

Vplivi in tveganja nanotehnologij in nanomaterialov na okolje in zdravje ljudi

Effects and Risks of Nanotechnologies and Nanomaterials on Environment and Human Health

Pregledni znanstveni članek/*Scientific Review*

Prispelo/Received 10-2014 • Sprejeto/Accepted 02-2015

Izvleček

Razvoj nanomaterialov in njihova uporaba v tekstilstvu sta velika priložnost za izdelavo novih izdelkov z različnimi funkcionalnimi in tehnološkimi lastnostmi, vendar razvoj poleg priložnosti pomeni tveganja za okolje in zdravje ljudi v obliki nanoonesnaževanja ter toksičnih vplivov na žive organizme. V prispevku so obravnavani okoljski vplivi in zdravstvena tveganja nanomaterialov, ki se najpogosteje uporabljajo v tekstilstvu, kot npr. nanodelci srebra (Ag), silicijevega dioksida (SiO₂), titanovega dioksida (TiO₂), cinkovega oksida (ZnO), aluminijevega oksida (Al₂O₃), aktivnega oglja, nanogлина in ogljikove nanocevke (CNT).

Ključne besede: nanotehnologija, nanomateriali, življenjski cikel izdelka, nanodelci srebra, nanodelci silicijevega dioksida, nanodelci titanovega dioksida, nanodelci cinkovega oksida, nanodelci aluminijevega oksida, nanogлина, ogljikove nanocevke, toksičnost

Abstract

Development of nanomaterials and their use in the textile field is opening new opportunities for products with special functional and technological features; however, there is also expressed concern over the environmental and human health aspects of nanomaterials. This paper discusses the environmental impacts and health risks of nanomaterials commonly used in textiles, e.g. silver nanoparticles (Ag), silica nanoparticles (SiO₂), titanium dioxide nanoparticles (TiO₂), zinc oxide nanoparticles (ZnO), nanoparticles of aluminum oxide (Al₂O₃), carbon-black nanoparticles, montmorillonite and carbon nanotubes (CNT).

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, product life cycle, silver nanoparticles, silica nanoparticles, titanium dioxide nanoparticles, zinc oxide nanoparticles, aluminum oxide nanoparticles, montmorillonite, carbon nanotubes, toxicity

1 Uvod

Uporaba nanotehnologije v tekstilstvu omogoča proizvodnjo tekstilij z izboljšanimi ali popolnoma novimi funkcionalnimi lastnostmi, kot so npr. protibakterijske, antistatične in samočistilne lastnosti in ojačenje tekstilij [1], ter hidrofobne, hidrofilne in superhidrofilne lastnosti, sposobnost doseganja UV-zaščitnih in ognjevarnih lastnosti [2], z zdravstvenega

in okoljskega vidika pa je vključevanje nanomaterialov v/na tekstilije priložnost in hkrati tveganje. Na eni strani nanotehnologije/nanomateriali omogočajo alternativo potencialno nevarnim kemikalijam, npr. nadomeščanje sredstev za zaviranje gorjenja, ali pa lahko z njeno pomočjo razvijemo okolju prijaznejše metode proizvodnje, medtem ko po drugi strani nanotehnologije/nanomateriali pomenijo tveganje za zdravje človeka in morebitne

negativne okoljske vplive. Ob nadzorovanju in omejevanju le-teh se je treba zavedati pomanjkanja ustreznih zakonodajnih meril in predpisov [3].

Nenadzorovano sproščanje ali izločanje nanomaterialov s/iz tekstilij je resen in velik problem tako za okolje kot za ljudi, resnost grožnje pa določata življenjski cikel nanotekstilije [4] in sama oblika izdelka; npr. iz geotekstilije se lahko nanomaterial neposredno sprošča v okolje ter ogroža kopenske organizme in rastline, medtem ko sproščajoči se nanomateriali iz oblačil pridejo v neposreden stik s človekom in končajo v odpadnih vodah, od koder lahko znova preidejo v okolje [5].

Do tveganja zaradi emisij nanomaterialov, ki jih uporabljamo pri proizvodnji tekstilij, kot so npr. nanosrebro (Ag), titanov dioksid (TiO_2), silicijev dioksid (SiO_2), cinkov oksid (ZnO), ogljikove nanocevke (CNT) in drugi, pride tako zaradi izpostavljenosti tem materialom kot zaradi njihove toksičnosti [4]. Postopki in načini izdelave nanotekstilij so opisani v prejšnjih objavah [1, 2]. Zaradi raznolikosti teh materialov, kot so razlike v morfoloških značilnostih, velikosti, čistoti, kristaliničnosti, specifični površini, poroznosti in gostoti, je temelj za oceno tveganj nanomaterialov težko postaviti. Trenutno je še vedno veliko neznanega glede tveganj, ki jih pomenijo nanomateriali [6], kot npr. učinki dolgoročne izpostavljenosti nanomaterialom in njihova bioakumulacija.

Lastnosti, ki jih tekstilije pridobijo z uporabo nanomaterialov, so lahko le estetske narave (npr. luminescenca), lahko pa se jim izboljšajo dimenzijska stabilnost, odpornost proti mečkanju, madežem, gorenju, UV-žarkom, različnim mikroorganizmom, izboljšajo se lahko njihova električna prevodnost, hidrofobnost, transport vlage, trdnost, pridobijo lahko samočistilne lastnosti ipd. Te lastnosti dajejo tekstilnim izdelkom višjo dodano vrednost, nanotehnologija pa lahko zmanjša procesne stroške, porabo energije in potrebe po kemijskih poobdelavah [7, 8].

Z vgradnjo nanomaterialov v tekstilne izdelke, kar je mogoče izvesti z različnimi tehnikami z nanosom nanoprevlek na tekstil, z izdelavo nanokompozitnih vlaken ali z izdelavo nanovlaken, dobimo t. i. nanotekstilije. Nanomaterial je lahko v tekstilijo vgrajen med samo izdelavo vlakna, lahko je porazdeljen po celotnem volumnu vlakna ali pa se nahaja samo v sredici vlakna s strukturo jedro-ovojnica, lahko pa je v tekstilijo vgrajen v zadnji fazi proizvodnje, med

poobdelavo tekstilij, kjer je lahko vezan neposredno na samo vlakno ali pa je nanj nanosen s sol-gel ali polimernim nanosom [1, 2, 7]. Nanomaterial je lahko nanosen na tekstilijo v različnih oblikah: v obliki posameznih nanodelcev različnih morfologij, v obliki aglomeriranih ali agregiranih nanodelcev, lahko pa so nanomateriali nanoseni v obliki tankih nanosov [9]. Tako se glede na dizajn in zunanje vplive nanomaterial med uporabo nanotekstilije lahko sprošča v obliki posameznih nanodelcev, aglomeriranih ali agregiranih nanoskupkov ali v obliki nanoporoznih matric ali nanosov [5].

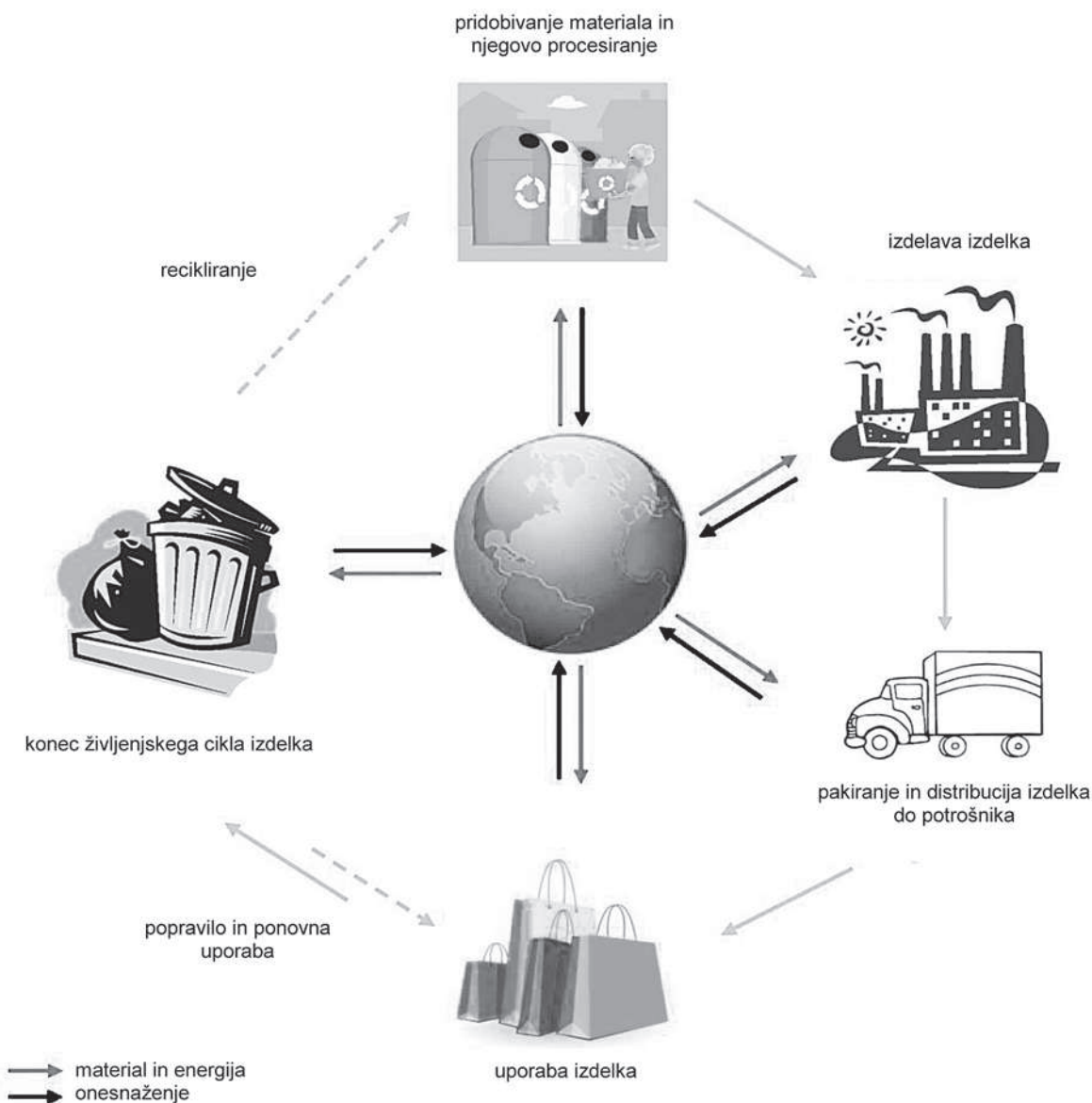
2 Vplivi in tveganja nanomaterialov za okolje in zdravje

Nekatere raziskave [7, 10–12] so pokazale, da prihaja do nenamenskega sproščanja nanomaterialov z ali iz nanotekstilij najpogosteje pod vplivom gnetenja, toplote in pritiska, npr. med pranjem in nego nanotekstilij (npr. likanje, pranje, kemično čiščenje itd.), zaradi delovanja mikrobov, raznih organskih in anorganskih topil ter zaradi delovanja potu.

Posledično je poznavanje življenjskega cikla nanotekstilij nujno za razumevanje vpliva izpostavljenosti in tveganja tako za človeka kot za okolje. To vključuje oceno vplivov, ki nastanejo tako pri proizvodnji, distribuciji, uporabi, kot pri končnem odlaganju nanotekstilnega izdelka [13, 14].

Do izločanja nanomaterialov v okolje lahko pride že med pridobivanjem izhodnih surovin in transportom le-teh do industrijskih obratov in drugih proizvodnih enot, najpogosteje v obliki emisij, med proizvodnim procesom končnega izdelka, uporabo le-tega in njegovega shranjevanja ali recikliranja po odsluženem namenu. Količina nanodelcev, ki se pri tem sprosti, je odvisna od številnih dejavnikov, kot so količina nanomateriala v končnem izdelku, trajanje življenjskega cikla izdelka, način vgradnje nanomateriala v izdelek, rokovanje z izdelkom ipd.

Izdelki, v katere so nanomateriali šibko vgrajeni ter se pogosto in intenzivno uporabljajo in negujejo (npr. pogosto čiščenje nanotekstilij), ob koncu svoje življenjske dobe najverjetneje ne bodo vsebovali nanodelcev ali bodo le-ti prisotni v sledovih, medtem ko močno vgrajeni nanomateriali in manj pogosta uporaba izdelka zagotavljata obstojnost izdelka do konca njegove namembnosti in uporabnosti [13].



