

KAROLINA KOSMAŁA, RENATA SZYMAŃSKA

*Katedra Fizyki Medycznej i Biofizyki
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Reymonta 19, 30-059 Kraków
E-mail: renata.szymanska@fis.agh.edu.pl*

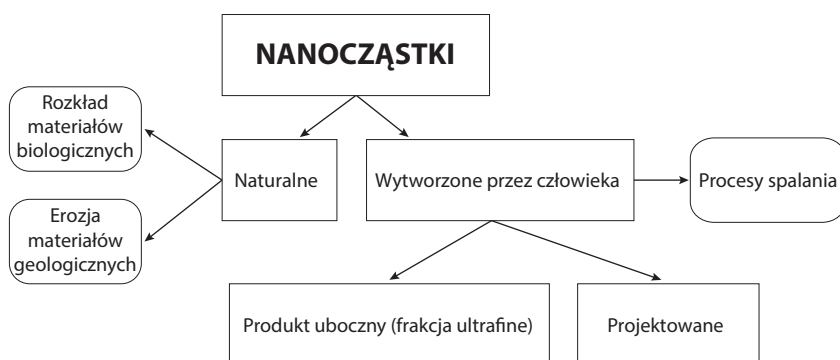
NANOCZĄSTKI TLENKU TYTANU (IV). OTRZYMYWANIE, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

WSTĘP

Na przełomie ostatnich lat szczególnym zainteresowaniem naukowców cieszą się nanotechnologie, które pozwalają na otrzymanie produktów o unikatowych właściwościach i cechach użytkowych, m.in. nanocząstek (łac. *nanos*, karzeł) (MROCZEK-SOSNOWSKA i współaut. 2013). Cząstki te znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach życia, począwszy od elektroniki, włókiennictwa, rolnictwa, optyki, a skończywszy na kosmetyce. W ostatnich latach obserwuje się burzliwy rozwój technik związanych z syntezą tego typu cząstek. Ich roczna światowa produkcja sięga milionów ton (w 2011r. ponad 5 milionów ton), a liczba prac naukowych dotyczących zwią-

ków w skali „nano”, publikowanych w międzynarodowych czasopismach, rośnie lawinowo (FRIES i SIMKO 2012). Główną przyczyną olbrzymiego zainteresowania nanocząstkami są ich unikatowe cechy, m.in. wysoki współczynnik stosunku powierzchni do objętości, łatwość chemicznej modyfikacji czy zupełnie nowe, niepospolite właściwości, zwłaszcza powierzchniowe. Wykorzystanie nanocząstek daje szereg korzyści, ale niesie również pewne ryzyko związane z ich obecnością w środowisku; niektóre doniesienia sugerują ich potencjalną toksyczność (PIEGAT 2010).

Zgodnie z obowiązującą definicją, nanocząstki to cząstki, których jeden z wymiarów zawiera się w przedziale poniżej 100 nm (1 nm to 10^{-9} m). Granicę tę



Ryc. 1. Podział nanocząstek ze względu na sposób powstawania (ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA 2007, JUNG 2014).

należy traktować umownie; istnieją cząstki o większych rozmiarach, które również zaliczane są do kategorii nanocząstek. Nanocząstki mogą mieć różne kształty, np. kule, rurki, igły, łatki, opony. Ze względu na sposób powstawania można podzielić je na naturalne oraz wytworzone przez człowieka [tzw. nanocząstki projektowane oraz inne, będące produktem ubocznym, wydzielone jako tzw. frakcja „ultrafine” (Ryc. 1). Nanocząstki mogą być zawieszane w postaci aerozolu w fazie gazowej, w fazie ciekłej jako roztwór koloidalny albo osadzone w ciele stałym (ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA 2007a). Wśród metali na specjalne wyróżnienie zasługuje nanocząsteczkowy dwutlenek tytanu (IV), któremu poświęcony jest poniższy artykuł.

NANOCZĄSTKI TLENKU TYTANU (IV) – CHARAKTERYSTYKA

Tlenek tytanu IV (TiO_2) został odkryty w 1791 r. w Kornwalii przez Wiliama Gregora (PRYLIŃSKI i LIMANOWSKA-SHAW 2007). Składa się z atomu tytanu oraz dwóch atomów tlenu. Jest to bezzapachowe, białoszare ciało stałe. W naturze TiO_2 występuje w trzech odmiennych strukturach krystalicznych: jako rutyl, anataz i brukit. Na skalę przemysłową TiO_2 produkuje się z rud tytanu bądź ilmenitu (FeTiO_3). Potocznie TiO_2 określa się za pomocą synonimów takich jak biel tytanowa [w produkcji pigmentów to Pigment White (PW6 lub CI 77891)] lub titania. Komercyjnie TiO_2 produkowany jest od 1916 r. Najważniejsze obszary zastosowań TiO_2 to przemysł farb i lakierów (związek polepsza właściwości powierzchni takie jak twardość, wytrzymałość, współczynnik odbicia), tworzyw sztucznych czy włókien syntetycznych. Zastosowanie nanocząstek TiO_2 (nano- TiO_2) wyraźnie poprawia właściwości ochronne tekstyliów przed niekorzystnym wpływem promieniowania ultrafioletowego. Dowie-

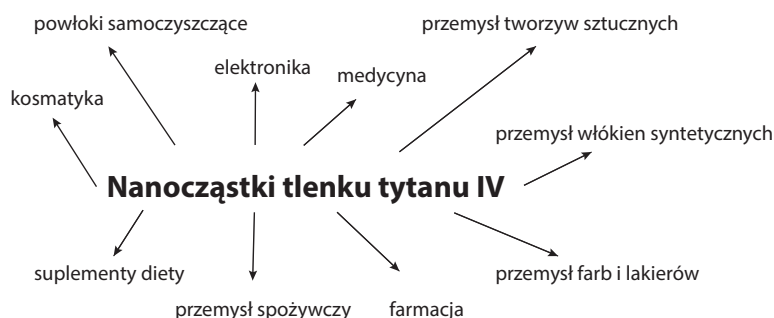
dziono, że powłoki z nano- TiO_2 poprawiają właściwości ochronne, przede wszystkim włókien poliamidowych. Wyżej wymienione obszary zastosowań zużywają około 80% światowej produkcji tego tlenku (LAN i współaut. 2013). W przemyśle spożywczym związek ten znany jest jako E171, biały barwnik; w pastach do zębów spełnia rolę czynnika wybielającego. Co ciekawe, znaleźć go można również w licznych produktach farmaceutycznych, suplementach diety, a nawet w polewach cukierniczych czy owocach kandyzowanych. Zgodnie z rozporządzeniem Wspólnoty Europejskiej nr 1272/2008 i z dyrektywą Rady 67/548/EWG substancja ta nie jest klasyfikowana jako niebezpieczna (UE 1999). W Tabeli 1 przedstawiono wybrane właściwości fizyczne i chemiczne TiO_2 .

