

Ilona Tomczyk-Wydrych^{a)}, Anna Rabajczyk^{b)}*

^{a)} *The State Water Holding Polish Waters / Państwowe Gospodarstwo Wodne Wody Polskie*

^{b)} *Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute / Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpozarowej im. Józefa Tuliszkowskiego – Państwowy Instytut Badawczy*

* *Corresponding author / Autor korespondencyjny: arabajczyk@cnbop.pl*

Metal Nanoparticles in Surface Waters – a Risk to Aquatic Organisms

Nanocząstki metali w wodach powierzchniowych – zagrożenie dla organizmów wodnych

ABSTRACT

Purpose: The aim of this paper is to provide information on the risks posed by metal nanoparticles released into surface waters.

Introduction: Currently, the use of nanoparticles of metal and metal oxides (NPMOs) is extremely popular in various industries, and in medicine and households. Nanoparticles and nanocompounds have become significant contributors to technological progress due to their physicochemical properties such as the melting point, electrical and thermal conductivity, catalytic activity, light absorption and scattering, as well as biocompatible and bactericidal properties. These functions cause their increased performance compared to their macro counterparts. However, it should be noted that the properties of nanocomponents can create new risks to the environment and consumers.

Based on existing literature, a conclusion can be drawn that metal nanoparticles are a potential threat to plant and animal organisms, and humans. It is, therefore, necessary to intensify efforts to understand the mobility, reactivity and durability of nanocomponents in various environmental components, especially in the aquatic environment, and their toxicity to organisms.

Methodology: This paper is a literature review.

Conclusions: The increasing use of nanosubstances, in both commercial and industrial products, has caused an increasing concentration and diversity of these substances in aquatic ecosystems. Based on the analysis of literature reports, it can be concluded that the size of nanoparticles, their structure and arrangement, as well as surface properties, are subject to constant changes in the environment as a result of their interactions with other components, and of the balances shaped by a variety of geochemical and biological factors.

Numerous studies conducted in recent years in the field of nanoecotoxicology have demonstrated the existence of a risk to aquatic organisms, which could lead to their impaired development and even death. Unfortunately, the lack of a standard technique for assessing the toxicity of nanoparticles in various biological systems, such as the reproductive, respiratory, nervous and gastrointestinal systems, and the developmental stages of aquatic organisms, makes it impossible to conduct such studies in a standardised fashion.

Reports of the toxicity of metal and metal oxide nanoparticles in relation to various forms of living organisms warrant in-depth investigations into how these particles function in aqueous solutions and interact with standard substances.

Keywords: metal nanoparticles, emission, surface waters, living organisms

Type of article: review article

Received: 05.11.2019; **Reviewed:** 01.01.2020; **Accepted:** 09.01.2020;

Authors' ORCID IDs: I. Tomczyk-Wydrych – 0000-0002-1278-2615; A. Rabajczyk – 0000-0003-4476-8428;

The authors contributed the equally to this article;

Please cite as: SFT Vol. 54 Issue 2, 2019, pp. 70–88, <https://doi.org/10.12845/sft.54.2.2019.5>;

This is an open access article under the CC BY-SA 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

ABSTRAKT

Cel: Celem artykułu jest przedstawienie informacji na temat zagrożeń, jakie stanowią nanocząstki metali wprowadzane do wód powierzchniowych.

Wprowadzenie: Obecnie wykorzystanie nanocząstek metali i tlenków metali (NPMOs) cieszy się ogromną popularnością w różnych gałęziach przemysłu, medycynie i gospodarstwach domowych. Nanocząstki i nanozwiązki zyskały na znaczeniu w postępie technologicznym ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne takie jak temperatura topnienia, przewodność elektryczna i cieplna, aktywność katalityczna, absorpcja i rozpraszanie światła oraz swoje biokompatybilne i bakteriobójcze właściwości. Cechy te powodują ich zwiększoną wydajność w stosunku do ich odpowiedników w skali makro. Należy jednak pamiętać, że właściwości, jakie posiadają nanozwiązki, mogą generować nowe ryzyko dla środowiska naturalnego oraz konsumentów.

Analizując dotychczasową literaturę należy stwierdzić, że nanocząstki metali stanowią potencjalne zagrożenia dla organizmów roślinnych i zwierzęcych, w tym także człowieka. Nieodzowna jest zatem intensyfikacja prac, które pozwolą na zrozumienie mobilności, reaktywności i trwałości nanocząstek w różnych komponentach środowiska, zwłaszcza w środowisku wodnym, oraz toksyczności w stosunku do organizmów.

Metodologia: Artykuł został opracowany na podstawie przeglądu literatury z zakresu poruszanej tematyki.

Wnioski: Rosnące wykorzystanie nanosubstancji, zarówno w produktach komercyjnych, jak i przemysłowych, determinuje coraz większe stężenie i różnorodność tych substancji w ekosystemach wodnych. Na podstawie analizy doniesień literaturowych należy stwierdzić, że wielkość nanocząstek, ich budowa i układ oraz właściwości powierzchni podlegają ciągłym zmianom w środowisku w wyniku interakcji z innymi składnikami i równowag kształtowanych przez różnorodne czynniki bio- i geochemiczne.

Liczne badania przeprowadzone w ciągu ostatnich lat w dziedzinie nanoeotoksykologii wskazują na zagrożenie w stosunku do organizmów wodnych prowadzące do upośledzenia w rozwoju a nawet śmierci organizmów. Niestety, brak standardowej techniki oceny toksyczności nanocząstek w różnych układach biologicznych, takich jak układ rozrodczy, oddechowy, nerwowy, żołądkowo-jelitowy i stadia rozwojowe organizmów wodnych, powoduje brak możliwości standardowego prowadzenia takich badań.

