

Úvod do problematiky

Nanočástice (NPs) jsou definovány jako částice, jejichž všechny tři dimenze se nachází v rozmezí velikostí 1 – 100 nm. Touto velikostí spadají i do skupiny koloidů charakterizovaných obvykle jako částice o velikosti mezi 1 nm a 1 μm .¹ Díky tomu se předpokládá využití principů koloidní chemie na výzkum a modelování chování nanočástic.² Základní otázkou zůstává, zda se NPs chovají podobně jako mikročástice, nebo je jejich toxicita a biodostupnost jiná – větší.³ V literatuře jsou nejčastěji diskutovány nanočástice fullerenu (C_{60}), oxidu titaničitého (TiO_2) a stříbra (Ag), které se používají v laboratorních studiích. V posledních patnácti letech jsou NPs považovány za potenciální risk, ačkoliv jsou v rámci legislativy poněkud opomíjeny. Současný výzkum se zaměřuje na pochopení osudu a toxicity NPs jak ve vodním tak půdním prostředí.²

Zdroje a vstupy nanočástic do ekosystému

Hlavním alochtonním zdrojem NPs jsou uměle vyráběné nanomateriály, které rozdělujeme do sedmi tříd. Jedná se o uhlíkové nanomateriály (CNTs), semikonduktory (kvantové tečky pro označování proteinů), oxidy kovů (především zinku), nanopolymery (např. dendrimery – syntetické polymery s větvičí se, stromovitou strukturou), nanojíly, emulze (latex) a kovy (např. stříbro).³ Nejčastěji se NPs do vody dostávají ve formě rozptýlených emisí produkovaných jako součást běžných laků (TiO_2), opalovacích krémů (TiO_2 , ZnO), textilií (Ag NPs), chemie pro sanaci půdy (Fe NPs), leštidel (silikonové NPs) nebo přísad do pohonných hmot (CeO_2 , Obr. 1).² V porovnání s přímým vstupem nanomateriálů do vodního prostředí díky rozlivům, uvolněním ze sedimentů, atmosférickou depozicí či půdním odtokem se ukázaly být významnějším zdrojem odpadní vody. Přirozeně se NPs vyskytují v jemných frakcích koloidních jíílů, jako součást minerálních sraženin (oxidy a hydroxidy hliníku, železa a manganu) či v rozpuštěné organické hmotě (huminové kyseliny).³



Obr. 1: Příklady produktů obsahujících nanomateriály.