Choć większość cech TiO_2 jest taka sama bez względu na rozmiar, to nano- TiO_2 ma kilka dodatkowych cech, których TiO_2 w skali mikro nie wykazuje. W Tabeli 2 zestawiono wybrane właściwości TiO_2 w skali mikro- oraz nanometrycznej. Istnieje silna zależność pomiędzy właściwościami materiału a rozmiarami jego cząstek. Dzięki swoistej budowie wynikającej z rozdrobnienia, nano- TiO_2 zyskuje nowe właściwości. Spowodowane jest to obecnością dużej liczby atomów usytuowanych na powierzchni. Na przykład, nanometryczny TiO_2 charakteryzuje się aż 25-krotnie większą powierzchnią właściwą w stosunku do odpowiednika w skali mikro (Tabela 1).

Ze względu na specyficzne właściwości fizyczne i chemiczne nano- TiO_2 , takie jak aktywność fotokatalityczna, hydrofilowość czy silna absorpcja promieniowania UV, jest on znacznie częściej wykorzystywany w różnych sektorach przemysłu, takich jak chemiczny, kosmetyczny czy medyczny. Na Ryc. 2 przedstawiono spektrum zastosowań nano- TiO_2 . W Polsce, w najbliższych latach przewiduje się wzrost produkcji TiO_2 do 25 000 ton rocznie (KASZA 2007).

Tabela 1. Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne 3 struktur krystalicznych tlenku tytanu (IV) na podstawie karty charakterystyki ditlenku tytanu (tytanpol.com).

| | Anataz | Rutyl | Brukite |
|--|---------------------------------|--------|---------|
| Temperatura topnienia | 1560°C | 1843°C | 1825°C |
| Temperatura wrzenia (1013hPa) | 3000°C | | |
| Rozpuszczalność w wodzie (pH 6,7 oraz 8) | 1µg/L | | |
| Właściwości utleniające | Brak | | |
| Palność | Stabilny w temp. pokojowej | | |
| Reaktywność | Niereaktywny | | |
| Stabilność chemiczna | Stabilny w warunkach normalnych | | |



Ryc. 2. Diagram obrazujący zastosowanie nanocząsteczkowego tlenku tytanu (IV).

Tabela 2. Zestawienie właściwości mikro- oraz nanocząsteczkowego tlenku tytanu (IV) (wg SZLECHT i SCHROEDER 2010).

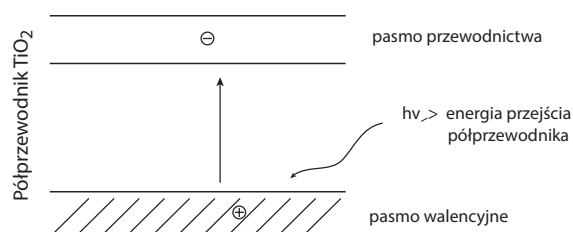
| Skala | Mikro-TiO ₂ | Nano-TiO ₂ |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------|
| Powierzchnia właściwa | ok. 12 m ² /g | >300 m ² /g |
| Barwa | Biały | Transparentny |
| Aktywność fotokatalityczna | Niska | Wysoka |
| Absorpcja promieniowania UV | Średnia | Wysoka |
| Hydrofilowość | Średnia | Wysoka |

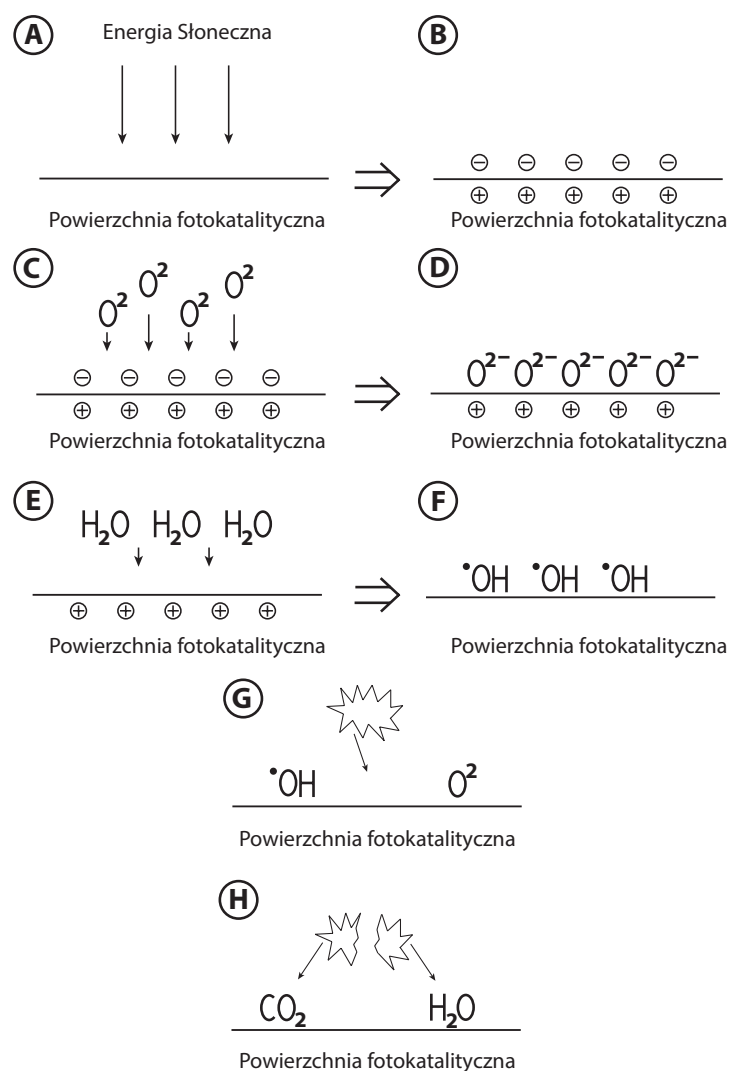
WŁAŚCIWOŚCI FOTOKATALITYCZNE TiO₂

Według międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) fotokatalizę definiuje się jako proces chemiczny, który polega na zmianie szybkości reakcji chemicznej z udziałem światła w obecności fotokatalizatora. Fotokatalizatorem jest TiO₂, półprzewodnik, który absorbując kwant promieniowania inicjuje reakcję chemiczną. W wyniku jego naświetlania promieniowaniem o energii większej bądź równej energii przejścia półprzewodnika, absorbowany jest foton. Skutkuje to przeniesieniem elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa z wytworzeniem dziury elektronowej. Taki „wybity elektron” może być przeniesiony do cząsteczki rozpuszczalnika lub znaleźć się na powierzchni zaadsorbowanych związków (zarówno organicznych jak i nieorganicznych), co w konsekwencji prowadzi do rekombinacji powierzchniowej i objętościowej, której towarzyszy wytworzenie ciepła (KUSIAK-NEJMAN 2012). Jeśli proces fotokatalityczny zachodzi w roztworze wodnym to dodatkowo towarzyszą mu także inne reakcje chemiczne; dziury elektronowe wchodzą w reakcję z cząsteczkami wody, generując rodniki hydroksylowe (LAN i współaut. 2013). Mechanizm katalizy można podzielić na 3 etapy: (1) generowanie nośników ładunku,

(2) rekombinacja nośnika ładunku oraz (3) przeniesienie ładunku na granicy faz. Na Ryc. 3 przedstawiono proces fotowzbudzenia półprzewodnika TiO₂. Właściwości fotokatalityczne wykazuje głównie jedna z form krystalicznych TiO₂, anataz (PIEGAT 2010).

