je največji onesnaževalec ozračja z nanodelci promet. Večina delcev v izpuhu avtomobilov ima velikost manj kot 100 nanometrov, velik del celo manj kot 10 nanometrov. V Leicesteru v Veliki Britaniji so naredili raziskavo. Popisali so prebivališča otrok, mlajših od pet let, ki so kašljali brez pravega vzroka. Starši so jih pripeljali k zdravniku, čeprav niso imeli nobenih drugih bolezenskih

znakov. Ko so pogledali na zemljevid, so ugotovili, da ti otroci živijo ob večjih cestah v mestu.³⁸



Slika 23: Nabiranje črnega ogljika (črna območja) iz dizelskih motorjev v makrofagih otrok, ki živijo blizu prometnic. Vsak 1 mm² ogljika v makrofagih povzroči 17-odstotno zmanjšanje siljenega izdiha v sekundi.³⁹

Živeti v bližini prometnic ni zdravo, ravno zaradi ogljika iz dizelskih motorjev, ki predstavlja do 12 odstotkov vseh delcev, manjših od 2,5 μm (PM 2,5). Angleški znanstveniki so ugotovili, da se sestava delcev, nastalih v prometu, čez dan spreminja. V zgodnjem popoldnevu, ko je največ sončne svetlobe, je prisotnih tudi največ nanodelcev, ki so manjši od 11 nanometrov. Predvidevajo, da se ti delci tvorijo s fotolizo. Ob prometnih konicah pa je več večjih delcev, čeprav še

Živeti v bližini prometnic ni zdravo, ravno zaradi ogljika iz dizelskih motorjev, ki predstavlja do 12 odstotkov vseh delcev, manjših od 2,5 μm (PM 2,5).

³⁸ Kulkarni, N. et al, Carbon in Airway Macrophages and Lung Function in Children, The New England Journal of Medicine 2006, Letnik 355, Št. 1, str. 21–30

³⁹ Vir: Grigg, J., Carbon in airway macrophages and lung function in children, Eur. Respir. Rev. 2008, Letnik 17, Št. 107, str. 18–19

Tehnične
rešitve za
obvladovanje
emisij delcev še
niso dodelane.

vedno nanodelcev, ki prihajajo direktno iz avtomobilskih izpustov.⁴⁰

Bencinski motorji izpuhnejo manj nanodelcev in manj nenasičenih dušikovih oksidov, medtem ko je prednost dizelskih motorjev, da proizvajajo manj ogljikovega dioksida. Treba je povedati tudi, da že pri predelavi nafte v bencin nastaja veliko odpadnih produktov, veliko emisij, tako da je treba celovito pogledati prednosti bencina in nafte. Kljub vsemu se ne smemo ustaviti samo pri tem, ampak je treba reševati oba problema. Zmanjšati moramo število nanodelcev, ki jih proizvajajo dizelski motorji, čeprav prihaja pri rafiniranju nafte v bencin do odpadnih produktov, do emisije, je treba te posebej obravnavati in jih reševati. Avtomobilska industrija vraga zelo veliko v razvoj čistejših izpuhov in se vse bolj zaveda tudi problemov, povezanih z nanodelci, a vozni park je orjaški in težko obvladljiv, še posebej v manj razvitih deželah ali v obdobjih ekonomskih težav. Tehnične rešitve za obvladovanje emisij delcev pa tudi še niso dodelane.