Slika 1: Življenjski cikel izdelka [15]

Proizvodnja nanotekstilij pomeni do 49,5 % svetovne proizvodnje vsega inženirsko proizvedenega nano-Ag in manj kot 1 % proizvodnje inženirskega nano-TiO₂ in nano-ZnO [16]. S tega vidika lahko nanotekstilije kot morebiten vir sproščanja nanomaterialov pomenijo dodatna tveganja in breme za okolje in zdravje. Večinski delež nanomaterialov iz nanotekstilij naj bi se med življenjskim ciklom nanotekstilije spiral v odpadne vode (do 20 % v primeru nano-Ag), pri tem je količina sproščenega nanomateriala odvisna od načina izdelave nanotekstilije, načina vgradnje nanomateriala v/na tekstilni

substrat, vrste in načina vezave ter matričnega materiala [17]. Nekatere raziskave so pokazale, da naj bi nanomateriali, sproščeni med sežigom nanotekstilij, povzročali manjše tveganje za človeka in okolje [5].

Če želimo oceniti negativne učinke nanomaterialov in njihovo vedenje v okolju, je treba poznati osnovne fizikalno-kemijske lastnosti nanomaterialov, kot so kemijska in fazna sestava, čistota, kristalna struktura, velikost in morfologija nanodelcev ter porazdelitev velikosti nanodelcev, specifična površina, poroznost in gostota, površinske lastnosti nanodelcev

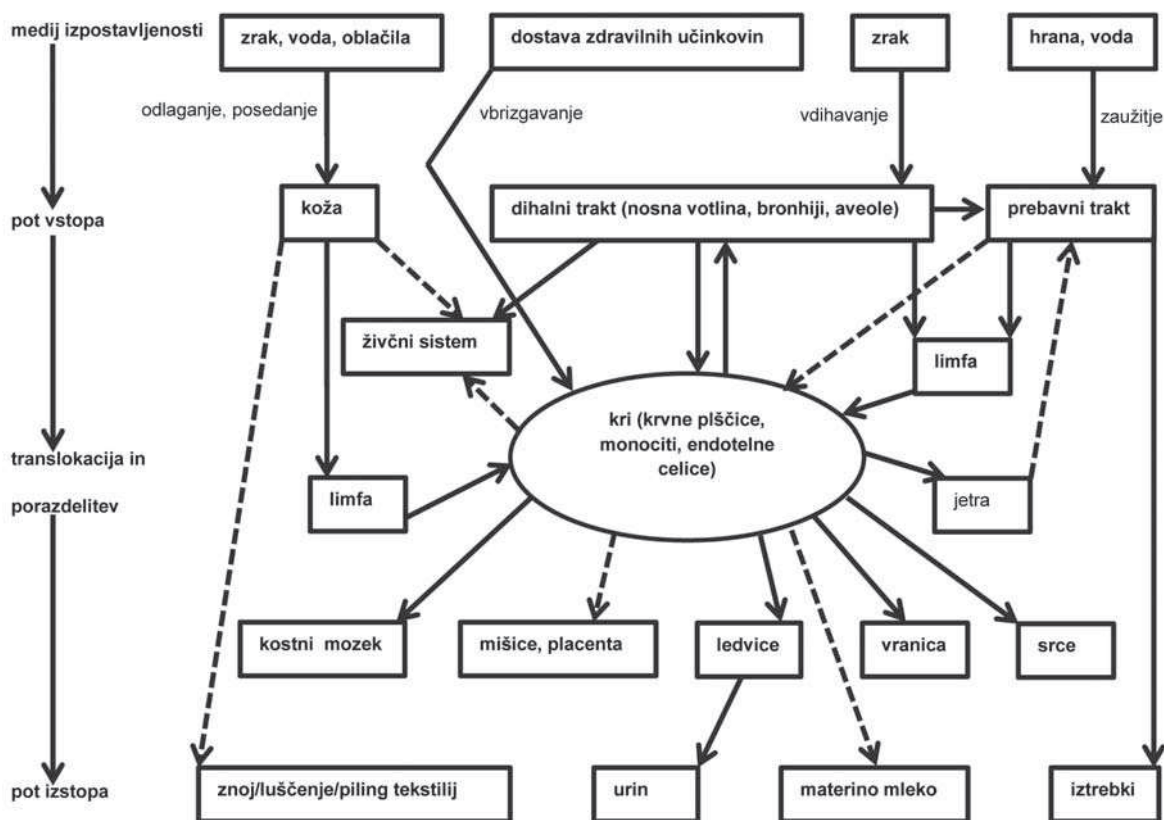
(površinska obdelava, funkcionalizacija), stopnja aglomeracije/agregacije v določenem mediju, topnost v vodi, temperaturna obstojnost, korozivnost ipd. [14, 18, 19].

Kriteriji za sistematično analizo in razlago vpliva nanomaterialov na okolje so kazalci škodljivih učinkov, raztapljanje v vodi in vpliv raztapljanja na zmanjšanje ali povečanje toksičnosti, težnja do aglomeracije ali sedimentacije, sledenje nanomaterialom pri obdelavi odpadnih voda in stabilnost med sežigom, medtem ko so nekateri pomembnejši kriteriji za oceno učinka nanomaterialov na zdravje akutna toksičnost, kronična toksičnost, okvara genskega materiala, prehajanje nanodelcev skozi tkivne pregrade in poškodbe, ki pri tem nastanejo, poškodbe možganov in translokacija nanodelcev ter kožne poškodbe, poškodbe gastrointestinalnega in respiratornega trakta [5, 20].

Nanomateriali, sproščeni v okolje, sčasoma pridejo v stik z živimi organizmi. Raznolikost nanomaterialov, številne možnosti površinske obdelave in dopiranja nanomaterialov ter njihova visoka reaktivnost

so izziv za oceno tveganja sproščanja nanomaterialov v okolje in njihov vpliv na organizme [5]. Zato je v zadnjih letih velik poudarek na razvoju standardizirane terminologije, karakterizacijskih metod, testnih protokolov in ocen tveganj posameznih procesov skozi celoten življenjski cikel nanotekstilije pod okriljem Organizacije za gospodarsko sodelovanje in razvoj (OECD) in Mednarodne organizacije za standardizacijo (ISO) [21].

Biološko pomembni učinki nanomaterialov nastanejo takrat, ko nanomaterial vstopi v telo ali v biološki sistem v zadostnih količinah. V človeško telo lahko nanomateriali vstopijo skozi kožo, prebavila in dihala, kot je to prikazano na sliki 2 [22, 23]. Dostop nanomaterialov v človeški organizem skozi pljuča pomeni največje tveganje. Z gnetenjem nanotekstilij lahko pride do sproščanja nanodelcev, ki jih zlahka vdihnemo. Ti so v našem telesu tujki, ki v organizmu povzročijo vnetni proces. Takšen vnetni proces so opazili po vdihavanju finih (0,1–2,5 μm) in ultra finih delcev (<100 nm) tako pri človeku kot pri testnih podganah [24].



Slika 2: Shematski prikaz mogočih poti vstopa, translokacije in porazdelitve ter poti izstopa nanodelcev v organizmu [23]

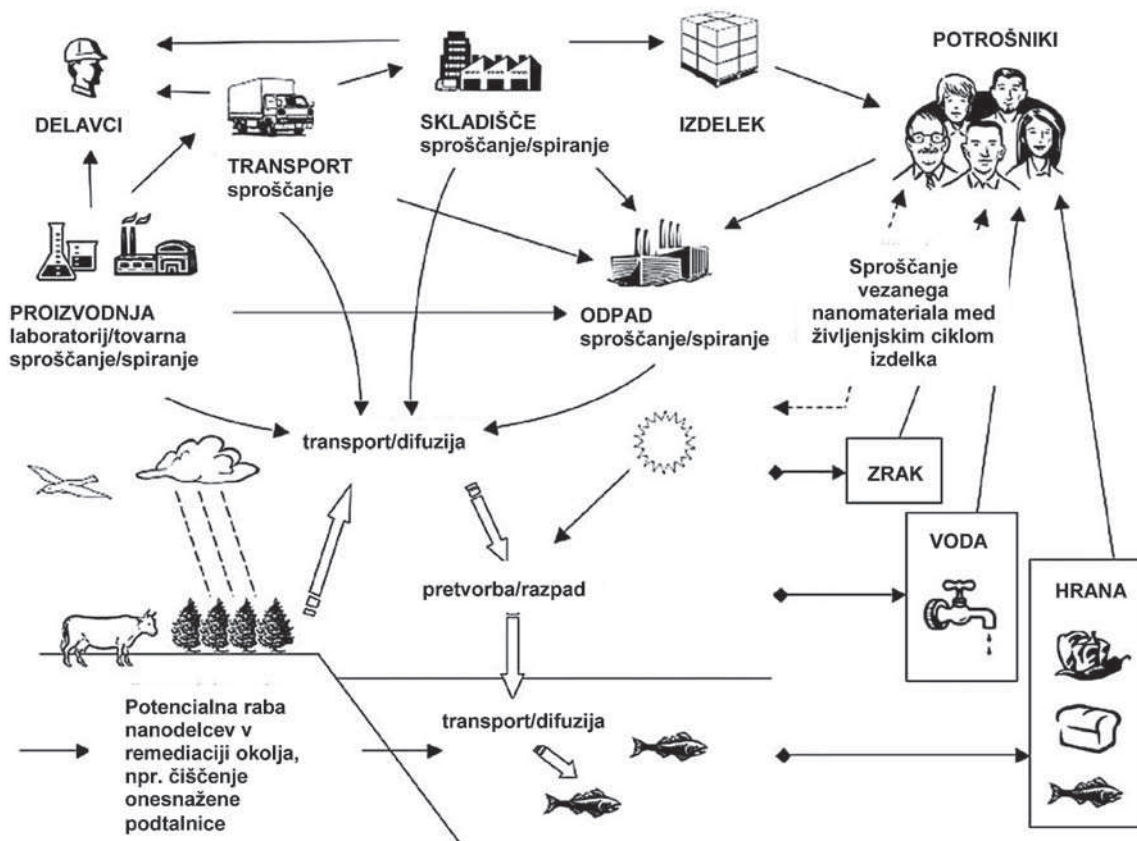
Vnos nanodelcev v organizem skozi kožo pomeni še najmanjše tveganje, čeprav še ni povsem jasno, v kolikšni meri in kako nanomateriali prehajajo skozi kožno tkivo. Nekatere študije kažejo, da nanodelci TiO_2 in ZnO ne prestopijo debelih plasti zdrave kože odraslega človeka [25, 26], medtem ko so druge študije in-vitro in in-vivo pokazale, da nanodelci TiO_2 prehajajo skozi kožo prašiča in skozi kožo miši [27]. Nekatere raziskave so pokazale, da se je iz nanodelcev ZnO sproščal ^{68}Zn , ki so ga zaznali v krvi zdravih prostovoljcev, ko so bili dalj časa izpostavljeni tem nanodelcem [28], medtem ko nekatere druge raziskave poročajo o relativno majhnem dermalnem vnosu Ag-nanodelcev, ki se izrazito poveča pri poškodbah kožnega tkiva [29].

Pri dolgoročnem toksičnem vplivu nanomaterialov na človeka igrata najpomembnejšo vlogo čas izpostavljenosti ter s tem povezan akumulacijski proces v organizmu. Pomembni sta tudi velikost in morfologija nanodelcev; majhni in okrogli nanodelci lažje prodrejo v celične strukture in jih organizem sam tudi najlažje odstrani iz telesa, v primerjavi z dolgimi in vlaknom podobnimi nanodelci (npr. azbestna

vlakna) [5]. Razen tega sferični nanomateriali zavzemajo velikosti, ki omogočajo prehajanje skozi biološke pregrade, kot je npr. krvno-možganska pregrada ali placenta [30].

Nanomaterial na splošno opredelimo kot toksičen material takrat, ko ob vstopu v biološki sistem kemijsko reagira s posameznimi celicami, jih bodisi spremeni ali uniči, ali pa povzroči spremembe v celičnem delovanju. Nanomateriali lahko poškodujejo epiteljska tkiva, povzročijo vnetja, alergije in oksidativni stres, lahko pa preidejo v krvni obtok in po živčnih poteh v možgane. Kot posledica zapletov pri odstranjevanju iz organizma se nanodelci po navadi začno kopičiti v jetrih, ledvicah, vranici, bezgavkah in lahko posledično vodijo do nastanka rakastih stanj ali drugih genskih ter krvožilnih obolenj [31–33].