Proces fotowzbudzenia TiO₂ rozpoczyna się z chwilą, gdy energia słoneczna dociera do powierzchni półprzewodnika (Ryc. 4A). Pod jej wpływem wybijane są elektrony (Ryc. 4B), które w kontakcie z cząsteczkami tlenu tworzą cząsteczki anionorodnika ponadtlenkowego O₂^{•-} (Ryc. 4C, 4D). W dalszej kolejności, dodatkowo naładowana powierzchnia fotokatalityczna TiO₂ pozyskuje elektrony z wody zawartej w powietrzu (Ryc. 4E), co skutkuje wytworzeniem rodników hydroksylowych •OH (Ryc. 4F). Proces ten wykorzystuje się do rozkładu zanieczyszczeń orga-

Ryc. 3 Uproszczony schemat procesu fotowzbudzenia TiO₂.



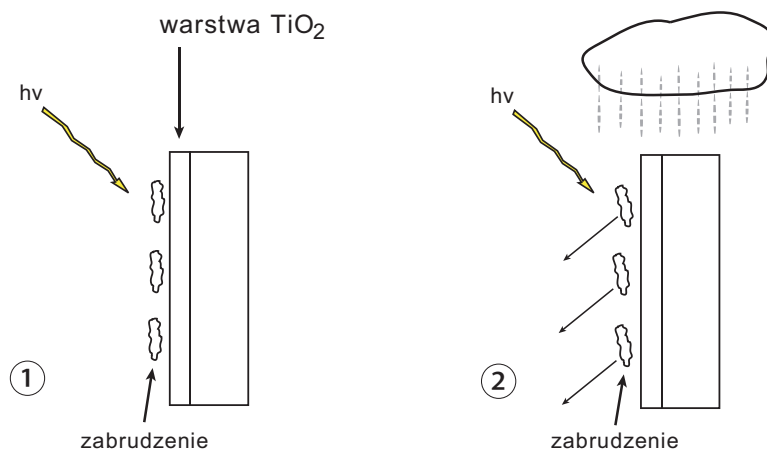
Ryc. 4. Schemat obrazujący poszczególne etapy wzbudzenia TiO_2 .

nicznych, gdyż powstałe reaktywne formy tlenu (RFT), głównie $O_2^{\cdot -}$ i $\cdot OH$ utleniają je do wody i dwutlenku węgla (Ryc. 4G, H).

Istnieje szereg czynników, które wpływają na efektywność procesu fotokatalizy. Przede wszystkim zależy on od natężenia promieniowania; im większa jego intensywność, tym więcej fotonów dociera do powierzchni fotokatalizatora. To z kolei inicjuje powstanie większej ilości rodników hydroksylowych. Niezwykle ważna jest również powierzchnia właściwa (bardzo duża w przypadku nanocząstek), im bardziej rozwinięta, tym jest więcej miejsc aktywnych (KUSIAK-NEJMAN 2012).

Fotokatalityczny rozkład związków organicznych i nieorganicznych w obecności półprzewodników stwarza nowe możliwości dla bardziej efektywnego usuwania zanieczyszczeń ze środowiska. Zostają one utlenione do

prostyh związków nieorganicznych. Obecnie coraz częściej wykorzystuje się fotokatalityczne właściwości TiO_2 do usuwania z wody pozostałości pestycydów, leków, barwników, środków powierzchniowo czynnych, hormonów, a także tlenków azotu, spalin i dymu papierosowego z powietrza (KASZA 2007, KUSIAK-NEJMAN 2012). Są to metody nieinwazyjne, które nie naruszają równowagi środowiska naturalnego. Unikatowe właściwości nano- TiO_2 są wykorzystane komercyjnie do produkcji powierzchni samoczyszczących i samosterylizujących (np. produkcja okien, szyb i lusterek samochodowych). Na Ryc. 5 przedstawiono schematyczny model rozkładu zanieczyszczeń na powierzchniach samoczyszczących pokrytych nano- TiO_2 . Na skutek oddziaływania z promieniowaniem UV, zabrudzenia nagromadzone na hydrofilowych powierzchniach pokrytych nano- TiO_2 ulega-



Ryc. 5. Schemat rozkładu zanieczyszczeń na powierzchniach samoczyszczących pokrytych TiO_2 .

ją dekompozycji, tracą swoją przyczepność i z łatwością mogą zostać zmyte przez opady atmosferyczne. Zastosowanie filmów tytanowych jest powszechne także w budownictwie. Materiały budowlane pokryte TiO_2 zapewniają znakomite własności antystatyczne oraz hydrofilowe, utrzymując ściany budynków w czystości przez wiele lat.

Fotokatalityczne właściwości nano- TiO_2 wykorzystuje się także do neutralizowania niepożądanych zapachów, zwalczania wirusów, grzybów, bakterii, a nawet komórek nowotworowych. Nanocząstki TiO_2 wykorzystano do neutralizacji gronkowca złocistego opornego na metycylinę (MRSA), pałeczki ropy błękitnej i wirusa grypy, występujących licznie w naszym środowisku patogenów, odpowiedzialnych za groźne choroby (NAKANO i współaut. 2012). Tlenek tytanu (IV) może działać jako niezwykle skuteczny środek dezynfekujący. W przeprowadzonych eksperymentach zanotowano w próbce wyraźną redukcję ilości wirusów grypy, spowodowaną reakcją fotokatalityczną. Nawet przy niskiej intensywności promieniowania UV-A ($0,01 \text{ mW/cm}^2$) i krótkim czasie ekspozycji, redukcja wirusów wyniosła w przybliżeniu $4\text{-log}(10)$. Podobne efekty uzyskano w przy badaniu oddziaływania MRSA z fotokatalitycznie aktywnym TiO_2 (NAKANO i współaut. 2012).