Kvarc in azbest (gradbeništvo, rudarstvo, steklarstvo)

Vdihavanje ultrafinega prahu na delovnem mestu, na primer kvarca in drugih mineralov, kot so silikati in azbesti, pa tudi premogovega prahu povzroča oksidativni stres, vnetja, fibroze, citotoksičnost in puščanje celične tekočine pljučnih

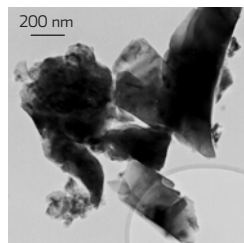
⁴⁰ Lingard, J. J. N. et al., Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number based size distributions and modal parameters, *Journal of Environmental Monitoring* 2006, Letnik 8, Št. 12, str. 1203–1218

celic. Leta 1997 je Mednarodna agencija za raziskave raka (IARC – International Agency for Research on Cancer) ponovno ocenila kvarc kot enega karcinogenih materialov in ga uvrstila v prvo kategorijo. Rezultati raziskav so še vedno nasprotujoči si in ne povsem jasni. Predvsem gre za razliko med toksičnostjo, ki so jo ugotovili za čisti kvarc, ki ga uporabljajo v laboratorijskih poskusih, in toksičnostjo kvarca v ozračju na delovnem mestu, na gradbiščih, v premogovnikih, izkopih in rudnikih.

Kvarčni prah so vpihavali direktno v sapnik podgan več dni zapored ter spremljali vnetja, sproščanje železa iz poškodovanih celic in druge pokazatelje toksičnosti. Medtem ko je laboratorijski kvarc (DQ12) povzročil citotoksičnost, pri kvarcu iz delovnega okolja niso ugotovili nobenih vnetij. Razlaga tiči v spremenjeni površini kvarca iz delovnega okolja, ki bistveno določa njegovo kemijsko aktivnost⁴¹. Toksičnost kvarca v pepelu je maskirana, medtem ko je premogov prah celo bolj toksičen od čistega laboratorijskega kvarca, čeprav ne povzroča vnetij zaradi spremenjene površine. Na površini se naberejo mineralne ali organske spojine, ki v nekaterih primerih (na primer aluminijeve soli) biološke aktivnosti kvarca ali pa, kot v primeru prahu iz premogovnikov, prispevajo k toksičnosti. Vsak realen primer nanodelcev iz delovnega okolja je torej treba preučiti posebej, in to z veliko pozornostjo, usmerjeno na čistost vzorca oziroma površinsko sestavo.⁴²

41 Clouter, A., Brown, D. et. al., Inflammatory Effects of Respirable Quartz Collected in Workplaces versus Standard DQ12 Quartz: Particle Surface Correlates, Toxicological Sciences 2001, Letnik. 63, Št. 1, str. 90–98

42 Donaldson, K. et al., Proinflammogenic Effects of Low-Toxicity and Metal Nanoparticles In Vivo and In Vitro: Highlighting the Role of Particle Surface Area and Surface Reactivity, Inhalation Toxicology 2007, Letnik 19, Št. 10, str. 849–856



Slika 24: Zdrobljen kvarc, ki se uporablja v laboratorijskih poskusih, ima čisto površino in različno velikost delcev. (avtorica: Maja Remškar, IJS)

Medtem ko je laboratorijski kvarc (DQ12) povzročil citotoksičnost, pri kvarcu iz delovnega okolja niso ugotovili nobenih vnetij.

Kar 100 let je minilo od prvih svaril o nevarnosti azbestnih vlaken do prepovedi uporabe azbestov. Scenarij vdihavanja azbestnih vlaken je naslednji: vnetje, prihod makrofagov, zabrazgotinjenje, migracija skozi pljuča do poprsnice, smrtonosni tumor.

Odstranjevanje kritine, mehansko drgnjenje plošč med seboj in lomljenje plošč sprošča azbestna vlakna v ozračje.

Nenamensko proizvedeni nanodelci v kovinski industriji so sestavljeni iz kondenziranih kovinskih par ali so rezultat brušenja, rezkanja, struženja in drugih mehanskih postopkov.