Ravno to je razlog, da se večina nanomaterialov površinsko modificira, po navadi z inertnimi materiali (npr. silicijev dioksid, biokompatibilni polimeri, ipd), saj se tako zmanjša njihova toksičnost, izboljšajo ali prilagodijo se lahko njihove fizikalno-kemijske lastnosti (npr. električne, magnetne, optične, katalitične ipd.), spremeni se jim lahko funkcionalnost,



Slika 3: Shematski prikaz različnih možnosti izpostavljenosti nanomaterialom [34]

če površinska prevleka vsebuje funkcionalne skupine (npr. amino, merkapti, karboksidi, hidroksi ipd.), ter se zagotovi zadostna kontrola neželenih procesov aglomeriranja in agregiranja nanodelcev [31]. Površinsko modificirani nanomateriali lahko zaradi svoje visoke specifične površine, ki je posledica visokega razmerja med površino in prostornino nanodelcev (A/V), in Brownovega gibanja, ostanejo v posamičnem (individualnem) stanju, dokler površinski nanos zagotavlja njihovo stabilnost v okolju in mediju, v katerem se nahajajo.

V nasprotju s površinsko modificiranimi nanomateriali so nemedificirani nanomateriali izpostavljeni določeni stopnji aglomeracije (šibka vezava) ali agregacije (močna vezava) v večje skupke. Prav tako lahko aglomerirani nanoskupki deaglomerirajo pod določenimi pogoji [5]. Zato so aglomeracija/deaglomeracija in topnost nanomaterialov pomembne karakteristike, ki vplivajo na toksičnost in vedenje nanomaterialov v okolju.

Veliko strokovnjakov namreč meni, da nanodelci zaradi svoje nagnjenosti k aglomeraciji in agregaciji ne pomenijo ekološke nevarnosti, so lažje odstranljivi iz voda ter odpadnega blata čistilnih naprav, medtem ko so v človeškem organizmu nezaželeni in jih je iz telesa veliko težje odstraniti. V naravnem okolju se nanomaterial prek procesov aglomeracije, agregacije in sedimentacije akumulira v sediment, od koder lahko preide v prehranjevalno verigo, kot je to prikazano na sliki 3 [34]. Učinki sedimentiranih nanomaterialov na organizme in prehransko verigo so še vedno v fazi raziskav [24, 35, 36].

2.1 Sproščanje nano-Ag ter njegov vpliv na okolje in žive organizme

Nanodelci srebra so predvsem zaradi dobre protimikrobne aktivnosti ionske oblike Ag^+ industrijsko široko uporabljeni [37], čeprav je srebro v prosti ionski obliki ena najbolj ekotoksičnih kovin. Raziskave z nano-Ag, prisotnim v vodi, so pokazale, da je večina nezaželenih učinkov nano-Ag povezana s sproščanjem ionske oblike srebra [38], ki ima visoko tendenco bioakumulacije [39]. Zadnje raziskave namreč kažejo, da se v realnih okoljskih razmerah nano-Ag, ki je v ionski obliki, v prisotnosti sulfidov hitro pretvori v srebrov sulfid, ki je veliko manj škodljiv kot ionske oblike srebra [40, 41].

Nanodelci srebra so najširše uporabljen nanomaterial na različnih področjih, od elektronike in tekstilstva do biomedicine in farmacije, vendar kljub temu

obstaja malo raziskav o njegovi toksičnosti in usodi v organizmih in ekosistemih [42]. Ionska oblika srebra se dokazano izloča iz kompozitnih polimerov, ki vsebujejo nanodelce Ag [43]. Dokazano je, da se med pranjem nanotekstilij sprošča nano-Ag [44] v nizkih koncentracijah (ng/l) [45]. Večina v okolje sproščenega nano-Ag je v obliki grobih delcev, velikih povprečno okoli 450 nm, ki ga lahko s postopki čiščenja voda v čistilnih napravah odstranijo več kot 90 % [46]. Pomembno je poudariti, da koncentracije nano-Ag pod vrednostjo 1 mg/l vplivajo na nitrifikacijske bakterije, kar lahko vpliva na samo biološko čiščenje v čistilnih napravah [45]. Raziskave so namreč pokazale, da nano-Ag zmanjša denitrifikacijsko aktivnost bakterij [47].

V nasprotju z vplivom toksičnosti nano-Ag na mikroorganizme je vpliv toksičnosti nano-Ag na človeka, sesalce in druge organizme manjši (LD50 500–5000 mg/kg) [42]. Pri ribah nižje koncentracije nano-Ag upočasnijo transport ionov skozi celično membrano škrg [48], višje koncentracije, zlasti v μm območju, pa vplivajo na zakisanje krvi, ki lahko vodi do zastoja krvnega obtoka in pogina [49]. Nanodelci srebra, veliki od 10 do 80 nm, vplivajo na zgodnje faze razvoja ribjih mladit ter povzročajo deformacije hrbtenjače, aritmijo in zmanjšajo sposobnost preživetja rib [50]. Nano-Ag se v škrgah in jetrih rib akumulira in vpliva na slabšo prilagoditev rib na nižje ravni kisika ter spodbuja nastanek oksidativnega stresa, ki poškoduje celične organele in povzroči razna vnetja [51]. Izkazalo se je [38], da so za živali bolj toksični Ag^+ ioni, medtem ko so za sladkovodne alge bolj toksični nanodelci Ag, ki negativno vplivajo na rast in fotosintezo alg.

Zaradi razširjenosti uporabe nano-Ag je izpostavljenost delavcev in potrošnikov relativno velika in je treba naraščajočo uporabo spremljati s pomočjo ustreznih varnostnih testov. Dokazano je, da so vstopne poti nanodelcev Ag v organizem skozi dihalne poti in oralno, zdrava koža pa delcem pomeni pregrado [45]. Eksperimentalni rezultati kažejo, da so pri testnih podganah po vdihu našli nanodelce srebra porazdeljene po vsem telesu [52]. Rezultati testiranja in-vitro kažejo, da nano-Ag vpliva na delovanje mitohondrijev [53] in poškodujejo DNK [54], vendar doslej še ni bilo posebej pojasnjeno, katera oblika nano-Ag (delci, prosti ioni ali kompleksi) povzročajo te učinke. Večina nano-Ag, ki ga vdihnemo, je v ionski obliki in manjši delci pomenijo večje tveganje oz. toksičnost kakor večji delci. Nekatere študije poudarjajo, da je

glavni mehanizem toksičnosti nano-Ag tesno povezan s povečanjem vsebnosti genotoksičnih reaktivnih kisikovih spojin oz. nastankom visoko reaktivnih prostih radikalov, ki lahko v večjih koncentracijah povzročijo oksidativni stres in vodijo do apoptoze in odmrtnosti celic [55]. Dokazano je, da najnižja koncentracija vdihanega nano-Ag, ki negativno vpliva na funkcijo pljuč, znaša $49 \mu\text{g}/\text{m}^3$, medtem ko v koncentracijah okoli $133 \mu\text{g}/\text{m}^3$ povzroči poškodbe jetrnega tkiva [56].

Izpostavljenost potrošnika nano-Ag po oralni poti je relativno redka, pri nanotekstilijah le takrat, ko se tekstilija, ki vsebuje nano-Ag, mehansko dodatno obremenjuje, npr. drgnjenje, gnetenje, pranje ipd. [45].

2.2 Sproščanje nano-SiO₂ ter njegov vpliv na okolje in žive organizme

Nanodelci silicijevega dioksida (SiO₂) so lahko amorfni ali kristalinični, vendar se v večini aplikacij ponavadi uporablja amorfna oblika. Raziskave so pokazale, da je v nasprotju z varno amorfno obliko kristalinična oblika SiO₂ toksična [57].

Pri pranju in negi nanotekstilij se nanodelci sčasoma sproščajo v kanalizacijo. Monitorng čiščenja odpadnih voda je pokazal, da je nanodelce SiO₂ težko odstraniti s klasičnimi postopki čiščenja odpadnih voda, kot so mehansko, kemijsko in biološko čiščenje [58]. Raziskave [59] kažejo, da s pomočjo površinske funkcionalizacije SiO₂ nanodelcev lahko izboljšamo učinek njihovega odstranjevanja iz odpadnih voda. Navadno se SiO₂ v mikrometrskem velikostnem razredu uporablja kot negativna kontrola v toksikoloških testih, saj ima izjemno majhen vpliv na mikroorganizme. Z manjšanjem velikosti v nano območje postaja SiO₂ čedalje bolj toksičen material z negativnimi učinki na organizme že v koncentracijah velikosti nekaj mg/l [60]. Toksikološki testi so pokazali, da so nanodelci SiO₂ pri ribah cebricah, ki so navadno zelo odporne akvarijske ribe, povzročili deformacije predela okoli ust in zarodkov; pri različnih vrstah alg je prišlo do koagulacije beljakovin v citoplazmi, poškodb celičnih membran, njihova rast se je znatno upočasnila, zmanjšala se je količina klorofila v kloroplastih (efektivna koncentracija EC10 ali koncentracija snovi, pri kateri lahko pri 10 % osebkih opazimo negativni učinek, ki lahko vodi tudi v smrtnost osebkov, znaša 11–15 mg/l [58]); pri vodnih bolhah so opazili povečano smrtnost (10 mg/l nano-SiO₂ je povzročilo pogin 70 % osebkov populacije [61]).

Testi in-vitro na človeških jetrnih celičnih linijah so pokazali, da so nanodelci SiO₂ citotoksični in lahko povzročijo apoptozo celic, toksičnost delcev pa je odvisna od njihove velikosti, kristaliničnosti, koncentracije in časa izpostavljenosti [62]. Po vdihu kristaliničnih nanodelcev se je v telesu testnih podgan pokazal vnetni odziv z različnimi genotoksičnimi učinki, zvišala pa se je tudi koncentracija fibriinogena in spremenila viskoznost krvi [63, 64].

Testi in-vitro na človeških pljučnih celičnih linijah so pokazali, da lahko nano-SiO₂ povzroči vnetni odziv, fibrozo, poškodbo pljučnega tkiva ter celo poškodbo genskega materiala [65, 66]. Testi in-vitro na rakastih celicah bronhoalveolarnega pljučnega tkiva so pokazali, da viabilnost celic znatno pada z vsebnostjo nanodelcev in je odvisna od velikosti nanodelcev SiO₂, prav tako pa se je pri teh rakastih celicah po izpostavljenosti nano-SiO₂ povečala koncentracija reaktivnih kisikovih spojin, ki so povzročile peroksidacijo lipidov in poškodbe celičnih membran [67]. Raziskave so tudi pokazale, da nano-SiO₂ preprosto prehaja skozi kožo, potuje in se akumulira po celotnem organizmu ter povzroča enake stranske učinke kakor nanodelci, ki vstopijo v organizem skozi dihalne poti [68].

2.3 Sproščanje nano-TiO₂ in njegov vpliv na okolje in žive organizme

Nanodelci titanovega dioksida (TiO₂) so zaradi svojih izjemnih karakteristik, kot so antimikrobna aktivnost, fotokatalitična sposobnost in zaščita pred UV-sevanjem [61, 69], med najbolj vsestransko uporabnimi nanomateriali. Titanov dioksid (TiO₂) je tako v nano- kot v mikrovelikostnem območju stabilen material, odporen proti kemikalijam, in se pojavlja v treh alotropnih modifikacijah: kot anatas, rutil in brukit, vendar zadnji nima posebne vrednosti. Glede fotokatalitičnih lastnosti so te izrazitejše pri anatasni obliki, medtem ko je za UV-zaščito primernejša rutilna struktura [70]. Raziskave kažejo, da je velika razlika v aktivnosti delcev povezana tudi z njihovo velikostjo. Delci, ki so manjši od 200 nm, imajo veliko fotoaktivnost v prisotnosti UV-žarkov (prihaja do delne absorpcije), medtem ko delci, ki so večji od 200 nm, teh lastnosti nimajo. Fotoaktivni delci so hkrati tudi močni oksidanti organskih molekul in povzročajo nastanek nestabilnih prostih radikalov, kar je povezano s stopnjo njihove toksičnosti. Raziskave so pokazale, da so delci TiO₂, večji od 200 nm, do 8-krat manj nevarni kakor manjši delci TiO₂ [71].