Nanometryczny TiO_2 jest również testowany w kierunku usuwania toksycznych i kancerogennych gazów z powietrza takich jak lotne związki organiczne, uważane za przyczynę nowotworów krwi u dzieci. Właściwości dezynfekujące nano- TiO_2 są 3 razy bardziej efektywne od chloru i 1,5 razy od ozonu (CHATURVEDI i DAVE 2012). Fotokatalityczna produkcja rodników hydroksylowych

przez nano- TiO_2 przyspiesza rozrywanie wiązań chemicznych w lotnych związkach organicznych, co sprawia, że gazy stają się nieszkodliwe dla ludzi. Dodatkowo oczyszczają przy tym powietrze z nieprzyjemnych zapachów (np. moczu, fekaliiów, tlenku azotu, formaldehydu, benzyny) (CHATURVEDI i DAVE 2012). Fotokatalityczne właściwości nano- TiO_2 mogą być wykorzystane do redukcji lub eliminacji zanieczyszczeń powietrza tlenkami azotu czy dymem papierosowym. Udowodniono, że dodanie do betonu drogowego nano- TiO_2 pomaga usuwać związki azotu zawarte w spalinach samochodowych (SOKOŁOWSKI i DZIUK 2008). Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, szkodliwe związki są neutralizowane do niegroźnych azotanów, które następnie spłukuje deszcz.

TiO_2 W MEDYCYNIE I STOMATOLOGII

Cechą warunkującą wykorzystanie nano- TiO_2 w naukach o zdrowiu jest jego biokompatybilność z tkankami. Innowacyjne materiały na bazie nanokrystalicznego TiO_2 o właściwościach fotokatalitycznych znajdują zastosowanie w różnych obszarach medycyny. Nanocząstki TiO_2 można znaleźć w preparatach do odkażania narzędzi chirurgicznych, cewników czy powierzchni (szczególnie tych wykonanych z materiałów przezroczystych), ze względu na właściwości antybakteryjne. Nanocząsteczkowy TiO_2 znalazł zastosowanie także w inżynierii tkankowej. Może stanowić składnik biokompozytów. Zastosowany wraz z nanonapełniaczem (proszkowy lub włóknisty materiał o wymiarach nanometrycznych o rozkładzie przestrzennym w objętości kompozytu w ilości 0,1-0,5% wagowych) wykazał 100% efekt bakteriobójczy

po 24 godzinnej inkubacji w świetle widzialnym, w stosunku do bakterii *Escherichia coli* oraz grzybów *Candida albicans* (PIEGAT 2010). Nanokompozyty o właściwościach bakteriobójczych byłyby doskonałymi materiałami do zastosowań biomedycznych. Nanocząstki TiO_2 testuje się w kierunku wykorzystania w terapiach nowotworów. Obecnie trwają prace (etap testów przedklinicznych) nad ich zastosowaniem w terapii fotodynamicznej (PDT) i sonodynamicznej (SDT) gęłjaka (SMITH i współaut. 2012). Okazuje się, że nano- TiO_2 pod wpływem promieniowania UV czy ultradźwięków mają zdolność niszczenia komórek nowotworowych. Unikatowe właściwości fizykochemiczne nano- TiO_2 dają możliwość wykorzystania go także w dermatologii. Nowe, innowacyjne metody leczenia schorzeń takich jak trądzik młodzieńczy czy atopowe zapalenie skóry są obecnie w fazie badań (ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA i CZERCZAK 2014). Nano- TiO_2 mogą być również zastosowane w przypadku rekonstrukcji tkanek twarzy (jako opakery w silikonach) (WIATR I NOWAKOWSKA 2013). Wpływają one na zachowanie koloru, a także na właściwości mechaniczne materiałów, m.in. zwiększają wytrzymałość na rozciąganie.

Poważnym problemem przy zabiegach dentystrycznych są obecnie zakażenia i infekcje długo gojących się ran. Testy dowiodły, iż zastosowanie implantów stomatologicznych pokrytych nanorurkami TiO_2 , oprócz bardzo wysokiej biokompatybilności, zapewnia szybszy wzrost tkanki kostnej, trwałość implantu, jak również zapobiega infekcjom i przyspiesza gojenie się ran. Ponadto, struktura warstwy nanorurek umożliwia stopniową aplikację leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych (SHOKUH FAR i współaut. 2013).

Nanowarstwy TiO_2 posiadają także dodatkowe zalety, są przezroczyste, tanie i funkcjonalne. Należy również wspomnieć, że dodatek nano- TiO_2 do protez stomatologicznych zwiększa ich właściwości bakteriobójcze. Jak wiadomo, aktywacja TiO_2 prowadzi do powstawania reaktywnych form tlenu, ale wymaga dostępu światła. Fotoaktywację protez można zatem prowadzić poza obszarem jamy ustnej, np. w nocy, gdy proteza nie jest używana. Jest to wygodne, bezpieczne i higieniczne rozwiązanie dla osób używających protez. Dwutlenek tytanu wykorzystuje się również w prototypowych szczoteczkach do zębów, nie wymagających pasty do zębów (HAMLEKHAN i współaut. 2014). W przypadku materiałów stomatologicznych, zastosowanie kompozytów zawierających nano- TiO_2 powoduje wzrost współczynnika elastyczności, twardości, siły wiązania, homogenności czy opalizacji.

WYKORZYSTANIE TiO_2 W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM I KOSMETYCZNYM

Wiele osób nie zdaje sobie sprawy, że TiO_2 jest substancją powszechnie dodawaną do produktów żywnościowych, kosmetyków i produktów higieny osobistej. W 2005 r. ok. 1300 kg nanocząsteczkowego TiO_2 zostało wprowadzone globalnie do różnego rodzaju kosmetyków (WEIR i współaut. 2012).

Do nanokosmetycznych produktów zawierających TiO_2 można zaliczyć kremy z filtrem, preparaty „anti-aging”, pudry, podkłady, kremy nawilżające, mleczka, a także kosmetyki rozświetlające i cienie do powiek. Jego zawartość w pastach do zębów i kremach przeciwśłonecznych waha się od 1 do 10% wagowych, natomiast mniej niż 0,01 $\mu\text{g}/\text{mg}$ TiO_2 znajduje się w wielu szampinach do włosów i dezodorantach. TiO_2 pełni w preparatach kosmetycznych funkcję filtra UV oraz środka zagęszczającego. Jest obojętny chemicznie, biały i charakteryzuje się niezwykłą trwałością. Potrafi również rozjaśniać inne pigmenty. Słabo rozpuszczalny w wodzie, dobrze rozpuszcza się w olejach. Właściwości oraz działanie nano- TiO_2 są ściśle uzależnione od stopnia rozdrobnienia. Wprowadzenie do kosmetyku zbyt dużych nanocząstek powoduje bielenie skóry, która traci przez to naturalny wygląd. Są one również bardziej podatne na ścieranie, przez co nie są w stanie zapewnić dostatecznej ochrony przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego. Z kolei zmniejszenie ich rozmiarów może przyczynić się do wzrostu penetracji w głąb warstw skóry i powodować ich trwałe zaabsorbowanie. Również cytotoksyczność cząstek TiO_2 zależy od ich rozmiarów. Im mniejsze nanocząstki, tym ich toksyczność jest większa (SHI i współaut. 2013).