Kar 100 let je minilo od prvih svaril o nevarnosti azbestnih vlaken do prepovedi uporabe azbestov. Scenarij vdihavanja azbestnih vlaken je naslednji: vnetje, prihod makrofagov, zabrazgotinjenje, migracija skozi pljuča do poprsnice, smrtonosni tumor. Prav silovit veter v letu 2008, ki je odkril na tisoče streh v Sloveniji, od katerih jih je bilo veliko prekritih z azbestno kritino, je odkril tudi nepripravljenost pristojnih služb na tako obsežne sanacije. Odstranjevanje kritine, mehansko drgnjenje plošč med seboj in lomljenje plošč sprošča azbestna vlakna v ozračje. Vsaka zaščita dihal bi bila boljša kot nobena, kot se je na žalost zgodilo v večini primerov hitrega prekrivanja streh. Na pomoč je priskočil dež, čeprav na prvi pogled res najmanj zaželen gost pri razdrti strehi.

Delci iz kovinske industrije

Nenamensko proizvedeni nanodelci v kovinski industriji so sestavljeni iz kondenziranih kovinskih par ali so rezultat brušenja, rezkanja, struženja in drugih mehanskih postopkov, prav tako pa tudi spajkanja, varjenja, visokotemperaturnega rezanja, tudi laserskega rezanja, in drugih postopkov, pri katerih se mehanska obdelava kombinira z visoko temperaturo obdelovanca. Ne samo načrtna obdelava materiala, tudi stroji, ki jih za to uporabljamo, sproščajo nanodelce kot obrabne produkte v gibljivih delih in tudi zaradi izpuhov. Veliko postopkov obdelave že poteka v zaprtih ali polzaprtih komorah ob uporabi hladilne tekočine, ki poleg lažje obdelave in podaljševanja življenjske dobe stroja, prispeva tudi k zajetju obrabnih produktov, da jih manj vstopi v delovno atmosfero. Kljub temu so koncentracije kovinskih nanodelcev v industrijskih obratih visoke, tovrstnih meritev

pa je v Sloveniji zelo malo. V obratih z zastarelo in iztrošeno opremo, kjer tudi varčujejo z energijo, lahko postane situacija zelo resna, saj se kot obdelovanci že pojavljajo novi kompozitni materiali, ki že sami po sebi vsebujejo nanodelce. Tako pride do sproščanja tako vključenih nanodelcev kot tudi njihove matrice.

Število delcev, sproščenih v ozračje pri posameznih postopkih obdelave, je odvisno od materiala in načina obdelave, a v povprečju dosega zelo velike vrednosti. Pri varjenju se lahko sprosti do 40 milijonov nanodelcev v cm^3 zraka, pri brušenju do 200.000, ob tem da je t. i. ozadje (običajno število nanodelcev v zaprtih prostorih) nekaj deset tisoč v cm^3 . Število nanodelcev v industrijskih obratih je torej vsaj 10- do 100-krat večje, hkrati pa gre praviloma za nanodelce na osnovi železa, ki vplivajo na živčne celice.

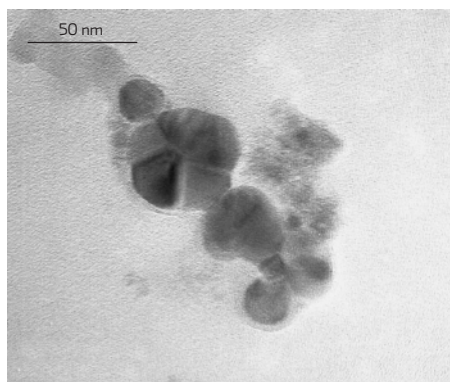
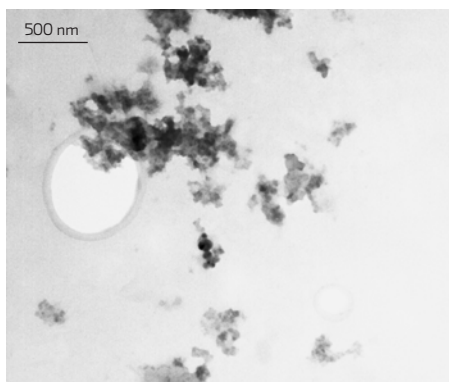
Meritve nanodelcev v industrijskih halah so težavne, še posebej, če upoštevamo, da so edini primerni detektorji preveliki, da bi jih delavci lahko nosili na sebi, tako da ni mogoče ugotoviti, kaj ljudje v resnici vdihujejo. Rezultati meritev s stacionarnimi detektorji služijo torej le kot zelo približna ocena dejanskega stanja. A dejstvo je, da nanodelci v delavnicah so, da vplivajo na zdravje zaposlenih in terjajo raziskave, meritve in ukrepe za izboljšanje zraka. Kombinirane meritve z različnimi metodami so trenutno edini pripomoček za vsaj približno oceno tveganja za zdravje ob prisotnosti nanodelcev na delovnem mestu ⁴³.