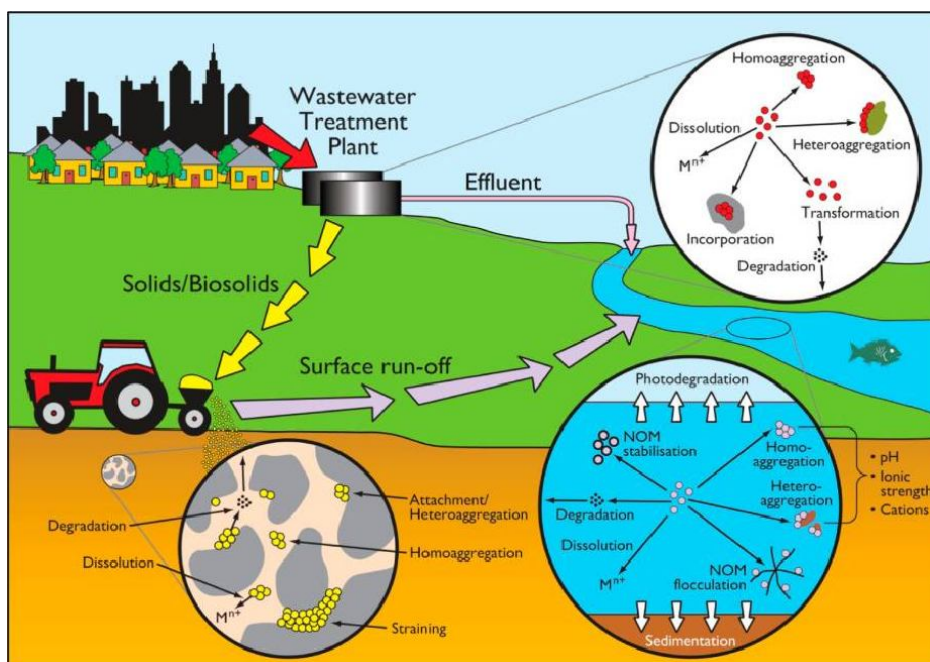
Osud nanočástic v prostředí

Biodostupnost NPs v přirozeném prostředí je kriticky ovlivněna zvláště změnou velikosti částic, povrchového náboje a chemické formy. Nejdůležitějšími procesy kontrolujícími chování NPs v syntetických médiích se ukázalo být shlukování (tzv. agregace) a rozpouštění. V tomto případě, ale nejde o „rozpuštění“ v pravém slova smyslu, používá se spíše ve významu „tvořící stabilizovanou suspenzi“. Mnoho nanomateriálů je hydrofobních a tedy nerozpustných ve vodě (např. CNTs nebo fullereny). Díky tomu bylo měření rozpustnosti v odborných studiích často zanedbáváno a to i přesto, že rozpustné frakce kovových iontů jsou jedny z nejtoxičtějších ve vodním i suchozemském prostředí.³ Například oxid zinečnatý (ZnO) je tradičně považován za nerozpustný. Tato hypotéza byla vyvrácena, když během 6 hodin byly NPs ZnO rozpuštěny do koncentrace zinku 6 mg/L v měkké vodě o pH 7.5. Toxickou hranicí zinku se přitom udává 5 mg/L.⁵ Dalším příkladem je rozpouštění stříbra spojené s oxidací povrchového náboje na Ag^+ , které je ve velikosti NPs vysoce toxické v porovnání se stříbrem o mikrometrové velikosti.³

Očekávaná koncentrace umělých nanomateriálů v přírodních sladkých vodách je obvykle pod 20 $\mu\text{g/L}$, koncentrace přírodních koloidů mezi 1 a 20 mg/L (například v půdě jsou koncentrace mnohem vyšší a v mořské vodě zase nižší než udané hodnoty pro sladkou vodu). Proto se předpokládá, že proces heteroagregace přírodních koloidů (agregace probíhající v suspenzi skládající se z různorodých koloidních částic) hraje hlavní roli v osudu NPs. Tento proces byl pro nedostatek přesnějších analytických nástrojů popsán jako řídicí mechanismus u kombinací vysoké koncentrace nanomateriálů a nízké koncentrace přírodních koloidů.³

V pochopení osudu umělých nanomateriálů velmi pomohla znalost chování koloidů, do nichž se NPs shlukují v procesu agregace. Výsledkem jsou částice o velikosti 100 – 1000 nm. Shlukování je kontrolováno povrchovým nábojem, velikostí částice a jejím tvarem, který ovlivňuje další chemické interakce. Nejrychleji se shlukují částice s téměř neutrálním nábojem. Predikce shlukování byly dosud nekomplexní vzhledem k množství faktorů měnících vlastnosti NPs včetně interakce složek vodního prostředí.³ Důležitými složkami vodního prostředí ovlivňující osud NPs je přítomnost organické hmoty (NOM), koncentrace a typ přirozeně se vyskytujících NPs a koloidních látek či rychlost rozkladu aglomerátů.⁴ Tyto vlastnosti ovlivňují koncentraci a velikost částic na nano (10^{-9}) úrovni a následně i na makro úrovni.²