Od kilkunastu lat TiO_2 jest szeroko używany jako filtr UVA i UVB. TiO_2 , a dokładnie anataz, skutecznie absorbuje światło do długości fali równej 388 nm (zakres UV), co odpowiada energii 3,2 eV. Z jednej strony nano- TiO_2 ma działanie ochronne, ale z drugiej strony, foton padający na powierzchnię skóry „chronionej” preparatem zawierającym nanocząsteczkowy TiO_2 w efekcie może prowadzić do jej przyspieszonego starzenia ze względu na generowanie rodników hydroksylowych, jednych z najsilniejszych występujących w naturze utleniaczy. Zatem kosmetyki zawierające w składzie nano- TiO_2 mogą przyczyniać się do przyspieszonego procesu starzenia. Dzięki zdobyciom nanotechnologii, udało się odpowiednio zmodyfikować powierzchnię nanocząstek przy użyciu polimerów, ekstraktu z pestek winogron w postaci nanowarstwy oraz otoczenie ich powierzchni

silikonem (BOJAROWICZ i BARTNIKOWSKA 2014), aby w ten sposób zabezpieczać materiał genetyczny komórek przed niszczącym działaniem rodników (SZLECHT i SCHROEDER 2010). W badaniach wykazano również, że nanocząstki nie przenikają do niższych warstw naskórka, jednakże mogą akumulować się w mieszkach włosowych. Stwierdzono również, że są dobrze tolerowane przez skórę, zatem ich stosowanie nie stanowi zagrożenia. Ryzyko może dotyczyć osób z dermatozami, dzieci (cieńsza skóra) oraz osób starszych (BOJAROWICZ i BARTNIKOWSKA 2014).

Tlenek tytanu (IV) jest także powszechnie stosowanym dodatkiem do żywności. Największą jego zawartością wśród produktów spożywczych charakteryzują się słodycze. Gумы do żucia oraz wyroby z białą, lukrową polewą zawierają duże ilości E171, czyli TiO_2 . Wykazano, że w Stanach Zjednoczonych dzieci poniżej 10 roku życia spożywają dziennie nawet do 1-2 mg tego tlenku na kilogram masy ciała. Pozostałe grupy wiekowe od 0,2 do 0,7 mg TiO_2 na kg masy ciała, w zależności od upodobań żywieniowych (WEIR i współaut. 2012). W produktach żywnościowych znajdują się nano- TiO_2 o różnym stopniu rozdrobnienia, od 40 do 220 nm. Analiza wykazała, że 36% cząstek jest mniejszych niż 100 nm, przynajmniej w jednym wymiarze (tworzą one w środowisku wodnym stabilne koloidy), z kolei ilościowo najwięcej jest nanocząstek o rozmiarze 90-100 nm (WEIR i współaut. 2012). Titanium znajdziemy również w licznych suplementach diety. Ze względu na fakt, iż nano- TiO_2 jest masowo dodawany do żywności, kosmetyków i produktów codziennego użytku, jest on również uwalniany do środowiska naturalnego. Istnieje niebezpieczeństwo, iż może on być absorbowany przez rośliny oraz wywierać wpływ na organizmy wodne (patrz poniżej), co stanowi potencjalne zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Dowiedziono, iż nano- TiO_2 wpływa na zahamowanie wzrostu glonów i akumuluje się w dafniach (*Daphnia magna*) (ZHU i współaut. 2014).

Przeprowadzone badania dowiodły również, że nano- TiO_2 nie wykazuje tak dużej toksyczności w stosunku do organizmów jak inne nanomateriały, np. wielościenne nanorurki węglowe czy nanocząstki tlenku cynku. Gwałtowny wzrost liczby publikacji dotyczących badań nad nanocząstkami oraz ich roczne zużycie świadczy o ogromnym zainteresowaniu tym zagadnieniem i zmusza do zwrócenia uwagi na kwestie bezpieczeństwa nano- TiO_2 . Testy z wykorzystaniem modeli zwierzęcych sugerują dwie główne drogi narażenia na działanie nanocząstek: (1) ekspozycję inhalacyjną (możliwe powia-

zanie z astmą) oraz (2) drogą przezskórną (ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA 2007b).

Międzynarodowa Agencja ds. Badań nad Nowotworami (IARC) zaklasyfikowała TiO_2 do grupy 2B, w której znajdują się substancje możliwe rakotwórcze dla ludzi. Klasyfikacja ta opierała się jedynie na kilku testach przeprowadzonych na szczurach (IARC 2010). Jednakże do tej pory nie ma wystarczających i ostatecznych dowodów na zdecydowane uznanie rakotwórczości nano- TiO_2 przy obecnych poziomach narażenia. Zdaniem ekspertów z NIOSH (ang. The National Institute for Occupational Safety Health) TiO_2 sam w sobie nie jest substancją kancerogenną.

METODY OTRZYMYWANIA NANO-TIO₂

Tlenek tytanu (IV) w postaci bieli tytanowej jako produkt komercyjny znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, począwszy od tekstylnego, kończąc na przemyśle motoryzacyjnym. Do wiodących producentów bieli tytanowej w skali światowej (w tym także ultradrobno tlenku tytanu) można zaliczyć Ishihara Sangyo Kaisha w Japonii, Emira Pigments w Finlandii, Degussa, Sachtleben Chemie w Niemczech oraz Huntsman w Stanach Zjednoczonych (DĄBROWSKI 2004). Nieorganiczne pigmenty TiO_2 wykorzystuje się na szeroką skalę w przemyśle farb i lakierów; stanowią blisko 60% światowej produkcji. Biały pigment wytwarza się wykorzystując żużle wielkopieczowe. Aby otrzymać gotowy pigment stosuje się najczęściej dwie metody: siarczanową i chlorkową (LAN i współaut. 2013).

W metodzie siarczanowej ruda tytanowa jest rozwarzana (rozpuszczana chemicznie) w stężonym kwasie siarkowym (VI), w wyniku czego otrzymuje się produkt pośredni zwany siarczanem tytanu (TiOSO_4), który stanowi produkt wyjściowy do dalszych etapów otrzymywania pigmentu. Kolejno, produkt ten poddaje się hydrolizie, by w końcowym etapie otrzymać TiO_2 .

W metodzie chlorkowej bardzo istotny jest proces filtrowania otrzymanej bieli tytanowej w celu usunięcia zanieczyszczeń w postaci soli zielonej ($\text{FeSO}_4 \cdot x \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Technologia z użyciem tej metody jest oparta na licencji niemieckiej firmy KRONOS International Ltd. W Polsce wykorzystywana jedynie w Zakładach Chemicznych „POLICE”, gdzie produkuje się biel tytanową o nazwie handlowej TYTANPOL (KUSIAK-NEJMAN 2012). Metoda chlorkowa jest metodą kosztowniejszą w porównaniu do siarczanowej. Polega na chlorowaniu tytanowego surowca w temperaturze 900°C i w obecności koksu, który stanowi czynnik redukujący. Dzięki temu otrzymuje się gazowy chlorek tytanu IV (TiCl_4), główny

produkt reakcji, który następnie poddaje się oczyszczaniu i utlenianiu w atmosferze tlenu. Temperatura, w której przeprowadza się tę przemianę to ok. 1000°C. Metoda chlorkowa opracowana została przez amerykańską firmę Du Pont. Jej przewagą jest znacznie prostszy sposób kontroli składu powstającego produktu (KUSIAK-NEJMAN 2012).