Slika 25: Pri varjenju se sprošča več milijonov nanodelcev na vsak cm^3 zraka.

Pri varjenju se lahko sprosti do 40 milijonov nanodelcev v cm^3 zraka, pri brušenju do 200.000, ob tem da je t. i. ozadje (običajno število nanodelcev v zaprtih prostorih) nekaj deset tisoč v cm^3 .

⁴³ Brouwer, D. H. at al., Personal Exposure to Ultrafine Particles in the Workplace: Exploring Sampling Techniques and Strategies, The Annals of Occupational Hygiene 2004, Letnik 48, Št. 5, str. 439–453



Slika 26: Presevni elektronskomikroskopski sliki nanodelcev, zajeti z detekcijsko metodo, ki je v razvoju na Institutu Jožef Stefan (Patentna prijava P-200800256, Urad Republike Slovenije za intelektualno lastnino), v polindustrijskem obratu. Delci so veliki le nekaj nanometrov, a se združujejo v rahlo povezane skupke (leva slika). Z metodo sipanja elektronov je mogoče določiti največji delec z desne slike kot železovega oksida (Fe_2O_3). (avtorica: Maja Remškar, IJS)

Zaključki mednarodnih konferenc

Zaključna mednarodna
konferenca projekta Phare
Twinning »Nadaljnji razvoj
kemijske varnosti«
št. SI 03 IB EC 02,
Brdo pri Kranju, 4. 9. 2006

Predlagana priporočila za regulacijo in varnostne ukrepe na nacionalni in evropski ravni (Maja Remškar):

- Registrirati je treba vse proizvajalce večjih količin (v kg) inženirskih nanodelcev.
- Ustanoviti je treba nacionalno mrežo za varno proizvodnjo in uporabo nanodelcev.
- Zahtevati je treba študije toksičnosti in genotoksičnosti za nanodelce, vsebovane v proizvodih, na podlagi velikostne porazdelitve in ne na osnovi masne oziroma volumenske koncentracije.
- Organizirati in finančno podpreti je treba meritve velikostne porazdelitve nanodelcev na delovnem mestu in v okolju.
- Pripraviti in uvesti je treba zakonodajni postopek za varnostne ukrepe za inženirske in nenamensko proizvedene nanodelce.

- Oceniti je treba ekonomske posledice emisije nanodelcev iz dizelskih motorjev in izgorevanja biomase v okolju.
- Pripraviti je treba varnostne ukrepe za industrijske obrate (vzorčenje izpostavljenosti nanodelcem na delovnem mestu).

Srečanje najbolj razvitih držav na temo nanotehnologije

Za srečanje najbolj razvitih držav na temo nanotehnologije, ki je potekalo 18. oktobra 2006 na University of California, Santa Barbara, v ZDA, je Mednarodni svet za nanotehnologijo (ICON - International Council on Nanotechnology) pripravili dokument z naslovom Review of Safety Practices in the Nanotechnology Industry⁴⁴. V dokumentu je predstavljeno, kako se posamezne države soočajo z varnostnimi vidiki nanotehnologije v industriji.