Nano-TiO₂ v anatasni obliki kaže v primerjavi s fotostabilno rutilno obliko veliko večji učinek toksičnosti tako na ekosisteme kot na zdravje ljudi [72].

Testiranje toksičnosti na vodnih bolhah je pakazalo, da izpostavljenost le-teh nano-TiO₂ vodi do zastoja rasti in poveča stopnjo smrtnosti ter reproduktivne okvare, dokazno pa je tudi, da se akumulira v telesu bolh [73]. Raziskava kaže, da se nano-TiO₂ akumulira v zarodkih rib in se razširja po vsem tkivu [74], še zlasti pa v škrgah, jetrih, skeletu in mišicah [75], pri mladitvah in odraslih ribah pa so posledice vidne v obliki poškodb predelov okoli škrg in v obliki biokemičnih motenj možganskega tkiva in prebavil [76]. Povezavo toksičnosti s kristalinično strukturo in koncentracijo so dokazali tudi pri vodnih rakih [77, 78]. Testi in-vivo so pokazali, da je vdihavanje nano-TiO₂ pri miših in podganah povzročilo vnetje pljuč [79], pri miših pa dvotedenski oralni vnos nanodelcev, velikih 25 nm in 80 nm, poškodbe jeter in miokardne poškodbe [80].

Tako kot druge nanomateriale lahko človek vnese nano-TiO₂ v organizem na tri načine: dermalno, oralno ali pa z vdihavanjem delcev [81]. Pri odraslih se količinsko največ nanomateriala vnese v organizem dermalno, pri otrocih pa tudi oralno [22]. Raziskave [25, 82] so pokazale, da pri človeku z zdravo kožo ne prihaja do intenzivnega vnosa nano-TiO₂ skozi, nasprotno pa z vdihavanjem prihaja do vnosa in porazdelitve nanodelcev po celotnem organizmu, vendar je vsota translociranih nanodelcev veliko nižja od začetne doze [83]. Delci, veliki 10 nm in 20 nm, lahko sprožijo oksidativne poškodbe DNK, peroksidacijo lipidov in tvorbo mikronukleusov ter pospešijo proizvodnjo vodikovega peroksida in dušikovega oksida v človeški celični liniji celic epitela bronhijev [84]. Negativne posledice v človeškem telesu so po mnenju večine avtorjev pri vseh nanodelcih povezane z nastankom reaktivnih kisikovih spojin [32, 85, 86], ki so glavni krivec za poškodbe celic in oksidacijo lipidov in vodijo do nastanka oksidativnega stresa v tkivih [87]. Ker so oksidativne poškodbe DNK povezane z biološkimi mehanizmi, kot so npr. mutageneze in karcinogeneze [55], velja splošno prepričanje, da lahko nano-TiO₂ in drugi nanodelci povzročijo ali pospešijo različne genske spremembe in nastanek rakastih obolenj.

V okolju je nano-TiO₂ zaradi zunanjih in okoljskih vplivov pretežno v aglomeriranem stanju, ki vodi do sedimentacije in akumuliranja v sedimentih [78]. Zaradi razširjenosti izdelkov z nano-TiO₂ je ta

nanomaterial med vsemi znanimi koncentracijsko najbolj zastopan v odpadnem blatu čistilnih naprav [5], kjer lahko negativno vpliva na biomaso.

2.4 Sproščanje nano-ZnO ter njegov vpliv na okolje in žive organizme

Cinkov oksid (ZnO) je spojina, ki je v vodi pri nevtralnem pH-vrednostih odlično topna [88] in se zato v naravnih vodah relativno hitro raztaplja. Teoretična topnost ne pomeni nujno hitrega raztapljanja nanodelcev, saj je treba upoštevati tudi njihove površinske karakteristike [5]. Toksičnost nano-ZnO je pogojena z nastankom reaktivnih kisikovih spojin [55], s sproščanjem Zn⁺ ionov [89] ter z neposrednim stikom med nanodelci in celicami [90]. Dokazano je, da nano-ZnO toksično vpliva na alge *Chlorella sp.*, zavira njihovo rast in ima višjo stopnjo toksičnosti kot ionska oblika Zn⁺ [91]. Pri ribah cebricah je nano-ZnO sprožil poškodbo celic škrg, jeter in črevesja; spremenil je obliko celičnega jedra ter zmanjšal/skrčil citoplazmo, ni pa poškodoval celičnih membran [92].

Pri čistilnih napravah nano-ZnO toksično vpliva na biomaso aktivnega blata – slabša proces nitrifikacije, povečuje biološko potrebo po kisiku ter s tem negativno vpliva na biološke postopke čiščenja [93]. Fizikalno-kemijske lastnosti vodnega medija določajo topnost nano-ZnO in nastanek toksičnega Zn⁺. Toksičnost lahko zmanjšamo s pomočjo višanja pH-medija [94]. Pri vodnih bolhah povzroči nano-ZnO oksidacijo glutationa in drugih proteinov ter tako poškoduje celice [95].

Za človeški organizem je cink esencialen element, ki ga moramo zaužiti 70 mg na dan, sicer lahko pomanjkanje privede do razvoja različnih bolezenskih simptomov, koncentracije višjih vrednosti pa so toksične [5]. Mnoge in-vitro študije vpliva ZnO nanodelcev na celice pljučnega tkiva so pokazale škodljive učinke, kot so zmanjšana celična viabilnost, vnetje in apoptoza celic [96, 97], saj imajo zelo majhni nanodelci ZnO sposobnost prehajanja skozi membrane v notranjost mitohondrijev, kjer povzročajo oksidativni stres, povezan z nastankom reaktivnih kisikovih spojin [98, 99].

2.5 Sproščanje nano Al₂O₃ in njegov vpliv na okolje in žive organizme

Podatkov o obnašanju nanodelcev aluminijevega oksida (Al₂O₃) v okolju je malo, znanstveniki sklepajo, da je učinek nano-Al₂O₃ podoben učinkom nano-TiO₂ ali nano-Ag.

Pri pH vrednostih, nižjih od 4, se Al_2O_3 raztaplja in nastajajo toksični Al_3^+ ioni, nad vrednostmi pH 4 je Al_2O_3 slabo topen. Proces sproščanja Al_3^+ ionov je pomemben samo za tekstilije, pri katerih se Al_2O_3 s tekstilij sprošča med pranjem in lahko pri čiščenju odpadnih voda zaide v okolje [5]. Testi kažejo, da so nanodelci Al_2O_3 toksični bakterijam [100] in glitstam [101], toksičnost se kaže predvsem z zmanjšano reprodukcijsko sposobnostjo teh bitij, njihova citotoksičnost pa je tako kot pri drugih oksidnih nanodelcih pogojena s koncentracijo delcev in časom izpostavljenosti [102].

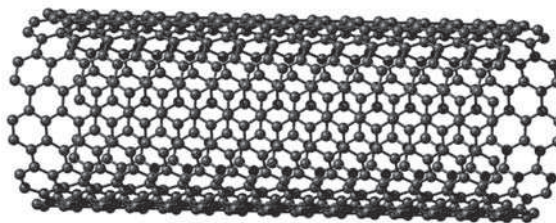
Informacije o negativnih vplivih na človeka so pomanjkljive. Dokazano je [103], da vdihavanje delcev Al_2O_3 , velikih 20 nm, povzroči pri podganah vnetni odziv v pljučih zaradi nastanka reaktivnih kisikovih spojin, pri testih in-vitro na človeških celicah pljučnega tkiva pa je prišlo do znatnega zmanjšanja celične viabilnosti [104], vendar je citotoksičnost nanodelcev Al_2O_3 dokazano veliko manjša od toksičnosti drugih oksidnih nanodelcev (ZnO , TiO_2 , SiO_2) pri enakih koncentracijah [105].

2.6 Sproščanje montmorilonita ter njegov vpliv na okolje in žive organizme

Obnašanje glinenega minerala montmorilonita v okolju še vedno ni do potankosti raziskano. Montmorilonit je že več let pod raznimi raziskavami, saj ima potencial odstranjevanja onesnaževal iz naravnih in odpadnih voda, zato lahko nanodelce montmorilonita obravnavamo bolj kot ekološko priložnost kakor kot tveganje; vendar pa je tudi to odvisno od vrste površinske modifikacije/funkcionalizacije glinaste površine ali njenega dopiranja z drugimi nanomateriali [106].

2.7 Sproščanje ogljikovih nanocevk ter njihov vpliv na okolje in žive organizme

Ogljikove nanocevke (CNT) imajo unikatno enodimenzijsko votlo strukturo z odličnimi mehanskimi, električnimi, toplotnimi in optičnimi lastnostmi, ki ogljikovim nanocevkam dajejo sloves enega najobetavnejših nanomaterialov. Ogljikove cevke imajo cilindrično obliko (slika 4), zgrajeno iz medsebojno heksagonalno povezanih ogljikovih atomov [107–109]. Ker so ogljikove nanocevke izjemno stabilne, je njihovo sproščanje v okolje pogojeno z razgrajevanjem tekstilnega polimera, na katerem se nahajajo ali so vanj vgrajene [110]. Ko se ogljikove nanocevke začnejo sproščati v okolje, je lahko vodni ekosistem



Slika 4: Shematski prikaz zgradbe ogljikove nanocevk [112]

posebej prizadet, saj ima vlogo »rezervoarja« za večino okoljskih onesnaževal [111].

Za ogljikove nanocevke je dolgo veljalo mnenje, da so trajne, zadnje raziskave pa so pokazale, da jih lahko encimsko-katalizirane reakcije razkrojijo že v nekaj tednih [113]. Površinsko nemodificirane/nefunkcionalizirane ogljikove nanocevke hitro aglomerirajo in sedimentirajo ter se adsorbirajo na naravni material, kot so npr. zeolite in aktivno oglje [114, 115], po drugi strani pa povzročajo pri embrijih rib cebric zakasnitev izvalitve ter pozneje tudi različne vnetne procese [116, 117].

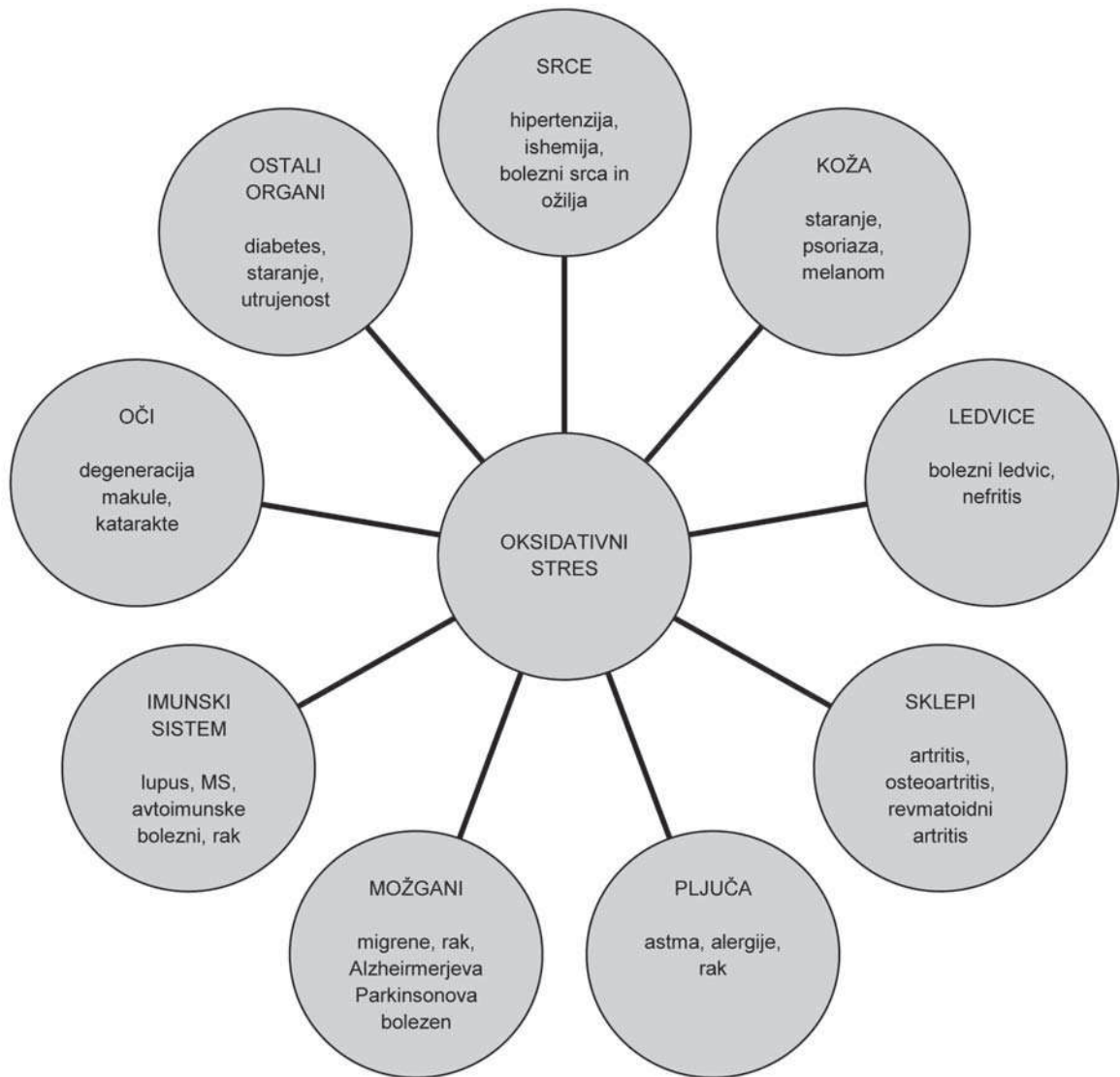
Med sežigom pri temperaturah nad 850 °C ogljikove nanocevke termično razpadejo [5], kar kaže na možnost sežiga tekstilij, obdelanih z ogljikovimi nanocevkami, kot o eni od alternativ ravnanja po koncu življenjskega cikla, saj lahko z odlaganjem tekstilij na deponije razpadajoče nanocevke prehajajo tako v zrak kot v prst. Raziskave na rastlinskih vrstah so pokazale, da izpostavljenost paradižnika in solate ogljikovim nanocevkam povzroča podaljševanje njihovih korenin, medtem ko so na koreninah čebulic in kumar opazili nasprotni učinek, na korenine zelja in korenja pa prisotnost ogljikovih nanocevk ni imela nikakršnega učinka. V glavnem velja, da so površinsko modificirane/funkcionalizirane nanocevke v primerjavi z nefunkcionaliziranimi manj toksične tako za rastline kot za živali [118].