Z kolei do najczęściej stosowanych metod produkcji ultradrobego TiO_2 należą: hydrolyza z rozpuszczalnych soli tytanu oraz hydrolyza pirolityczna z fazy gazowej. Wszystkie technologie związane z produkcją tego typu surowca są technologiami „high-tech” ze względu na zaawansowane rozwiązania technologiczne towarzyszące wytwarzaniu tak małych cząstek. Wiąże się to również z wysokimi kosztami i użyciem najnowocześniejszych rozwiązań. Szczególnym zastosowaniem ultradrobego TiO_2 jest produkcja tzw. pigmentów specjalnych: perlistych oraz metalicznych, które sprawdzają się przede wszystkim w wysokiej klasy lakierach wykorzystywanych w przemyśle motoryzacyjnym (około 40% samochodów w USA oraz 30% aut w Europie) (DĄBROWSKI 2004).

Oprócz dodatków do farb i lakierów, gdzie titanium stanowi składnik odpowiadający za białość, gładkość i jaskrawość, pigmenty TiO_2 wykorzystuje się również w przemyśle tworzyw sztucznych jako składnik warstwy ochronnej zapewniający wysoką odporność na działanie czynników atmosferycznych w profilach okiennych, drzwiowych, wszelkiego rodzaju okładzinach czy wykładzinach podłogowych. Warstwy zawierające nano- TiO_2 zapewniają dobre krycie w przypadku tuszy drukarskich oraz poprawiają odporność na zmianę barwy płytek ceramicznych, tynków czy folii opakowaniowych. Co ciekawe, TiO_2 jest wykorzystywany także przy produkcji cygar. Nadaje on pożądaną, cenioną przez konieserów białą barwę popiołu (KASZA 2007).

Użycie TiO_2 jest również powszechne w przemyśle włókienniczym. Zapewnia ono poprawę właściwości bakteriostatycznych czy neutralizacji zapachów. Wstępne wyniki przeprowadzonych badań wskazują na pięciokrotny wzrost odporności na działanie promieniowania UV włókien poliamidowych pokrytych 2% TiO_2 w stosunku do włókien nieposiadających dodatkowej warstwy. Pigmenty TiO_2 odpowiadają również za nieprzezroczystość, matowość włókien oraz wzrost wytrzymałości na zrywanie co jest niezwykle istotne podczas procesu przędzenia.

WPLYW NANOCZĄSTEK TiO_2 NA ROŚLINY

Produkcja nanocząstek tlenku tytanu (IV) na świecie sięga tysięcy ton, a dodatkowo

związek ten jest obecny w wielu produktach codziennego użytku. Intensywny obrót nano- TiO_2 powoduje, że nanocząstki uwalniane są do środowiska. Do tej pory nie przeprowadzono dokładnych pomiarów środowiskowych dokumentujących wpływ nano- TiO_2 na ekosystemy, jednak opierając się na modelach komputerowych przewiduje się, że osady ściekowe mogą zawierać w kilogramie ok. 136 mg nano- TiO_2 . Takie „wzbogacone” osady wykorzystywane do nawożenia gleby mogą powodować nagromadzenie się nanocząstek w ilości 89 μg nano- TiO_2 na kilogram gleby (GOTTSCHALK i współaut. 2009). Dodatkowo, na zachowanie się nanocząstek w glebie wpływa m.in. ich rozmiar, kształt, zdolność do tworzenia agregatów czy skład gleby (NOWACK i BUCHELI 2007). Przegląd literatury dotyczącej wpływu nano- TiO_2 na rośliny prowadzi do trzech, głównych wniosków: (1) nanocząstki TiO_2 są aktywnie pobierane przez rośliny, (2) nanocząstki tlenku tytanu są toksyczne dla roślin, (3) nanocząstki TiO_2 stymulują wzrost i rozwój roślin. Niejednokrotnie wykazywano, że rośliny rosnące na glebie zanieczyszczonej nanocząstkami pobierają je przez korzenie, a następnie transportują do pędów, nasion i owoców (LARUE i współaut. 2012). Akumulacja zależy od gatunku rośliny oraz od fizykochemicznych właściwości nanocząstek. Na przykład nano- TiO_2 pokryte naturalnymi polimerami organicznymi były efektywnie pobierane przez kiełkujące nasiona ryżu. Nanocząstki gromadziły się we wszystkich tkankach, łącznie z nowopowstałymi nasionami (LIN i współaut. 2009). W nowym pokoleniu, nanocząstki były także wykrywane w liściach. To pokazuje, jak długo są one w stanie utrzymywać się w środowisku, a poprzez rośliny dostawać się do łańcucha pokarmowego. Dla przykładu, nano- TiO_2 o średnicy 2,8 nm, pokryte alizaryną czerwoną S były aktywnie pobierane z pożywki przez *Arabidopsis thaliana* z hodowli hydroponicznej (KUREPA i współaut. 2010).

Unikatowe właściwości nano- TiO_2 , stosowane stężenia, wielkość nanoziaren, a także gatunek rośliny oraz zastosowane podejście metodyczne sprawiają, że uzyskane wyniki dotyczące wpływu nano- TiO_2 na rośliny są bardzo często przeciwstawne. Pokazano, że nano- TiO_2 mogą oddziaływać toksycznie na rośliny poprzez indukcję peroksydacji lipidów. Badania z wykorzystaniem mikrospektroskopii fluorescencyjnej z promieniowaniem X dowiodły, że nano- TiO_2 przyczepiają się do korzeni bobu (*Vicia faba*) i przez to blokują ich dalszy wzrost. Na podstawie badań stwierdzono, że tylko nano- TiO_2 o średnicy mniejszej niż 36 nm mogą penetrować w głąb korzeni (FOLTÈTE i współaut. 2011).