Preventivni ukrepi za zaščito v delovnem okolju na Japonskem so bili vsebinsko predstavljeni tako:

- osebna zaščita: večina podjetij;
- meritve (monitoring): standardizacija še ni vzpostavljena; nekatera podjetja izvajajo meritve delcev, a ne specifično nanodelcev;
- pogoji transporta in trženja: nekatera podjetja upoštevajo tveganje razširjanja nanodelcev v ozračje, druga ne;
- izpuh in odpadki: večina podjetij uporablja HEPA-filte in naprave za čiščenje plina, nekatera odpadke sežigajo;
- življenjski cikel: nekatera podjetja ne želijo uporabljati nanomaterialov, če to ni nujno, ker je na voljo premalo informacij o varni uporabi;

⁴⁴ <http://cohesion.rice.edu/CentersAndInst/ICON/emplibrary/ICONNanotechSurveyFullReduced.pdf>

- testiranja tveganj: nekatera podjetja izvajajo interna testiranja, druga v povezavi z javnimi raziskovalnimi institucijami (čeprav imajo nekatera lastne laboratorije);
- zbiranje informacij iz vseh možnih virov;
- opozorila: večina podjetij podaja informacije o materialih v »Material Safety Data Sheets«. Ker so lastnosti večine nanomaterialov neznanе, podjetja priporočajo, da se šteje ravnanje z njimi kot tvegano;
- varnostne službe: podjetja ne vzpostavljajo posebnih služb, ampak uporabljajo že obstoječe interne sisteme varnosti.

Priporočila, ki jih je to srečanje prineslo, so naslednja:

- sestaviti je treba navodila za varno uporabo nanomaterialov in ravnanje z njimi;
- uporabljati je treba metode za zaščito zdravja in okolja (osebna zaščita, filtri, digestoriji itd.);
- označevati je treba nanomateriale kot potencialno tvegane, dokler o njih ni dovolj podatkov (brez prisile, na osnovi ozaveščenosti);
- popisati je treba potencialno najbolj kritične nanomateriale in njihovo uporabo;
- popisati je treba proizvajalce nanomaterialov in količino proizvedenih nanomaterialov;
- ugotoviti je treba mejo varnosti za potencialno nevarne nanodelce;
- postaviti je treba pravila za označevanje nanomaterialov;
- na novo je treba premisliti zahteve za »Material Safety Data Sheets«;
- analizirati je treba življenjski cikel nanomaterialov;
- **raziskave je treba usmeriti v reševanje vprašanj vpliva nanomaterialov na zdravje;**
- **zakonodaja mora temeljiti na znanstvenih dokazih o tveganjih v zvezi s proizvodnjo in uporabo nanomaterialov.**

Dakarska deklaracija o nanotehnologiji in inženirskih nanomaterialih

(Intergovernmental Forum on Chemical Safety – IFCS, Forum VI, 15.–19. september 2008)

Na srečanju Medvladnega foruma za kemijsko varnost, ki je na povabilo vlade Senegala potekalo v Dakarju, so bila sprejeta naslednja mnenja in priporočila.

Nanotehnologija in inženirski nanomateriali prinašajo potencialne prednosti, nove priložnosti pa tudi tveganja, ki se jih je treba bolj zavedati.

Delo v zvezi s tem že poteka v okviru mednarodnih organizacij, kot so Organizacija za ekonomsko sodelovanje in razvoj (OECD - Organisation for Economic Co-operation and Development), Mednarodna organizacija za standardizacijo (ISO - International Organization for Standardization), Organizacija Združenih narodov za izobraževanje, znanost in kulturo (UNESCO - United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization) in druge, kot tudi na nacionalni in regionalni ravni ter v aktivnostih nevladnih organizacij. Trenutni napori, da ne bi prišlo do sproščanja nanotehnoških izdelkov in inženirskih nanodelcev, za katere ni povsem jasno, kako tvegani so, se morajo razširiti in ustrezno podpreti. Ob tem je treba poudariti prispevek nanotehnologije in inženirskih nanomaterialov k trajnostnemu razvoju in preprečevanju onesnaževanja za doseg ciljev do leta 2020 ob nujnosti vključevanja ocene tveganja in njegovega obvladovanja. Potrebne so raziskave in strategije za podporo boljše analize potencialnih tveganj za človeško zdravje in okolje. Prizadevati si je treba za enakomerno porazdelitev koristi

ob čim manjšem tveganju, ki ga prinašajo nanotehnologija in inženirski nanomateriali. Upoštevati je treba posebne potrebe in situacijo v razvitih državah in tistih v razvoju.