Pro pochopení interakcí nanomateriálů s organickou hmotou, byl výzkumu podroben účinek huminových kyselin. Ty tvoří spolu s fulvinovými kyselinami a hrubou organickou hmotou frakce NOM.³ Složení přirozené organické hmoty podporuje či zabraňuje shlukování NPs ovlivněním povrchového náboje částic.² Ukázalo se, že přidavek těchto kyselin obohatil disperzi mnohostěnných uhlíkových nanotrubiček (CNTs) a podpořil stabilitu NPs fullerenu, zlata, stříbra a oxidů železa, hliníku a titanu. Tyto účinky jsou závislé na povrchovém náboji, který je úzce spojen s pH roztoku. Zajímavostí byl účinek kyselin na snazší rozpad agregátu NPs oxidu železa při neutrálním pH.⁶ Celkově lze předpokládat, že interakce s organickou hmotou povede ke stabilizaci NPs ve vodních systémech za přítomnosti přirozené koncentrace v přírodě se vyskytujících koloidů. Nicméně tyto závěry byly učiněny pro sladkovodní systémy s malou iontovou silou.³ V mořské vodě se budou vyskytovat převážně agregované nanomateriály, jak bylo demonstrováno pro citrát a polyvinylpyrrolidon (PVP) potažený stříbrnými NPs.⁷ Obecně platí, že s rostoucí salinitou (koncentrací iontů = iontovou silou) se zvyšuje elektroforézní pohyblivost částic až do bodu maximální agregace. Proto je nenabitě PVP více stabilní než tyto agregáty a bez přidavku stříbrných NPs netvoří shluky. Významnou roli ve stabilizaci/agregaci NPs hraje opět proces heteroagregace s přirozeně se vyskytujícími koloidy ve vodách v protikladu k homoagregaci ve filtrovaných vodách (např. u ČOV, Obr. 2).³

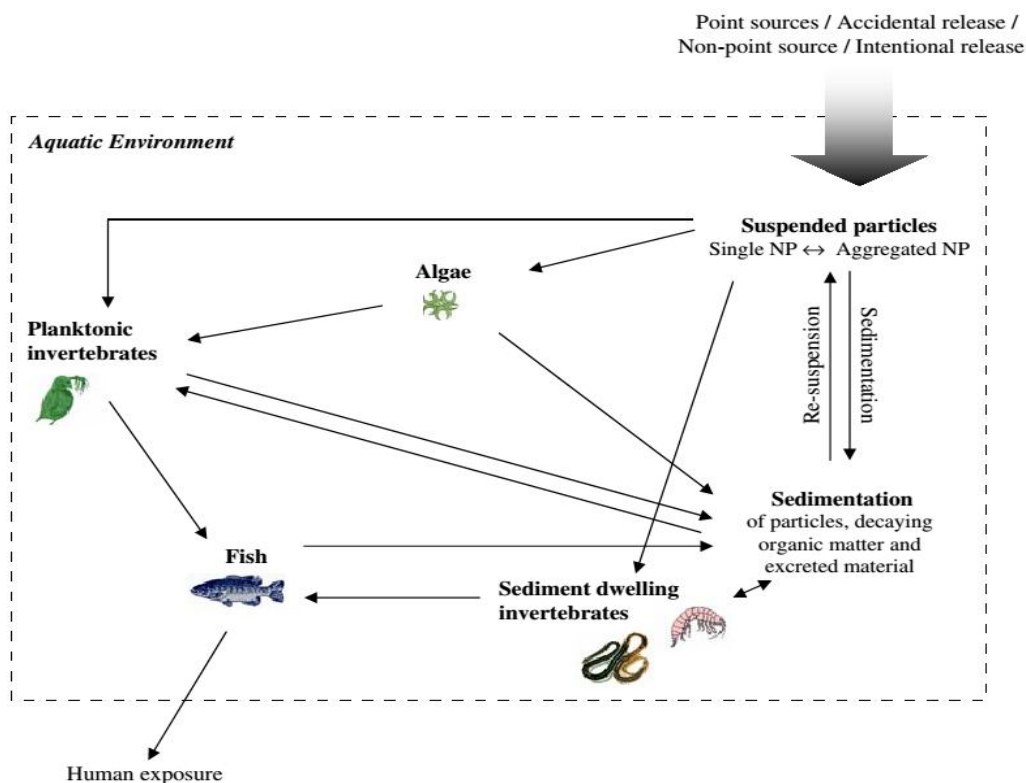


Obr. 2: Možné vstupy nanomateriálů do prostředí a jejich transformace.³

Osud NPs v odpadních vodách byl z důvodu nedostatku dat pouze odhadnut. Udává se, že 97% částic je odstraněno během procesu čištění odpadních vod. Tato informace je založena na publikacích o efektivnosti odstraňování částic menších než 1 μm .⁸ Negativní důsledky na odstraňování NPs mohou mít čisticí prostředky, produkty na odbourávání proteinů nebo povrchově aktivní látky, které stimulují rozklad agregátů či zabraňují jejich vzniku až u 6% NPs. Následkem toho NPs prochází do recipientu.⁹