WANG i współaut. (2011) pokazali, że nano-TiO₂ o średnicy 6 nm są pobierane przez *A. thaliana* i prowadzą do dezintegracji sieci mikrotubul i wzrostu degradacji tubuliny zależnej od proteasomu 26S. Przeciwnie wyniki otrzymali ZHENG i współaut. (2005), którzy wykazali, że 2,5% rutyli stymuluje kiełkowanie nasion szpinaku, a 0,25% nano-TiO₂ zwiększa wydajność fotosyntezy przez przyspieszanie cyklicznej i liniowej fotofosforylacji. Wykazano także, że nano-TiO₂ aktywują ATPazę (HONG i współaut. 2005b). Nanorutyli TiO₂ chroni błony chloroplastowe przed RFT, poprzez wzrost aktywności enzymów antyoksydacyjnych, takich jak dysmutaza ponadtlenkowa, katalaza czy peroksydazy. W trakcie badań potwierdzono także, że nanoanataz wzmacnia aktywność RuBisCo szpinaku poprzez wzrost poziomu mRNA genu kodującego ten enzym (GAO i współaut. 2006). Nano-TiO₂ prowadził do znaczącego wzrostu poziomu ekspresji genów kompleksu zbierającego energię IIb (LHCIIb) u *A. thaliana* (ZE i współaut. 2011). Nanoanataz może także modyfikować mikrośrodowisko fotosystemu II (PSII) i wzmacniać absorpcję światła widzialnego, a co za tym idzie, wydajność fotosyntezy (YANG i współaut. 2006). Interpretacja tego zjawiska opiera się na mechanizmie „fotouczulania” nano-TiO₂ przez chlorofil w chloroplastach i wspomaganie w ten sposób transferu energii z chlorofilu *b* i karotenoidów na chlorofil *a* (ZE i współaut. 2011). Pokazano także, że nanoanataz może znacząco wzmacniać aktywność reduktazy azotanowej, a przez to prowadzić do skuteczniejszej konwersji azotu atmosferycznego w formy przyswajalne dla roślin. W małych stężeniach nano-TiO₂ przyspieszał wzrost rzęsy drobnej (*Lemna minor*), natomiast w dużych stężeniach hamował (SONG i współaut. 2012). Co więcej, traktowanie kultur *Lemna minor* takim samym stężeniem nano- i mikro-TiO₂ powodowało, że w obecności nano-TiO₂ produkcja RFT była znacznie mniejsza.

Jak wynika z przedstawionych powyżej przykładów, oddziaływanie nano-TiO₂ na rośliny to proces wieloczynnikowy. Dlatego konieczne są zakrojone na szeroką skalę badania, które pozwolą ustalić jaki jest wpływ nanocząstek na rośliny, jakie czynniki decydują o ich toksyczności lub jej braku. Jest to niezwykle ważne, zwłaszcza w kontekście wzrastającego zużycia nanocząstek i ich obecności w środowisku.

PODSUMOWANIE

Wykorzystanie tlenku tytanu zarówno w skali mikro-, jak i nano- wzrasta z roku na rok. Tlenek ten znalazł zastosowanie w każ-

dej dziedzinie naszego życia. Korzyści wynikające z jego zastosowań są niepodważalne. Jednakże tak znaczny obrót TiO₂ rodzi konieczność określenia bezpieczeństwa jego obecności w środowisku. Szeroko zakrojone badania w tym kierunku są niezbędne.

Streszczenie

Tlenek tytanu od dawna był stosowany głównie w przemyśle budowlanym i farbiarskim. Rozdrobnienie jego cząstek do skali nano, dzięki czemu uzyskał nowe, zupełnie niespotykane właściwości znacznie rozszerzyło spektrum jego zastosowań. Oprócz zastosowań typowo przemysłowych (budownictwo, przemysł tekstylny, samochodowy), nanocząstki tlenku tytanu są wykorzystywane w medycynie, farmacji, jako dodatki do żywności czy środki wybielające w stomatologii. Ze względu na szerokie wykorzystanie, a przez to trwałą obecność w środowisku (w glebie, wodzie) rodzi się pytanie o jego oddziaływanie np. z roślinami. W przeciągu kilku ostatnich lat przeprowadzono badania nad wpływem nanocząstek tlenku tytanu na rośliny. Wyniki tych badań są sprzeczne, gdyż albo wykazują jego toksyczność, albo pozytywne działanie. W związku z tym konieczne są zakrojone na szeroką skalę badania, które pozwolą odpowiedzieć na pytanie czy obecność nanocząstek tlenku tytanu w środowisku nie stwarza niebezpieczeństwa dla organizmów żywych.

LITERATURA

- BOJAROWICZ H., BARTNIKOWSKA N., 2014. *Kosmetyki ochrony przeciwśłonecznej. Część I. Filtry UV oraz ich właściwości*. Probl. Hig. Epidemiol. 95, 596-601.
- CHATURVEDI S., DAVE P. N., 2012. *Environmental Application of Photocatalysis*. Mat. Sci. Forum 734, 273-294.
- Dąbrowski W., 2004. *Nanocząstki – nowe zastosowanie dwutlenku tytanu*. Chem OnLine, <http://chemical.pl/>.
- FOLTÈTE A. S., MASFARAUD J. F., BIGORGNE E., NAHMANI J., CHAURAND P., BOTTA C., LABILLE J., ROSE J., FÉRARD J. F., COTELLE S., 2011. *Environmental impact of sunscreen nanomaterials: ecotoxicity and genotoxicity of altered TiO₂ nanocomposites on Vicia faba*. Environ. Poll. 159, 2515e2522.
- FRIES R., SIMKO M., 2012. *(Nano-)Titanium dioxide (Part I): Basics, Production, Applications*. Nano-Trust Dossiers, Wiedeń.
- GAO F., HONG F., LIU C., ZHENG L., SU M., WU X., YANG F., WU C., YANG P., 2006. *Mechanism of nano-anatase TiO₂ on promoting photosynthetic carbon reaction of spinach: inducing complex of rubisco-rubisco activase*. Biol. Trace Elem. Res. 111, 239e253.
- GOTTSCHALK F., SONDERER T., SCHOLZ R. W., NOWACK B., 2009. *Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions*. Environ. Sci. Technol. 43, 9216-9222.
- HAMLEKHAN A., BUTT A., PATEL S., ROYHMAN D., TAKOUDIS C., SUKOTJO C., YUAN J., JURSKIC G., MATHEW M. T., HENDRICKSON W., VIRDI A., SHOKUH FAR T., 2014. *Fabrication of anti-aging TiO₂ nanotubes on biomedical Ti alloys*. PLOS ONE 9, e96213.
- HONG F., YANG F., LIU C., GAO Q., WAN Z., GU F., WU C., MA Z., ZHOU J., YANG P., 2005. *Influences of nano-TiO₂ on the chloroplast ag-*