Toksikološke raziskave so pokazale negativne učinke nanocevk, ki se v podganjih celicah kažejo v obliki vnetnih procesov, vendar je toksičnost odvisna od koncentracije nanocevk [119]. Raziskovalci poročajo tudi o nastanku granulomov kot posledice oksidativnega stresa pri vdihavanju nanocevk [120, 121], vendar sta procesa porazdelitve nanocevk in njihova akumulacija v organizmu po vnosu še vedno neznan. Raziskava kaže, da so nanocevke, velike >50 μm, pri testnih miših povzročile enake toksične učinke kot azbestna vlakna [122], delavci, izpostavljeni ogljikovim nanocevkam, so zboleli za kronično

obstruktivno pljučno boleznijo ter ishemično srčno boleznijo [123], ob dermalnem kontaktu pa lahko pride do vnetnih odzivov kožnih celic [111]. S funkcionalizacijo nanocevk je znanstvenikom uspelo spremeniti površinske karakteristike nanocevk (npr. netopne cevke v vodotopne) ter s tem izrazito vplivati na zmanjšanje njihove toksičnosti [124].

2.8 Sproščanje nanodelcev aktivnega oglja ter njihov vpliv na okolje in žive organizme
 O okoljski škodljivosti nanodelcev aktivnega oglja je malo znanega. Raziskave so pokazale večjo

ekotoksičnost kot pri ogljikovih nanocevkah, z visoko letalno koncentracijo oz. koncentracijo snovi, ki pri 50 % osebkov populacije povzroči smrt – LC50 (20–30 g/kg) [125]. Številne raziskave in-vitro so pokazale izrazito genotoksičnost, posebno pri visokih koncentracijah, višjih od 100 µg/ml, medtem ko so testi in-vivo pokazali številne stresne in vnetne odzive ter povečano sproščanje reaktivnih kisikovih spojin [126, 127], ki prek poškodbe proteinov, peroksidaze lipaz, poškodb celičnih membran ter genskega materiala vodijo do bolezenskih stanj, prikazanih na sliki 5 [128].



Slika 5: Shematski prikaz bolezenskih stanj zaradi oksidativnega stresa, sproženega s povečano koncentracijo reaktivnih kisikovih spojin v telesu [128]

3 Sklep in izzivi

Glavno vprašanje, ki se zastavlja v povezavi z oceno tveganja nanomaterialov, je prenos znanja o toksičnosti makromaterialov na nanoraven. O nanomaterialih, ki se največ uporabljajo v tekstilne namene, v literaturi še vedno ni na voljo zadostnih informacij o toksikoloških in ekotoksikoloških študijah, s katerimi bi lahko določili standarde in normative za oceno toksičnosti nanomaterialov na podlagi toksičnosti istih vrst materialov v makrodimenzijah. Nanomaterialov, ki se uporabljajo v tekstilstvu, ne moremo uniformno kategorizirati glede na obliko, velikost delcev, gostoto, površinsko modifikacijo in čistoto. Študije in raziskave so osredinjene predvsem na karakterizacijo kemijske zgradbe, velikosti in specifične površine, vendar je težko posnemati dejanske pogoje, ki so prisotni v naravnih sistemih, ter opazovati njihov vpliv skozi celoten življenjski cikel neke tekstilije. Prav tako je večina študij osredinjenih na kratkoročne vplive, ni pa zadostnih informacij o negativnih učinkih dolgoročne izpostavljenosti nizkim koncentracijam nanomaterialov. Večina študij toksičnosti nanomaterialov je opravljena v sistemih in-vitro in ne in-vivo, tako da sami mehanizmi delovanja nanomaterialov na celice niso povsem zanesljivi in vedno tudi primerljivi [129]. Izzivi, ki nas čakajo v prihodnje, bodo prav gotovo usmerjeni v izvedbo podrobnih študij vedenjskih oblik nanomaterialov (kinetika, reaktivnost, porazdelitev ipd.) v naravnih okoljskih ter v in-vitro in in-vivo sistemih, izbira pravih metodologij in normativov za določanje toksičnosti ter ureditev pravnih predpisov.

4 Viri

1. LOBNIK, Aleksandra, LAKIĆ, Marijana, KOŠAK, Aljoša, TUREL, Matejka, KORENT UREK, Špela, GUTMAHER, Andreja. Uvod v nanomateriala za uporabo v tekstilijah. *Tekstilec*, 2013, **56**(2), 137–144.
2. LAKIĆ, Marijana, KOŠAK, Aljoša, GUTMAHER, Andreja, LOBNIK, Aleksandra. Nanomateriali za uporabo v funkcionalnih tekstilijah. *Tekstilec*, **57**(2), 139–152, doi: 10.14502/Tekstilec 2014.57.139–152.
3. REBERNIK, Andreja. Zakonodaja caplja za razvojem nanotehnologije, 25.8.2010 [dostopno na daljavo] [citirano 15. 2. 2015]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.siol.net/novice/slovenija/2010/08/nanozakonodaja.aspx>>.
4. ASCHBERGER, Karin, MICHELETTI, Christian, KLÜTTGEN-SOKULL, Birgit, CHRISTENSEN, M., Frans. Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health – lessons learned from four case studies. *Environment International*, 2011, **37**(6), 1143–1156, doi: 10.1016/j.envint.2011.02.005.
5. SOM, Claudia, WICK, Peter, KRUG, Harald, NOWACK, Bernd. Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and facade coatings, *Environment International*, 2011, **37**(6), 1131–1142, doi:10.1016/j.envint.2011.02.013.
6. HE, Xiaojia, AKER, Winfred G., LESZCZYNSKI, Jerzy, HWANG, Huey-Min. Using a holistic approach to assess the impact of engineered nanomaterials inducing toxicity in aquatic systems. *Journal of Food And Drug Analysis*, 2014, **22**(1), 128–146, doi: 10.1016/j.jfda.2014.01.011.
7. HAYDON, Brian. Nanomaterials and their Applications in Textiles—Standards Domestic Standardization for Canadian Manufacturers and Importers and International Standardization Developments, 2012 [dostopno na daljavo] [citirano 15. 5. 2014]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.ic.gc.ca/eic/site/textiles-textiles.nsf/eng/tx03232.html>>.
8. NANO futures, European Technology Integrating and Innovation Platform on Nanotechnology, Integrated Research and Industrial Roadmap for European Nanotechnology [dostopno na daljavo] [citirano 15.2.2015]. Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.nanofutures.info/sites/default/files/NANO_futures_Roadmap%20july%202012_0.pdf>.
9. HEGEMANN, Dirk, HOSSAIN MOKBUL, M., BALAZS, J., Dawn. Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 2007, **58**(2–3), 237–240, doi:10.1016/j.porgcoat.2006.08.027.
10. WINDLER, L., LORENZ, C., von GOETZ, N., HUNGERBÜHLER, K., AMBERG, M., HEUBERGER, M., NOWACK, B. Release of titanium dioxide from textiles during washing. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(15), 8181–8188, doi: 10.1021/es301633b.
11. AFSHARI, A., MATSON, U., EKBERG, L. E. Characterization of indoor sources of fine and

- ultrafine particles: a study conducted in a full-scale chamber. *Indoor Air*, 2005, **15**(2), 141–150, doi: 10.1111/j.1600-0668.2005.00332.x.
12. KÖHLER, R. Andreas, SOM, Claudia. Risk preventative innovation strategies for emerging technologies the cases of nano-textiles and smart textiles. *Technovation*, 2013, In Press, Corrected Proof, doi:10.1016/j.technovation.2013.07.002.
 13. SOM, Claudia, BERGES, Markus, CHAUNDHRY, Qasim, DUSINSKA, Maria, FERNANDES, F. Teresa, OLSEN, Stig Irving, NOWACK, Bernd. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology*, 2010, **269**(2–3), 160–169, doi: 10.1016/j.tox.2009.12.012.
 14. WICKSON, Fern, NIELSEN, N. Kåre, in QUIST, David. Nano and the environment: potential risks, real uncertainties & urgent issues. Biosafety Brief 2011/01 [dostopno na daljavo] [citirano 15. 4. 2014]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://genok.no/wp-content/uploads/2013/04/Biosafety-Brief-2011-01.pdf>>.
 15. Life cycle analysis [dostopno na daljavo] [citirano 15.5.2014]. Dostopno na svetovnem spletu: <<http://ruthtrumpold.id.au/designtech/pmwiki.php?n=Main.LifeCycleAnalysis>>.
 16. Gottschalk, Fadri, SONDERER, Tobias, SCHOLZ, W. Roland, NOWACK, Bernd. Possibilities and limitations of modeling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis. *Environmental toxicology and chemistry*, 2010, **29**(5), 1036–1048, doi: 10.1002/etc.135.
 17. SOM, Claudia, HALBEISEN, Marcel, KÖHLER, Andreas. Integration von Nanopartikeln in Textilien, Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus, EMPA und TVS Textilverband Schweiz, St. Gallen, 2009, [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 9. 2013] Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/78398/---/l=1>.
 18. BMU, Verantwortlicher Umgang mit Nanotechnologien: Bericht und Empfehlungen der NanoKommission der deutschen Bundesregierung, 2008, [dostopno na daljavo] [citirano 15. 5. 2014]. <Dostopno na svetovnem spletu: http://www.bmubund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/nanokomm_abschlussbericht_2008.pdf>.
 19. HANDY, R., OWEN, R., in JONES-VALSAMI, E. The ecotoxicology of nanoparticles and nanomaterials: current status, knowledge gaps, challenges, and future needs. *Ecotoxicology*, 2008, **17**(5), 315–325, doi: 10.1007/s10646-008-0206-0.
 20. FAREÉ, Marinella, SANCHÍS, Joseph, BARCELÓ, Damià. Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nanomaterials in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 2011, **30**(3), 517–527, doi:10.1016/j.trac.2010.11.014.
 21. OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development, Science and Technology Policy: Nanotechnology, [dostopno na daljavo]. [citirano 15.5.2014] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.oecd.org/sti/nano/>>.
 22. GOETZ, VON N., LORENZ, C., WINDLER, L., NOWACK, B., HEUBERGER, M., HUNGERBÜHLER, K. Migration of Ag- and TiO₂-(Nano) particles from Textiles into Artificial Sweat under Physical Stress: Experiments and Exposure Modeling. *Environmental Science and Technology*, 2013, **47**(17), 9979–9987, doi: 10.1021/es304329w.
 23. BERGER, Michael. Toxicology: From Coal Mine to Nanotechnology, Nanowerk LLC, 2007. [dostopno na daljavo]. [citirano 15.5.2014] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=1382.php>> .
 24. Oberdöster, Günter. Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2000, **358**(1775), 2719–2740, doi: 10.1098/rsta.2000.0680.
 25. NOHYNEK, G. J., LEDEMANN, J., RIBAUND, C., ROBERTS, M. S. Grey Goo on the skin? Nanotechnology, cosmetic and sunscreen safety. *Critical Reviews in Toxicology*, 2007, **37**(3), str. 251–277, doi: 10.1080/10408440601177780.
 26. BUTZ, Tilman, et al., Nanoderm project: Final Report: Quality of skin as a barrier to ultra-fine particles. [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 4. 2014] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www.uni-leipzig.de/~nanoderm/Downloads/downloads.html>>.
 27. WU, Jianhong, LIU, Wei, XUE, Chenbing, ZHOU, Shunchang, LAN, Fengli, BI, Lei, XU, Huibi, YANG, Xiangliang, ZENG, Fan-Dian. Toxicity and penetration of TiO₂ nanoparticles in hairless mice and porcine skin after subchronic dermal exposure. *Toxicology Letters*, 2009, **191**(1), str. 1–8, doi: 10.1016/j.toxlet.2009.05.020.