Forum podpira naslednje aktivnosti, upošteva specifično situacijo v razvitih deželah in v deželah v ekonomskem razvoju ter mednarodno sodelovanje za možnost izgradnje in prenosa tehnologije:

1. spodbuja vlade in industrijo, naj upoštevajo previdnostne ukrepe pri razvoju nanotehnologije in inženirskih nanomaterialov;

2. poziva vlade in nosilce javnih funkcij, naj začnejo dialog z vsemi nosilci javnih pooblastil za upoštevanje potencialnih koristi in tveganj nanotehnologije ter inženirskih nanomaterialov;

3. zahteva od vlad, mednarodnih organizacij in drugih nosilcev javnih funkcij, naj pripravijo razumljive socialne, znanstvene in politične informacije, ki naj bodo na voljo vsem nosilcem javnih funkcij in splošni javnosti, da pride do ozaveščanja o nanotehnologiji in o inženirskih nanomaterialih in se tako pripravijo na nadaljnje ukrepe;

4. vabi nevladne organizacije in njihove mreže, naj igrajo pomembno vlogo pri podpori vladnim aktivnostim, prenosu znanja in izboljšanju demokratične udeležbe pri sprejemanju ukrepov v zvezi z novimi tehnologijami, tudi z nanotehnologijo;

5. zahteva od raziskovalcev in akademske skupnosti, naj identificirajo vrzeli v znanju, ki so potrebne za oceno potencialnih tveganj in koristi nanotehnologije;

6. vabi raziskovalce razvoja tehnologije, zdravstva, varnosti in medicine k sodelovanju pri obstoječih in načrtovanih ustreznih raziskavah;

7. širi informacije o raziskovalnih postopkih in podpira boljše analize potencialnih tveganj za zdravje ljudi in okolja;

8. vabi industrijo, naj v svoj nadzor in upravljanje vključi varnost, tako na delovnem mestu kot pri varovanju okolja, in naj sodeluje z nosilci javnih pooblastil;

9. zahteva od industrije, naj vpelje ustrezne programe za varnost na delovnem mestu in varnostne programe, tudi meritve;

10. spodbuja vlade, naj skupaj z ustreznimi službami promovirajo in širijo informacije, povezane z merilnimi sistemi;

11. vabi države in organizacije, naj aktivno delajo na tem področju in sprožajo prostovoljne povezovalne aktivnosti med partnerji ter tako pomagajo deželam v razvoju in v prehodu zgraditi znanstvena in tehniška strokovna znanja, povezana s koristmi nanotehnologije in inženirskih nanomaterialov;

12. vabi mednarodne organizacije in institucije k sodelovanju in izvrševanju aktivnosti v njihovem mandatu;

13. spodbuja vlade in nevladne organizacije k sodelovanju v pripravi nacionalne zakonodaje ob pomoči ustreznih mednarodnih organizacij;

14. vabi vlade, mednarodne organizacije in nevladne organizacije, naj preučijo možnost razvoja svetovne zakonodaje na tem področju;

15. poziva vlade, mednarodne organizacije in nevladne organizacije, industrijo in druge nosilce moči odločanja, naj podprejo te aktivnosti.