- ing of spinach under light. *Biol. Trace Elem. Res.* 104, 249e260.
- IARC (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans), 2010. *Carbon Black, titanium dioxide and talc. Tom 93.* World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.
- JUNG A., 2014. *Nanocząstki w zastosowaniach medycznych – kierunek przyszłości?* *Pediatrics i Medycyna Rodzinna* 10, 104-110.
- KASZA T., 2007. *Rozprawa doktorska: Badanie właściwości fotokatalizacyjnych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym.* Repozytorium Politechniki Krakowskiej (<https://suw.biblos.pk.edu.pl/downloadResource&mId=161026>)
- KUREPA J., PAUNESKU T., VOGT S., ARORA H., RABATIC B. M., LU J. J., 2010. *Uptake and distribution of ultrasmall anatase TiO₂ alizarin red S nanoconjugates in Arabidopsis thaliana.* *Nano Lett.* 10, 2296-2302.
- KUSIAK-NEJMAN E. K., 2012. *Rozprawa doktorska: Preparatyka i badania fotokatalizatorów TiO₂/C do oczyszczania wody i ścieków.* Zachodniopomorski Uniwersytet Szczeciński, Szczecin.
- LAN Y., LU Y., REN Z., 2013. *Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar application.* *Nano Energy* 2, 1031-1045.
- LARUE C., LAURETTE J., HERLIN-BOIME N., KHODJA H., FAYARD B., FLANK A.-M., BRISSET F., CARRIERE M., 2012. *Accumulation, translocation and impact of TiO₂ nanoparticles in wheat (Triticum aestivum spp.): Influence of diameter and crystal phase.* *Sci. Tot. Environ.* 431, 197-208.
- LIN S., REPERT J., HU Q., HUDSON J. S., REID M. L., RATNIKOVA T. A., 2009. *Uptake, translocation, and transmission of carbon nanomaterials in rice plants.* *Small* 5, 1128-1132.
- MROCZEK-SOSNOWSKA N., JAWORSKI S., SIENNICKA A., GONDEK A., 2013. *Unikalne właściwości nanocząstek srebra.* *Polskie Drobniarstwo* 2, 6-8.
- NAKANO R., ISHIGURO H., YAO Y., KAJIOKA J., FUJISHIMA A., SUNADA K., MINOSHIMA M., HASHIMOTO K., KUBOTA Y., 2012. *Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film.* *Photochem. Photobiol. Sci.* 8, 1293-1298.
- NOWACK B., BUCHELI T. D., 2007. *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment.* *Environ. Pollut.* 150, 5-22.
- PIEGAT A., 2010. *Synteza i właściwości nanostrukturalnych układów polimerowych dla inżynierii tkankowej.* Rozprawa doktorska. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin.
- PRYLIŃSKI M., LIMANOWSKA-SHAW H., 2007. *Właściwości tytanu i problem nadwrażliwości na ten metal.* *Implantoprotetyka* 8, 50-52.
- SHI H., MAGAYE R., CASTRANOVA V., ZHAO J., 2013. *Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data.* *Part. Fibre Tox.* 5, 10-15.
- SHOKUH FAR T., SINHA-RAY S., SUKOTJO C., YARIN A. L., 2013. *Interaction of anti-inflammatory drug molecules within TiO₂ nanotubes.* *RSC Adv.* 3, 17380-17386.
- SMITH L., KUNCIC Z., OSTRIKOV K., KUMAR S., 2012. *Nanoparticles in Cancer imaging and therapy.* *J. Nanomat.* 891318, 7.
- SOKOŁOWSKI M., DZIUK D., 2008. *TioCem-cement z przyszłością.* X Sympozjum Naukowo-techniczne reologia w technologii betonu. Gliwice.
- SONG G., GAO Y., WU H., HOU W., ZHANG C., MA H., 2012. *Physiological effect of anatase TiO₂ NPs on Lemna minor.* *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 2147-2152.
- ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA A. M., 2007a. *Nanocząstki (Część 1) Produkt nowoczesnej technologii i nowe zagrożenie w środowisku pracy.* *Medycyna Pracy* 58, 243-251.
- ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA A. M., 2007b. *Nanocząstki (Część 2) Korzyści i ryzyko dla zdrowia.* *Medycyna Pracy* 58, 253-263.
- ŚWIDWIŃSKA-GAJEWSKA A. M., CZERCZAK S., 2014. *Nanocząstki ditlenku tytanu- dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego.* *Medycyna Pracy* 65, 407-418.
- SZLECHT A., SCHROEDER G., 2010. *Zastosowanie nanotechnologii w kosmetologii.* *Cursiva, Kostrzyn.*
- UE, 1999. *Directive 1999/45/EC of the European Parliament and of the Council of 31 May 1999 concerning the approximation of laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labeling of dangerous preparations.* *OJEC L200*, 30.7.1999, 1-68.
- WANG S., KUREPA J., SMALLE J. A., 2011. *Ultra-small TiO₂ nanoparticles disrupt microtubular networks in Arabidopsis thaliana.* *Plant Cell Environ.* 34, 811-820.
- WEIR A., WESTERHOFF P., FABRICIUS L., GOETZ N., 2012. *Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products.* *Environ. Sci. Technol.* 46, 2242-2250.
- WIATR E., NOWAKOWSKA D., 2013. *Zastosowanie nanocząstek w materiałach stomatologicznych.* *Protet. Stomatol.* 6, 466-475.
- YANG W., HONG F., YOU W., LIU C., GAO F., WU C., YANG P., 2006. *Influence of nano-anatase TiO₂ on the nitrogen metabolism of growing spinach.* *Biol. Trace Elem. Res.* 110, 179-190.
- ZE Y., LIU C., WANG L., HONG M., HONG F., 2011. *The regulation of TiO₂ nanoparticles on the expression of light-harvesting complex II and photosynthesis of chloroplasts of Arabidopsis thaliana.* *Biol. Trace Elem. Res.* 143, 1131-1141.
- ZHENG L., HONG F., LU S., LIU C., 2005. *Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach.* *Biol. Trace Elem. Res.* 104, 83e92.
- ZHU X., CHANG Y., CHEN Y., 2014. *Toxicity and bioaccumulation of TiO₂ nanoparticle aggregates in Daphnia magna.* *Environ. Poll.* 186, 36-42.

KOSMOS Vol. 65, 2, 235–245, 2016

TITANIUM DIOXIDE (IV) NANOPARTICLES. PRODUCTION, PROPERTIES AND APPLICATION

KAROLINA KOSMALA, RENATA SZYMAŃSKA

Department of Medical Physics and Biophysics, Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Reymonta 19, 30-059 Krakow, E-mail: renata.szymanska@fis.agh.edu.pl

Summary

Titanium dioxide has been used in the industry for a long time. In the form of nanoparticles this compound was found to exhibit a completely new and unique properties, which significantly extended the range of its possible applications. Apart from typical industrial applications (architecture, textiles, automotive), titanium dioxide nanoparticles are used in medicine, pharmacy, dentistry and as food ingredients. Due to its broad usage and thus stable presence in the environment, a question arise if titanium dioxide nanoparticles are safe for living organisms? In recent years several experiments were conducted to find whether titanium dioxide nanoparticles may exert any influence on plants. The results obtained are rather contradictory as they indicate occurrence of both toxic and promoting effects. Thus, a large-scale experiments are needed to resolve the question whether presence of the nanoparticles in the environment is safe or not for plants, animals and humans.