Účinek nanočástic na biotu a potenciální rizika

V případě řas byla zjištěna přímá toxicita NPs adsorpcí na povrch buněk řas a narušení membránového transportu.⁵ Vyšší organismy byly vystaveny toxicitě NPs přímým požitím vody obsahující NPs.³ Výzkum toxicity NPs byl prováděn na mnoha druzích bezobratlých. Mezi nejběžnější modelové organismy patřili zástupci koryšů, konkrétně *Daphnia magna* (Cladocera) jako zástupce zooplanktonu, *Amphiascus tenuremis* (Copepoda) a *Hyallela azteca* (Gammaridae) jako zástupci zoobenthosu. Dále byli využiti zástupci žížal (*Lumbriculus variegatus* – žížalice pestrá) a měkkýšů (mlž *Elliption complanata*, Obr. 3).¹⁰



Obr. 3: Potravní síť v běžném akvatickém systému zahrnující možné způsoby expozice organismů vůči NPs po vypuštění částic do prostředí.¹⁰

Pionýrský výzkum akutní toxicity NPs vystavil jedince *D. magna* na 48 hodin 35mg/L fullerenu C₆₀. Pro nízkou toxicitu však nebylo zjištěno LC₅₀. Když v dalším testu změnili rozpouštědlo, dosáhli LC₅₀ při koncentraci 0.8 mg/L.¹¹ Nicméně se stále objevují pochybnosti o vlivu použitého rozpouštědla a celkové přípravy testovaného roztoku na chování NPs během testu. Tyto interakce bude třeba detailněji prozkoumat v dalších studiích. Dalším problémem je forma NPs v jaké jsou organismům k dispozici.¹⁰ *D. magna* se živí buňkami v mikrometrové velikosti, je tedy zřejmé, že samotné NPs jsou příliš malé. Na druhou stranu při expozici *Daphnia* agregátům TiO₂ a C₆₀ byl pozorován jejich příjem do těla hrotnatky, což naznačilo, že velikost agregátů se pohybuje v mikrometrech. Po 48 hodinách byly agregáty ze zažívacího traktu opět vyloučeny.¹⁰ Nicméně byl pozorován transport polystyrenových NPs ze zažívacího ústrojí do dalších tkání hrotnatky. Pokud existují frakce NPs, které neprocházejí systémem a zůstávají v těle organismů, jedná se o potenciální hrozbu bioakumulace a následně i toxického efektu.¹²

Dlouhodobé efekty jsou známy v podobě adheze agregátů do exoskeletonu u korýšů, opět pro TiO₂ a C₆₀, které vedou ke snížení pohyblivosti jedince a změně chování (cyklické pohyby nebo narážení do stěn nádoby).¹³ U mořského bentického klanonožce byl pozorován efekt expozice NPs vedoucí ke zvýšené kumulativní mortalitě během ontogeneze a snížené úspěšnosti dosažení adultního stádia (dospělce).¹⁰ Subletání efekty u sladkovodních mlžů byly studovány po 24 hodinové expozici teluridu kadmia. Koncentrace 1.6–8 mg/L významně ovlivnily fagocytovou aktivitu, životnost hemocytů či oxidativní stres žaber.¹⁴

NPs mohou sloužit také jako prostředník pro transport přidružených látek díky velkému povrchu a malé velikosti částic, které mohou proniknout snáze membránami. V tomto smyslu bylo upozorněno především na vliv fulerenových CNTs, které byly navrženy jako potenciální transportér drog (např. léčiv) přes bariéru krev-mozek. Následkem toho byl podpořen výzkum, který prokázal vliv kontaminovaného sedimentu na imunitu hrotnatek přispěním ke koncentraci částic v tkáních.¹⁰

Vzhledem k adsorpci NPs na buňky řas, které jsou posléze pozřeny filtrátory a seškrabávači, lze předpokládat biokoncentraci částic a jejich transfer do vyšších trofických úrovní.¹⁰ Pro vodní ekosystémy je však potřeba více studií, které by objasnily pohyb NPs napříč různými trofickými úrovněmi.³

Potenciální risk byl vzhledem k nedostatku dostupných informací hodnocen ve smyslu poměru v prostředí vyskytujících se koncentrací vůči koncentracím s nulovým efektem.