Dodatne informacije

1. Scientific Committee on Emerging and newly-Identified Health Risks (SCENIHR), http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihhr/docs/scenihhr_o_004c.pdf
2. The European Nanotechnology Trade Alliance (ENTA), <http://www.euronanotrade.com/>.
3. BSi-British Standards (www.bsigroup.com/nano):
PAS 130: Guidance on the labelling of manufactured nanoparticles and products containing manufactured nanoparticles,
PD 6699-1: Nanotechnologies-Part 1: Good practice guide for specifying manufactured nanomaterials,
PD 6699-2: Nanotechnologies-Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials.
4. European project: Nanosafe2: Safe Production and Use of Nanomaterials (www.nanosafe.org).

Uporabljena literatura

- [1] Muller, J. et al., Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes, *Toxicol. Appl. Pharmacol* 2005, Letnik. 207, Št. 3, str. 221–231
- [2] Jia, G. et al., Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene, *Environ. Sci. Tech.* 2005, Letnik 39, str. 1378–1383
- [3] Ballou, B., Lagerholm, C., Ernst, L. A., Bruchez, M. P., Waggoner, A. S., Noninvasive imaging of quantum dot in mice, *Bioconjugate Chem* 2004, Letnik 15, str. 79–86
- [4] Long, T. C. et al., Titanium Dioxide (P25) Produces Reactive Oxygen Species in Immortalized Brain Microglia (BV2): Implications for Nanoparticle Neurotoxicity, *Envir. Sci. Technol.* 2006, Vol. 40, Št.14, str. 4346–4352
- [5] Daniells, S., Thing big, think nano, *Breaking News on Food & Beverage Development – Europe*, 19. Dec. 2007, dostopno na internetu na naslovu: <http://www.foodnavigator.com/news/ng.asp?n=82109>
- [6] Renton, A., Welcome to the world of nanofoods, *The Observer* 2008, dostopno na internetu na naslovu: <http://observer.guardian.co.uk/foodmonthly/futureoffood/story/0,,1971266,00.html>
- [7] ElAmin, A., Nano scale coating process developed for baking sector, *Breaking News on Food Processing & Packaging*, 28. Feb. 2007, dostopno na internetu na naslovu: <http://www.foodproductiondaily.com/news/ng.asp?id=74584> (2007)
- [8] Aitken, R. J. et. al., Nanoparticles: An occupational hygiene review, Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive, *HSE Books* 2004, ISBN 0 7176 2908 2

[9] Bouillard, J. et. al., Safety Parameter Characterisation Techniques for Nanoparticles: Parameter Characterisation Techniques for Nanoparticles, *European Strategy for Nanosafety*, Feb. 2008, dostopno na internetu na naslovu: http://www.nanosafe.org/home/liblocal/docs/Dissemination%20report/DR2_s.pdf

[10] Luis, M. in Marzán, L., Nanometals: Formation and color, *Materials Today* 2004, Letnik 7, Št. 2, str. 26–31

[11] Pisanic, T. R. et al., Nanotoxicity of iron oxide nanoparticle internalization in growing neurons, *Biomaterials* 2007, Letnik 28, Št. 16, str. 2572–2581

[12] The NanoGallery: http://nanozine.com/Dr.R.Smallley_Nobel.htm

[13] Gatti, M. A., University of Modena & Reggio Emilia, Italija, dostopno na internetu na naslovu: http://www.uk.gov.si/fileadmin/uk.gov.si/pageuploads/pdf/The_COMPENDIUM_of_PRESENTATIONS_compressed_1_.pdf

[14] Bradley, C., Pyrotechnic Chemicals, *PyroUniverse* 2004, dostopno na internetu na naslovu: <http://www.pyrouniverse.com/chem.htm>

[15] Sondi, I., Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 2004, Letnik 275, Št. 1, str. 177–182

[16] Elechiguerra, J. L. et al., Interaction of silver nanoparticles with HIV-1, *J. Nanobiotechnology* 2005, Letnik 3, Št. 6, str. 1-10

[17] Carlson, C., In vitro toxicity assessment of silver nanoparticles in rat alveolar macrophageSA - A thesis submitted for the degree of Master of Science, California State University, 2006, dostopno na internetu na naslovu: http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/Carlson%20Catalaya.pdf?acc_num=wright1152643646.