28. GULSON, Brian, WONG, Herbert, KORSCH, Michael, GOMEZ, Laura, CASEY, Philip, McCALL, Maxine, McCULLOCH, Malcolm, TROTTER, Julie, STAUBER, Jenny, GREENOAK, Gavin. Comparison of dermal absorption of zinc from different sunscreen formulations and differing UV exposure based on stable isotope tracing. *Science of The Total Environment*, 2012, **420**, 313–318, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.046.
29. LARESE, F. Francesca, D'AGOSTIN, Flavia, CROSERA, Matteo, ADAMI, Gianpiero, RENZI, Nadia, BOVENZI, Massimo, MAINA, Giovanni. Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin. *Toxicology*, 2009, **255**(1–2), 33–37, doi: 10.1016/j.tox.2008.09.025.
30. WICK, Peter, MALEK, Antoine, MANSER, Pius, MEILI, Danielle, Maeder-althaus, Xenia, DIENER, Liliane, DIENER, Pierre-Andre, ZISCH, Andreas, KRUG, F. Harald, VON MANDACH, Ursula. Barrier capacity of human placenta for nanosized material, *Environmental Health Perspectives*, 2010, **118**(3), 218–228, doi: 10.1289/ehp.0901200.
31. WALLACE, E. William, KEANE, J. Michael, MURRAY, K. David, CHISHOLM, P. William, MAYNARD, D. Andrew, ONG, Tong-man. Phospholipid lung surfactant and nanoparticle surface toxicity: lessons from diesel soots and silicate dusts. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, **9**(1), 23–28, doi: 10.1007/s11051-006-9159-5.
32. NEL, E. Andre, XIA, Tian in MÄDLER, Lutz. Toxic potential of materials at nanolevel. *Science*, 2006, **311**(5761), 622–627, doi: 10.1126/science.1114397.
33. NEL, E. Andre, MÄDLER, Lutz, VELEGOL, Darrell, XIA, Tian, HOEK, M. V. Eric, SOMASUNDARAN, Ponisseril, KLAESSIG, Fred, CASTRANOVA, Vince, THOMPSON, Mike. Understanding biophysiochemical interactions at the nano-bio interface. *Nature Materials*, 2009, **8**(7), 543–557, doi: 10.1038/nmat2442.
34. National Institute for Resources and Environment, Japan, [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 8. 2014] Dostopno na svetovnem spletu: http://www.nire.go.jp/eco_tec_e/hyouka_e.html.
35. BAALOUSHA, Mohammed, MANCIULEA, Adriana, CUMBERLAND, Susan, KENDALL, Kevin, LEAD, R. Jamie. Aggregation and surface properties of iron oxide nanoparticles: influence of pH and natural organic matter. *Environmental toxicology and chemistry*, 2008, **27**(9), 1875–1882, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.022.
36. DIEGOLI, Sara, MANCIULEA, L. Adriana, BEGUM, Shakiela, JONES, P. Ian, LEAD, R. Jamie, PREECE, A. Jon. Interaction between manufactured gold nanoparticles and naturally occurring organic macromolecules. *Science of The Total Environment*, 2008, **402**(1), 51–61, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.023.
37. RUSSELL, A. D., HUGO, W. B. Antimicrobial activity and action of silver. *Progress in Medical Chemistry*. Uredila ELLIS, G. P. in LUSCOMBE, D. K., vol. 31, poglavje 7, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1994, str. 351–370.
38. NAVARRO, Enrique, PICCAPIETRA, Flavio, WAGNER, Bettina, MARCONI, Fabio, KAEGI, Ralf, ODZAK, Niksa, SIGG, Laura, BEHRA, Renata. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(23), 8959–8964, doi: 10.1021/es801785m.
39. LUOMA, N. Samuel. Silver nanotechnologies and the environment: old problems and new challenges? Woodrow Wilson International Center for Scholars or The PEW Charitable Trusts, 2008. [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 4. 2014] Dostopno na svetovnem spletu: http://www.nanotechproject.org/process/assets/files/7036/nano_pen_15_final.pdf.
40. CHOI, O. CLEVENGER, T. E., DENG, B., SURAMPALLI, R. Y., ROSS, JR L., HU, Z. Role of sulfide and ligand strenght in controlling nanosilver toxicity. *Water Research*, 2009, **43**(7), 1879–1886, doi:10.1016/j.watres.2009.01.029.
41. KIM, Bojeong, PARK, Chee-Sung, MURAYAMA, Mitsuhiro, HOHELLA, F. Michael Jr. Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(19), 7509–7514, doi: 10.1021/es101565j.
42. WIJNHOFEN, W. P. Susan, PEIJNENBURG, J. G. M. Willie, HERBERTS, A. Carla, HAGENS, I. Werner, OOMEN, G. Agnes, HEUGENS, H. W. Evelyn, ROSZEK, Boris, BISSCHOPS, Julia, GOSSENS, Ilse, VAN DE MEENT, Dik, DEKKERS, Susan, DE JONG, H. Wim, VAN ZIJVERDEN, Maaïke, SIPS, J. A. M. Adrienne, GEERTSMA, E. Robert. Nano-silver – a review of available data and knowledge gaps in human and environmental

- risk assessment. *Nanotoxicology*, 2009, **3**(2), 109–138, doi:10.1080/17435390902725914.
43. KUMAR, Radhesh, in MÜNSTEDT, Helmut. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials*, 2005, **26**(4), 2081–2088, doi:10.1016/j.biomaterials.2004.05.030.
 44. GERANIO, L., HEUBERGER, M., NOWACK, B. Behavior of silver nano-textiles during washing. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(21), str. 8113–8118, doi: 10.1021/es9018332.
 45. MIKKELSEN, H. Sonja, HANSEN, Eric, in CHRISTENSEN, B. Trine. Survey on basic knowledge about exposure and potential environmental and health risks for selected nanomaterials. Environmental Project, Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency, Denmark, 2011. [dostopno na daljavo]. [citirano 15.4.2014] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2011/08/978-87-92779-09-0.pdf>>.
 46. TIEDE, K., BOXALL, A. B., WANG, X., GORE, D., TIEDE, D., BAXTER, M., DAVID, H., TEAR, S. P., LEWIS, J. Application of hydrodynamic chromatography-ICP-MS to investigate the fate of silver nanoparticles in activated sludge. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, **25**(7), 1149–1154, doi: 10.1039/B926029C.
 47. THROBÄCK, N. Ingela, JOHANSSON, Mats, ROSENQUIST, Magnus, PELL, Mikael, HANSSON, Mikael, HALLIN, Sara. Silver (Ag⁺) reduces denitrification and induces enrichment of novel nirK genotypes in soil. *FEMS Microbiology Letters*, 2007, **270**(2), 189–194, doi: 10.1111/j.1574-6968.2007.00632.x.
 48. BURY, R. Nicolas, WOOD, M. Chris. Mechanism of branchial apical silver uptake by rainbow trout is via the proton-coupled Na⁺ channel. *American journal of physiology: Regulatory, integrative and comparative physiology*, 1999, **277**(5), 1385–1391.
 49. GROSELL, M., DE BOECK, G., JOHANSSON, O., WOOD, C. M. The effects of silver on intestinal ion and acid-base regulation in the marine teleost fish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C Toxicology & Pharmacology*, 1999, **124**(3), 259–270, doi.: S0742-8413(99)00073-0.
 50. YEO, Min-Kyeong, PAK, Se-Wha. Exposing zebrafish to silver nanoparticles during caudal fin regeneration disrupts caudal fin growth and p53 signaling. *Molecular & Cellular Toxicology*, 2008, **4**(4), str. 311–317.
 51. SCOWN, M. Tessa, SANTOS, M. Eduarda, JOHNSTON, D. Blair, GAISER, B., BAALOU-SHA, Mohammed, MITOV, Svetlin, LEAD, R. Jamie, STONE, Vicki, FERNANDES, F. Teresa, JEPSON, Mark, VAN AERLE, Ronny, TYLER, R. Charles. Effects of aqueous exposure to silver nanoparticles of different sizes in rainbow trout. *Toxicological Sciences*, 2010, **115**(2), 521–534, doi: 10.1093/toxsci/kfq076.
 52. TAKENAKA, Shinji, KARG, Erwin, ROTH, Christa, SCHULZ, Holger, ZIESENIS, Axel, HEINZMANN, Ulrich, SCHRAMEL, Peter, HEYDER, Joachim. Pulmonary and systematic distribution of inhaled ultrafine silver particles in rats. *Environmental Health Perspectives*, 2001, **109**(s4), 547–551, doi: 10.1289/ehp.01109s4547.
 53. HSIN, Yi-Hong, CHEN, Chun-Feng, HUANG, Shing, SHIH, Tung-Sheng, ALI, Ping-Shan, CHUEH, P. Ju. The apoptotic effect of silver is mediated by a ROS- and JNK-dependent mechanism involving the mitochondrial pathway in NIH3T3 cells. *Toxicology Letters*, 2008, **179**(3), 130–139, doi:10.1016/j.toxlet.2008.04.015.
 54. ASHARANI, P. V., MUN, L. K. Grace, HANDE, P. Manoor, VALIYAVEETIL, Suresh. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano*, 2009, **3**(2), 279–290, doi: 10.1021/nn800596w.
 55. FU, P. Peter, XIA, Qingsu, HWANG, Huey-Min, RAY, C. Pareesh, YU, Hongtao. Mechanisms of nanotoxicity: Generation of reactive oxygen species. *Journal of food and drug analysis*, 2014, **22**(1), 64–75, doi: doi:10.1016/j.jfda.2014.01.005.
 56. CHRISTIANSEN M. Frans, JOHNSTON, J. Helinor, STONE, Vicki, AITKEN, J. Robert, HANKIN, Steve, PETERS, Sheona, ASCHBERGER, Karin. Nano-silver – feasibility and challenges for human health risk assessment based on open literature. *Nanotoxicology*, 2010, **4**(3), 284–295, doi: 10.3109/17435391003690549.
 57. JOHNSTON, J. Carl, DRISCOLL, E. Kevin, FIN-KELSTEIN, H. Jacob, BAGGS, R., O'REILLY, A. Michael, CARTER, Janet, GELEIN, Robert, OBERDÖRSTER, Günter. Pulmonary chemokine and mutagenic responses in rats after subchronic inhalation of amorphous and crystalline silica. *Toxicological Sciences*, 2000, **56**(2), 405–413 doi: 10.1093/toxsci/56.2.405.