Hodnocení koncentrací v prostředí a zvláště predikce těchto koncentrací je založena na znalosti osudu NPs a transportních kanálů nanomateriálů do prostředí (Obr. 2). Problémem zůstává výběr hodnotícího postupu, který by zahrnul kompletní škálu možných zdrojů a zároveň bral v úvahu vývoj trhu a poptávky po nanomateriálech, jejichž znalost by umožnila lépe predikovat zvýšení či snížení expozice NPs. Na základě dostupných dat je většina NPs zachytávána v průběhu čištění odpadních vod a jen velmi nízké koncentrace pronikají do vodního prostředí. Většina NPs v prostředí by se měla akumulovat v bentických sedimentech, u nichž zatím nebyla zcela prostudována akumulace NPs. Celkově je zjištěný environmentální risk velmi nízký, ačkoliv jsou doporučeny další studie, které by vypnily bílá místa (např. osud NPs během čištění odpadních vod, akumulace NPs v sedimentech, interakce NPs s dalšími složkami prostředí, apod.).³

Pro zhodnocení potenciálního risku NPs bylo navrženo několik programů, např. dobrovolný program pro nanotechnologie navržený Agenturou ochrany prostředí USA vyzývající producenty produktů využívajících nanočástice ke zveřejňování informací o konkrétních NPs. Problémem je nedostatek důvěryhodných informací o NPs ze strany firem vzhledem k nedostatku informací o expozici NPs do prostředí.²

Reference

¹ ISO (International Standards Organization) 2008: Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. ISO/TS 27687: 2008 (E), Geneva, Switzerland.

² Arvidsson R., Molander S., Sandén B. A. & Hassellöv M., 2011: Challenges in exposure modeling of nanoparticles in aquatic environments. *Human and Ecological Risk Assessment* 17 (1): 245–262.

³ Batley G. E., Kirby J. K. & McLaughlin M. J., 2012: Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. *Accounts of Chemical Research* 46 (3): 854–862.

⁴ Christian P., Von der Kammer F., Baalousha M., 2008: Nanoparticles: structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. *Ecotoxicology* 17: 326–343.

⁵ Franklin N. M., Rogers N. T., Apte S. C. & Casey P. E., 2007: Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchnerilla*

subcapitata): the importance of particle solubility. *Environmental Science & Technology* 41: 8484–8490.

⁶ Baalousha M., 2009: Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. *Science of the Total Environment* 407: 2093–2101.

⁷ Huynh K. A. & Chen K. L., 2011: Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Environmental Science & Technology* 45: 5564–5571.

⁸ Mueller N. C. & Nowack B., 2008: Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science & Technology* 42: 4447–4453.

⁹ Limbach L. K., Bereiter R., Müller E., Krebs R., Gälli R. & Stark W. J., 2008: Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency. *Environmental Science & Technology* 42: 5828–5833.

¹⁰ Baun A., Hartmann N. B., Grieger K. & Kusk K. O., 2008: Ecotoxicity of engineered nanoparticles to aquatic invertebrates: a brief review and recommendations for future toxicity testing. *Ecotoxicology* 17: 387–395.

¹¹ Lovern S. B. & Klaper R., 2006: *Daphnia magna* mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C-60) nanoparticles. *Environmental Toxicology & Chemistry* 25: 1132–1137.

¹² Rosenkranz P., Fernandes T. F., Chaudhry Q. & Stone V., 2007: Effects of a model nanoparticle and manufactured nanoparticles on *Daphnia magna*. *Proceedings from Nanotoxicology, 2nd Information Conference, 19–21 April 2007, San Servolo, Venice, Italy*, pp 42–43.

¹³ Lovern S. B., Strickler J. R. & Klaper R., 2007: Behavioral and physiological changes in *Daphnia magna* when exposed to nanoparticle suspensions (titanium dioxide, nano-C60, and C60HxC70Hx). *Environmental Science & Technology* 41: 4465–4470.

¹⁴ Gagne F., Auclair J., Turcotte P., Fournier M., Gagnona C., Sauve S. & Blaise C., 2008: Ecotoxicity of CdTe quantum dots to freshwater mussels: impacts on immune system, oxidative stress and genotoxicity. *Aquatic Toxicology* 86: 333–340.