[18] Miller, G. in Senjen, R., Out of the laboratory and on to our plates: Nanotechnology in Food & Agriculture, *Friends of the Earth* 2008,

dostopno na internetu na naslovu: http://www.foeeurope.org/activities/nanotechnology/Documents/Nano_food_report.pdf

[19] Dunford, R. et al., Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients, *FEBS Letters* 1997, Letnik 418, Št. 1, str. 87–90

[20] Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on Titanium dioxide, *European Food Safety Authority*, 8. Dec. 2004, dostopno na internetu na strani: http://www.efsa.europa.eu/EFSA/efsa_locale-1178620753812_1178620762898.htm

[21] Ashwood, P., Thompson, R., Powell, J., Fine particles that adsorb lipopolysaccharide via bridging calcium cations may mimic bacterial pathogenicity towards cells, *Exp. Biol. Med.* 2007, Letnik 232, str. 107–117

[22] Commission on Life Sciences, Toxicity of Military Smokes and Obscurants, Letnik 2, *National Academies Press* 1999, str. 68–96

[23] Wang, B. et al., Acute toxicity of nano- and micro-scale zinc powder in healthy adult mice, *Toxicology Letters* 2006, Letnik 161, Št. 2, str. 115–123

[24] Chen, Z. et al., Age-Related Differences in Pulmonary and Cardiovascular Responses to SiO₂ Nanoparticle Inhalation, *Environ. Sci. Technol.* 2008, Letnik 42, Št. 23, str. 8985–8992

[25] Lin, W. et al., In vitro toxicity of silica nanoparticles in human lung cancer cells, *Toxicology and Applied Pharmacology* 2006, Letnik 217, Št. 3, str. 252–259

[26] Amann, M., et al., A final set of scenarios for the Clean Air For Europe (CAFE) programme, CAFE Scenario Analysis Report Nr. 6, dostopno na internetu na naslovu: http://www.iiasa.ac.at/rains/CAFE_files/CAFE-D3.pdf

- [27] Kakovost zraka v Sloveniji v letu 2007, Agencija Republike Slovenije za okolje, Ljubljana, Julij 2008, dostopno na internetu na naslovu: <http://www.arso.gov.si/zrak/kakovost%20zraka/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/LETNO2007.pdf>
- [28] Kulkarni, N. et al., Carbon in Airway Macrophages and Lung Function in Children, *The New England Journal of medicine* 2006, Letnik 355, Št. 1, str. 21–30
- [29] Grigg, J., Carbon in airway macrophages and lung function in children, *Eur. Respir. Rev.* 2008, Letnik 17, str. 18–19
- [30] Lingard, J. J. N. et al., Observations of urban airborne particle number concentrations during rush-hour conditions: analysis of the number based size distributions and modal parameters, *Journal of Environmental Monitoring* 2006, Letnik 8, Št. 12, str. 1203–1218
- [31] Clouter, A., Brown, D. et. al., Inflammatory Effects of Respirable Quartz Collected in Workplaces versus Standard DQ12 Quartz: Particle Surface Correlates, *Toxicological Sciences* 2001, Letnik 63, Št. 1, str. 90–98
- [32] Donaldson, K. et al., Proinflammogenic Effects of Low-Toxicity and Metal Nanoparticles In Vivo and In Vitro: Highlighting the Role of Particle Surface Area and Surface Reactivity, *Inhalation Toxicology* 2007, Letnik 19, Št. 10, str. 849–856
- [33] Brouwer, D. H., Personal Exposure to Ultrafine Particles in the Workplace: Exploring Sampling Techniques and Strategies, *The Annals of Occupational Hygiene* 2004, Letnik 48, Št. 5, str. 439–453
- [34] <http://cohesion.rice.edu/CentersAndInst/ICON/emplibary/ICONNanotechSurveyFullReduced.pdf>