58. CHANG, M. R., LEE, D. J., in LAI, J. Y. Nanoparticles in wastewater from a science-based industrial park – coagulation using polyaluminium chloride. *Journal of Environmental Management*, 2007, **85**(4), 1009–1014, doi:10.1016/j.jenvman.2006.11.013.
59. JARVIE, P. Helen, AL-OBAIDI, Hisham, KING, M. Stephen, BOWES, J. Michael, LAWRENCE, M. Jayne, DRAKE, F. Alex, GREEN, A. Mark, DOBSON, J. Peter. Fate of silica nanoparticles in simulated primary wastewater treatment, *Environmental Science & Technology Letters*, 2009, **43**(22), 8622–8628, doi: 10.1021/es901399q.
60. VAN HOECKE, Karen, DE SCHAMPHELAERE, A. C. Karel, VAN DER MEEREN, Paul, LUCAS, Stéphane, JANSSEN, R. Colin. Ecotoxicity of silica nanoparticles to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: importance of surface area. *Environmental toxicology and chemistry*, 2008, **27**(9), 1948–1957, doi: 10.1897/07-634.1.
61. ADAMS, K. Laura, LYON, Y. Delina, ALVAREZ, J. J. Pedro. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research*, 2006, **40**(19), 3527–3532, doi:10.1016/j.watres.2006.08.004.
62. YIYI, Ye, LIU, Jianwen, SUN, Lijuan, CHEN, Mingcang, LAN, Minbo. Nano-SiO₂ induces apoptosis via activation of p53 and Bax mediated by oxidative stress in human hepatic cell line. *Toxicology in Vitro*, 2010, **24**(3), 751–758, doi:10.1016/j.tiv.2010.01.001.
63. PETERS, Kirsten, UNGER, Ronald E., KIRKPATRICK, C. James, GATTI, M. Antonietta, MONARI, Emanuela. Effects of nano-scaled particles on endothelial cell function in vitro: studies on viability, proliferation and inflammation. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2004, **15**(4), 321–325, doi: 10.1023/B:JMSM.0000021095.36878.1b.
64. CHEN, Zhen, MENG, Huan, XING, Gengmei, YUAN, Hui, ZHAO, Feng, LIU, Ru, CHANG, Xuelin, GAO, Xueyun, WANG, Tiancheng, JIA, Guang, YE, Chang, CHAI, Zhifang, ZHAO, Yuliang. Age-related differences in pulmonary and cardiovascular responses to SiO₂ nanoparticle inhalation: nanotoxicity has susceptible population. *Environmental Science & Technology Letters*, 2008, **42**(23), 8985–8992, doi: 10.1021/es800975u.
65. OVREVIK, J., LÅG, M., HOLME, J. A., SCHWARZE, P. E., REFSNES, M. Cytokine and chemokine expression patterns in lung epithelial cells exposed to components characteristic of particulate air pollution. *Toxicology*, 2009, **259**(1–2), 46–53, doi: 10.1016/j.tox.2009.01.028.
66. DI PASQUA, J. Anthony, SHARMA, K. Krishna, SHI, Yan-Li, TOMS, B. Bonnie, OUELLETTE, Wayne, DABROWIAK, C. James, ASEFA, Tewodros. Cytotoxicity of mesoporous silica nanomaterials. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, **102**(7), str. 1416–1423, doi:10.1016/j.jinorgbio.2007.12.028.
67. LIN, Weisheng, HUANG, Yue-wern, ZHOU, Xiao-Dong, MA, Yinfa. In vitro toxicity of silica nanoparticles in human lung cancer cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2006, **217**(3), 252–259, doi:10.1016/j.taap.2006.10.004.
68. NABESHI, Hiromi, YOSHIKAWA, Tomoaki, MATSUYAMA, Keigo, NAKAZATO, Yasutaro, MATSUO, Kazuhiko, ARIMORI, Akihiro, ISOBE, Masaaki, TOCHIGI, Saeko, KONDOH, Sayuri, HIRAI, Toshiro, AKASE, Takanori, YAMASHITA, Takuya, YAMASHITA, Kohei, YOSHIDA, Tokuyuki, NAGANO, Kazuya, ABE, Yasuhiro, YOSHIOKA, Yasuo, KAMADA, Haruhiko, IMAZAWA, Takayoshi, ITOH, Norio, NAKAGAWA, Shinsaku, MAYUMI, Tadanori, TSUNODA, Shin-ichi, TSUTSUMI, Yasuo. Systemic distribution, nuclear entry, and cytotoxicity of amorphous nanosilica following topical application. *Biomaterials*, 2011, **32**(11), 2713–2724, doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.12.042.
69. MONTAZER, Majid, in SEIFOLLAHZADEH, Samira. Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photochemistry and Photobiology*, 2011, **87**(4), 877–883, doi:10.1111/j.1751-1097.2011.00917.x.
70. ALLOUNI, E. Zouhir, HOL, J. Paul, CAUQUI, A, Miguel, GJERDET, R. Nils, CIMPAN, R. Mihaela. Role of physicochemical characteristics in the uptake of TiO₂ nanoparticles. *Toxicology in Vitro*, 2012, **26**(3), 469–479, doi:10.1016/j.tiv.2012.01.019.
71. Subcommittee on Military Smokes and Obscurants; Commission on Life Sciences; Division on Earth and Life Studies; National Research Council. Toxicity of Military Smokes and Obscurants, Titanium Dioxide Smoke, poglavle 4. Washington: National academic Press, vol. 2, 1999, str. 68–96.

72. HUND RINKE, Kerstin, SIMON, Markus. Eco-toxic effect of photocatalytic active nanoparticles TiO₂ on algae and daphnids. *Environmental Science and Pollution Research*, 2006, **13**(4), 225–232, doi: 10.1065/espr2006.06.311.
73. ZHU, Xiaoshan, CHANG, Yung, CHEN, Yongsheng. Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticles aggregates in *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 2010, **78**(3), 209–215, doi: doi:10.1016/j.chemosphere.2009.11.013.
74. Bar-Ilan, Ofek, Louis, M. Kacie, Yang, P. Sarah, Pedersen, A. Joel, Hamers, J. Robert, Peterson, E. Richard, Heideman, Warren. Titanium dioxide nanoparticles produce phototoxicity in the developing zebra fish. *Nanotoxicology*, 2012, vol. 6, str. 670–679, doi: 10.3109/17435390.2011.604438.
75. BAR-ILAN, Ofek, CHUANG, C. Connie, SCHWAHN, J. Denise, YANG, Sarah, JOSHI, Sanjay, PEDERSEN, A. Joel, HAMERS, J. Robert, PETERSON, E. Richard, HEIDEMAN, Warren. TiO₂ nanoparticles exposure and illumination during zebrafish development: mortality at parts per billion concentration. *Environmental Science & Technology Letters*, 2013, **47**(9), 4726–4733, doi: 10.1021/es304514r.
76. RAMSDEN, S. Christopher, SMITH, J. Timothy, SHAW, J. Benjamin, HANDY, D. Richard. Dietary exposure to titanium dioxide nanoparticles in rainbow trout: no effect on growth, but subtle biochemical disturbances in the brain. *Ecotoxicology*, 2009, **18**(7), 939–951, doi: 10.1007/s10646-009-0357-7.
77. CLEMENTE, Z., CASTRO, V. L., FEITOSA, L. O., LIMA, R., JONSSON, C. M., MAIA, A. H. N., FRACETO, L. F. Fish exposure to nano-TiO₂ under different experimental conditions: methodological aspects for nanoecotoxicology investigations. *Science of The Total Environment*, 2013, 463–464, 647–656, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.06.022.
78. BATTIN J. Tom, KAMMER V. D. Frank, WEILHARTNER, Andreas, OTTOFUELLING, Stephanie, HOFMANN, Thilo. Nanostructured TiO₂: transport behavior and effects on aquatic microbial communities under environmental conditions. *Environmental Science & Technology Letters*, 2009, **43**(21), 8098–8104, doi: 10.1021/es9017046.
79. WARHEIT, B. David, WEBB, T. Thomas, REED, L. Kenneth, FRERICHS, Scott, SAYES, M. Christie. Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ nanoparticles: differential responses related to surface properties. *Toxicology*, 2007, **230**(1), 90–104, doi: 10.1016/j.tox.2006.11.002.
80. WANG, Jiangxue, ZHOU, Guoqiang, CHEN, Chunying, YU, Hongwei, WANG, Tiancheng, MA, Yongmei, JIA, Guang, GAO, Yuxi, LI, Bai SUN, Jin, LI, Yufeng, JIAO, Fang, ZHAO, Yuliang, CHAI, Zhifang. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. *Toxicology Letters*, 2007, **168**(2), 176–185, doi:10.1016/j.toxlet.2006.12.001.
81. FADEEL, Bengt in GARCIA-BENNETT, E. Alfonso. Better safe than sorry: Understanding the toxicological properties of inorganic nanoparticles manufactured for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2010, **62**(3), 362–374, doi:10.1016/j.addr.2009.11.008.
82. BUTZ, Tilman, et al. NANODERM, Quality of skin as a barrier to ultra-fine particles. *Final report*, 2007, University of Leipzig, Germany, [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 5. 2014] Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.uni-leipzig.de/~nanoderm/Downloads/Nanoderm_Final_Report.pdf>.
83. GEISER, Marianne, RUTISHAUSER-ROTHEN, Barbara, KAPP, Nadine, SCHÜRCH, Samuel, KREYLING, Wolfgang, SCHULZ, Holger, SEMMLER, Manuela, IM HOE, Vinzenz, HEYDER, Joachim, GEHR, Peter. Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environmental Health Perspectives*, 2005, **113**(11), 1555–1560, doi: 10.1289/ehp.8006.
84. GURR, Jia-Ran, WANG, S. S. Alexander, CHEN, Chien-Hung, JAN, Kun-Yan. Ultrafine titanium dioxide particles in absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells. *Toxicology*, 2005, **213**(1–2), 66–73, doi: 10.1016/j.tox.2005.05.007.
85. OUKARROUM, Abdallah, BRAS, Sébastien, PERREAULT, François, POPOVIC, Radovan. Inhibitory effects of silver nanoparticles in two green algae, *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta*, *Ecotoxicology and environmental safety*, 2012, vol. 78, 80–85, doi: 10.1016/j.ecoenv.2011.11.012.
86. BHATTACHARYA, Priyanka, LIN, Sijie, TURNER, P. James, CHUN KE, Pu. Physical adsorption of charged plastic nanoparticles affects algal

- photosynthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**(39), 16556–16561, doi: 10.1021/jp1054759.
87. GONZALES, Leatitia, LISON, Dominique, VOLDERS-KIRSCH, Micheline. Genotoxicity of engineered nanomaterials: A critical review, *Nanotoxicology*, 2008, **2**(4), 252–273, doi: 10.1080/17435390802464986.
 88. VALTINER, Markus, BORODIN, Sergiy, GRUNDMEIER, Guido. Stabilization and acidic dissolution mechanism of single-crystalline ZnO(0001) surfaces in electrolytes studied by in-situ AFM imaging and ex-situ LEED. *Langmuir*, 2008, **24**(10), 5350–5358, doi: 10.1021/la7037697.
 89. XIA Tian, ZHAO, Yan, SAGER, Tina, GEORGE, Saji, POKHREL, Suman, LI, Ning, SCHOENFELD, David, MENG, Huan, LIN, Sijie, WANG, Xiang, WANG, Meiyang, JI Zhaoxia, ZINK, Jeffrey I., MÄDLER, Lutz, CASTRANOVA, SHUO LIN Vincent, NEL Andre E.. Decreased dissolution of ZnO by iron doping yields nanoparticles with reduced toxicity in rodent lung and zebrafish embryos. *ACS Nano*, 2011, **5**(2), 1223–1235, doi: 10.1021/nn1028482.
 90. PREMANATHAN, Mariappan, KARTHIKEYAN, Krishnamoorthy, JEYASUBRAMANIAN, Kadarkaraithangam, MANIVANNAN, Govindasamy. Selective toxicity of ZnO nanoparticles toward Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation. *Nanomedicine – Nanotechnology Biology and Medicine*, 2011, **7**(2), 184–192, doi: 10.1016/j.nano.2010.10.001.
 91. JI, Jing, LONGA, Zhifeng, LIN, Daohui. Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella* sp.. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **170**(2–3), 525–530, doi:10.1016/j.cej.2010.11.026.
 92. XIONG, Daowen, FANG, Tao, YU, Linpeng, XIAOFENG Sima, ZHU Wentao. Effects of nano-scale TiO₂, ZnO and their bulk counterparts on zebrafish: Acute toxicity, oxidative stress and oxidative damage. *Science of Total Environment*, 2011, **409**(8), 1444–1452, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.01.015.
 93. LIU, Guoqiang, WANG, Demin, WANG, Jianmin, MENDOZA, Cesar. Effect of ZnO particles on activated sludge: Role of particle dissolution. *Science of Total Environment*, 2011, **409**(14), 2852–2857, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.03.022.
 94. LI, Mei, LIN, Daohui, ZHU, Lizhong. Effects of water chemistry on the dissolution of ZnO nanoparticles and their toxicity to *Escherichia coli*. *Environmental Pollution*, 2013, **173**, 97–102, doi:10.1016/j.envpol.2012.10.026.
 95. MWAANGA, Phenny, CARRAWAY, R. Elizabeth, VAN DEN HURK, Peter. The induction of biochemical changes in *Daphnia magna* by CuO and ZnO nanoparticles. *Aquatic Toxicology*, 2014, **150**, 201–209, doi:10.1016/j.aquatox.2014.03.011.
 96. LU, Senlin, DUFFIN, Rodger, POLAND, Craig, DALY, Paul, MURPHY, Fiona, DROST, Ellen, MACNEE, William, STONE, Vicki, DONALDSON, Ken. Efficacy of simple short-term in vitro assays for predicting the potential of metal oxide nanoparticles to cause pulmonary inflammation. *Environmental Health Perspectives*, 2009, vol. **117**(2), 241–247, doi: 10.1289/ehp.11811.
 97. XIA, Tian, KOVOCHICH, Michael, LIONG, Monty, MÄDLER, Lutz, GILBERT, Benjamin, SHI, Haibin, YEH, I: Joanne, ZINK, I. Jeffrey, NEL, E. Andre. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*, 2008, **2**(10), 2121–2134, doi: 10.1021/nn800511k.
 98. XIA, Tian, KOVOCHICH, Michael, BRANT, Jonathan, HOTZE, Matt, SEMPE, Joan, OBERLEY, Terry, SIOUTAS, Constantinos, YEH, I. Joanne, WIESNER, R. Mark, NEL, E. Andre. Comparison of the abilities of ambient and manufactured nanoparticles to induce cellular toxicity according to an oxidative stress paradigm. *Nano Letters*, 2006, **6**(8), 1794–1807, doi: 10.1021/nl061025k.
 99. TRIPATHY, Nirmalya, HONG, Tae-Keun, HA, Ki-Tae, JEONG, Han-Sol, HAHN, Yoon-Bong. Effect of ZnO nanoparticles aggregation on the toxicity in RAW 264.7 murine macrophage. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **270**, 110–117.
 100. JIANG, Wei, MASHAYEKHI, Hamid, XING, Baoshan. Bacterial toxicity comparison between nano- and micro-scaled oxide particles. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(5), 1619–1625, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.01.043.
 101. WANG, Huanhua, WICK, L. Robert, XING, Baoshan. Toxicity of nanoparticulate and bulk ZnO, Al₂O₃ and TiO₂ to the nematode *Caenorhabditis elegans*, *Environmental Pollution*, 2009, **157**(4), 1171–1177, doi:10.1016/j.envpol.2008.11.004.

102. XU, Mingsheng, FUJITA, Daisuke, KAJIWARA, Shoko, MINOWA, Takashi, LI, Xianglan, TAKEMURA, Taro, IWAI, Hideo, HANAGATA, Nobutaka. Contribution of physicochemical characteristics of nano-oxides to cytotoxicity, *Biomaterials*, 2010, **31**(31), 8022–8031, doi: 10.1016/j.envpol.2008.11.004.
103. INOUE, K., TAKANO, H., OHNUKI, M., YANAGISAWA, R., SAKURAI, M., SHIMADA, A., MIZUSHIMA, K., YOSHIKAWA, T. Size effects of nanomaterials on lung inflammation and coagulatory disturbance. *International Journal of Immunopathological Pharmacology*, 2008, **1**, 197–206.
104. LIN, Weisheng, STAYTON, Isaac, HUANG, Yue-Wern, ZHOU, Xiao-Dong, MA, Yinfa. Cytotoxicity and cell membrane depolarization induced by aluminium oxide nanoparticles in human lung epithelial cells A549. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2008, **90**(5), 983–996, doi: 10.1080/02772240701802559.
105. ZHANG, Xiao Qiang, YIN, Li Hong, TANG, Meng, PU, Yue Pu. ZnO, TiO₂, SiO₂, and Al₂O₃ nanoparticles-induced toxic effects on human fetal lung fibroblasts. *Biomedical and Environmental Sciences*, 2011, **24**(6), 661–669, doi: 10.3967/0895-3988.2011.06.011.
106. HUEBNER, J. HENRY, PHILLIPS, D. TIMOTHY. Clay-based affinity probes for selective cleanup and determination of aflatoxin B1 using nanostructured montmorillonite on quartz. *Journal of AOAC International*, 2003, **86**(3), 534–539.
107. KUNZMANN, Andrea, ANDERSSON, Britta, THURNHERR, Tina, KRUG, Harald, SCHEYNIUS, Annika, FADEEL, Bengt. Toxicology of engineered nanomaterials: Focus on biocompatibility, biodistribution and biodegradation. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – General Subjects*, 2011, **1810**(3), 361–373, doi: 10.1016/j.bbagen.2010.04.007.
108. BOCZKOWSKI, Jorge in LANONE, Sophie. Respiratory toxicities of nanomaterials – A focus on carbon nanotubes, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, **64**(15), 1694–1699, doi: 10.1016/j.addr.2012.05.011.
109. DE VOLDER, F. L. MICHAEL, TAWFICK, H. SAMEH, BAUGHMAN, H. RAY, HART, A. JOHN. Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science*, 2013, **339**(6119), 535–539, doi: 10.1126/science.1222453.
110. KÖHLER, R. Andreas, SOM, Claudia, HELLAND, Aasgeir, GOTTSCHALK, Fadri. Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle. *Journal of Cleaner Production*, 2008, **16**(8–9), 927–937, doi:10.1016/j.jclepro.2007.04.007.
111. ZHAO, Xingchen, in LIU, Rutao. Recent progress and perspectives on the toxicity of carbon nanotubes at organism, organ, cell, and biomacromolecule levels. *Environment International*, 2012, **40**, 244–256, doi: 10.1016/j.envint.2011.12.003.
112. Carbon nanotube peapods for quantum computing, [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 4. 2014] Dostopno na svetovnem spletu: <http://www.physics.ox.ac.uk/nanotech/research/nanotubes/index.html>.
113. CHEN, Kai Loon, SMITH, A. Billy, BALL, P. William, FAIRBROTHER, D. Howard. Assessing the colloidal properties of engineered nanoparticles in water: case studies from fullerene C-60 nanoparticles and carbon nanotubes. *Environmental chemistry*, 2010, **7**(1), 10–27, doi: 10.1071/EN09112.
114. HELLAND, Aasgeir, WICK, Peter, KOEHLER, Andreas, SCHMID, Kaspar, SOM, Claudia. Reviewing the environmental and human health knowledgebase of carbon nanotubes. *Environmental Health Perspectives*, 2007, **115**(8), 1125–1131, doi: 10.1289/ehp.9652.
115. HYUNG, Hoon, FORTNER, D. John, HUGHES, B. Joseph, KIM, Jae-Hong. Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(1) 179–184, doi: 10.1021/es061817g.
116. CHENG, Jinping, FLAHAUT, Emmanuel, CHENG, Shuk Han. Effect of carbon nanotubes on developing zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, **26**(4), 708–716, doi: 10.1897/06-272R.1.
117. CHENG, Jinping, CHAN, Chung Man, VECA, L. Monica, POON, Wing Lin, CHAN, Po Kwok, QU, Liangwei, SUN, Ya-Ping, CHENG, Shuk Han. Acute and long-term effects after single loading of functionalized multi-walled carbon nanotubes in zebrafish (*Danio rerio*). *Toxicology and applied pharmacology*, 2009,

- 235(2), 216–225, doi:10.1016/j.taap.2008.12.006.
118. CANAS, E. Jaclyn, LONG, Monique, NATIONS, Shawna, VADAN, Rodica, DAI, Lenore, LUO, Mingxiang. Effects of functionalized and nonfunctionalized single-walled carbon nanotubes on root elongation of selected crop species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(9), 1922–1931, doi: 10.1897/08-117.1.
119. GRUBEK-JAWORSKA, H., NEJMAN, P., CZUMIŃSKA, K., PRZYBYŁOWSKI, T., HUCZKO, A., LANGE, H., BYSTRZEJEWSKI, M., BARANOWSKI, P., CHAZAN, R. Preliminary results on the pathogenic effects of intratracheal exposure to one-dimension nanocarbons. *Carbon*, 2006, **44**(6), 1057–1063, doi:10.1016/j.carbon.2005.12.011.
120. KAGAN, E. Valerian, KON DURU, V. Nagarjun, FENG, Weihong, ALLEN, L. Brett, CONROY, Jennifer, VOLKOV, Yuri, VLASOVA, I. Irina, BELIKOVA, A. Natalia, YANAMALA, Naveena, KAPRALOV, Alexander, TYURINA, Y. Yulia, SHI, Jingwen, KISIN, R. Elena, MURRAY, R. Ashley, FRANKS, Jonathan, STOLZ, Donna, GOU, Pingping, KLEIN-SEETHARAMAN, Judith, FADEEL, Bengt, STAR, Alexander, SHVEDOVA, A. Anna. Carbon nanotubes degraded by neutrophil myeloperoxidase induce less pulmonary inflammation. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**(5), 354–359, doi:10.1038/nnano.2010.44.
121. NARSIMHA REDDY, A. RAMA, NARSIMHA REDDY, Y., KRISHNA, R. DEVARAKONDA, HIMABINDU, V. Pulmonary toxicity assessment of multiwalled carbon nanotubes in rats following intratracheal instillation. *Environmental Toxicology*, 2010, **27**(4), 211–219, doi: 10.1002/tox.20632.
122. POLAND, A. Craig, DUFFIN, Rodger, KINLOCH, Ian, MAYNARD, Andrew, WALLACE, A. H. William, SEATON, Anthony, STONE, Vicki, BROWN, Simon, MacNEE, William, DONALDSON, Ken. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(7), 423–428, doi:10.1038/nnano.2008.111.
123. EISEN, Ellen, COSTELLO, Sadie, CHEVRIER, Jonathan, PICCIOTTO, Sally. Epidemiologic challenges for studies of occupational exposure to engineered nanoparticles: a commentary. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 2011, **53**, S57–S61, doi: 10.1097/JOM.0b013e31821bde98.
124. KENNEDY, J. ALAN, HULL, S. MATTHEW, STEEVENS. A. JEFFERY, DONTSOVA, M. KATERINA, CHAPPELL, A. MARK, GUNTER, C. JONAS, WEISS, A. CHARLES. Factors influencing the partitioning and toxicity of nanotubes in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(9), 1932–1941, doi: 10.1897/07-624.1.
125. Mroz, R. M., SCHINS, R. P. F., LI, H., DROST, E. M., MACNEE, W., DONALDSON, K. Nanoparticle carbon black driven DNA damage induces growth arrest and AP-1 and NF-jappa B DNA binding in lung epithelial A549 cell line. *Journal of Physiology and Pharmacology*, 2007, **58**(5), 461–470.
126. BORM, J. Paul, CAKMAN, Gonca, JERMANN, Erich, WEISHAUP, Christel, KEMPERS, Pascal, VAN SCHOOTEN, Frederik Jan, OBERDÖRSTER, Günter, SCHINS, P. F. Roel. Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and in vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks. *Toxicology and applied pharmacology*, 2005, **205**(2), 157–167, doi:10.1016/j.taap.2004.10.020.
127. SANTHAMAN, Priya, WAGNER, G. James, ELDER, Alison, GELEIN, Robert, CARTER, Janet, DRISCOLL, Kevin, OBERDÖRSTER, Günter, HARKEMA, Jack. Effects of subchronical inhalation exposure to carbon black nanoparticles in the nasal airways of laboratory rats. *International Journal of Nanotechnology*, 2008, **5**(1), 30–54, doi: 10.1504/IJNT.2008.016712.
128. MO, Sarah. What-is-oxidative-stress? All about the Neuro-Endo-Immune Supersystem, 2013. [dostopno na daljavo]. [citirano 15. 4. 2014] Dostopno na svetovnem spletu: <<http://neuroendoimmune.wordpress.com/2013/10/08/what-is-oxidative-stress/>>.
129. MONEY, S. Eric, BARTON, E. Lauren, DAWSON, Joseph, RECKHOW, H. Kenneth, WIESNER, R. Mark. Validation and sensitivity of the FINE Bayesian network for forecasting aquatic exposure to nano-silver. *Science of the total environment*, 2014, 473–474, 685–691, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.100.