Doniesienia o toksyczności NPMOs w odniesieniu do różnych form organizmów żywych powodują, że niezbędna jest wiedza w zakresie ich funkcjonowania w roztworach wodnych oraz interakcji z podstawowymi substancjami.

Słowa kluczowe: nanocząstki metali, emisja, wody powierzchniowe, organizmy żywe

Typ artykułu: artykuł przeglądowy

Przyjęty: 05.11.2019; **Zrecenzowany:** 01.01.2020; **Zatwierdzony:** 09.01.2020;

Identyfikatory ORCID autorów: I. Tomczyk-Wydrych – 0000-0002-1278-2615; A. Rabajczyk – 0000-0003-4476-8428;

Autorzy wnieśli równy wkład merytoryczny w powstanie artykułu;

Proszę cytować: SFT Vol. 54 Issue 2, 2019, pp. 70–88, <https://doi.org/10.12845/sft.54.2.2019.5>;

Artykuł udostępniany na licencji CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).

Introduction

The term *nanotechnology* encompasses the production and use of objects with at least one dimension in the range of 1–100 nm. Currently, it is a leading field of science, combining physics, chemistry, biology, medicine, IT and engineering. Nanotechnology plays an important role in the material- and energy-saving development of innovative high-performance products. Due to their constitution and size, heavy-metal based nanosubstances often exhibit new and significant biological, chemical and physical properties otherwise unattainable in macro- and microscopic structures. The large specific surface area, superparamagnetic properties, superior absorptivity, diverse crystalline structures and types of metal-oxide bonds make nanoparticles attractive materials offering a broad spectrum of applications in many areas of everyday life, as well as in the cosmetic, food and chemical industries, in medicine, optics and the energy industry, and in environmental protection and engineering.

Despite the many multifaceted benefits brought by the development of nanotechnology, it is important to realise that this development can also lead to new types of waste containing as-yet unregulated nanoparticles. New nano-based products, processes and materials entail the risk of associated emissions during production, application and deposition [1].

Given that the production of nanosubstances has been on the rise in recent years, it is reasonable to expect growing amounts of nanowaste. Mass consumption generates large amounts of waste, causing an increased presence of nanoparticles in wastewater and on landfills [2]. Hence, tracing nanoparticles within the biogeochemical cycle, including especially metal and metal oxide nanoparticles, which have their macroscale counterparts, is a difficult task which requires in-depth studies at various stages of the product life cycle, from the concept,

Wprowadzenie

Nanotechnologia jest terminem obejmującym produkcję oraz użytkowanie obiektów, których przynajmniej jeden wymiar zawiera się w przedziale od 1 do 100 nm. Obecnie jest jedną z wiodących dziedzin nauki, która łączy wiedzę z obszaru fizyki, chemii, biologii, medycyny, informatyki i inżynierii. Odgrywa ważną rolę w rozwoju innowacyjnych produktów o zwiększonej wydajności, przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia surowców i energii. Nanosubstancje oparte na skonsolidowanych z nimi metalach ciężkich, ze względu na budowę i rozmiary, często wykazują nowe istotne właściwości biologiczne, chemiczne oraz fizyczne, niemożliwe do osiągnięcia na poziomie makro- i mikroskopowych struktur. Duża powierzchnia właściwa, właściwości superparamagnetyczne, doskonała zdolność sorpcyjna, różnorodność struktury kryształów i charakter wiązań metal-tlen powodują, że nanocząstki są atrakcyjnymi materiałami o szerokim spektrum zastosowań w wielu dziedzinach życia codziennego oraz przemyśle kosmetycznym, spożywczym, chemicznym, a także w medycynie, optyce, energetyce oraz ochronie i inżynierii środowiska.

Rozwój nanotechnologii niesie ze sobą wiele korzyści w różnych sferach życia codziennego. Należy jednak podkreślić, że równocześnie może generować nowy typ odpadów, zawierających cząstki nanometryczne, wobec których nie istnieją odpowiednie regulacje prawne. Nowe produkty, procesy i materiały bazujące na substancjach „nano” wiążą się z ryzykiem emisji tych związków podczas produkcji, stosowania i depozycji [1].

Biorąc pod uwagę, że produkcja nanosubstancji w ostatnich latach dynamicznie wzrasta, można spodziewać się w konsekwencji również wzrostu ilości nanoodpadów. Zwiększeniu obecności nanocząstek w ściekach i na składowiskach odpadów sprzyja również masowa konsumpcja, generująca dużą ilość odpadów [2]. Dlatego też śledzenie losu nanocząstek w cyklu biogeochemicznym, zwłaszcza metali i tlenków metali, mających swoje odpo-

to research and development, to production and distribution, to utilisation and, finally, to disposal or recycling.

Based on the life cycle assessment, attempts were made to identify potential sources of emissions and environmental risks associated with the use of nanoparticles [3–5] (Figure 1).

It is estimated that, among other products, the global market manufactures 1,000 tonnes of personal care products containing zinc-oxide nanoparticles (ZnO NPs). The widespread use of sunscreens containing ZnO NPs leads to a substantial release of these particles into the aquatic environment, especially during summer. Scientists have estimated that at least 25% of the sunscreen applied on skin is washed off when bathing and swimming. Consequently, about 250 tonnes of ZnO NPs are released each year into the aquatic environment during summer [6–7]. What is more, the use of ZnO NPs in rubber products raised questions as to the associated environmental impact. Indeed, at the last stage of the life cycle, this compound is released to the lithosphere due to wear and tear of rubber-based materials [8]. This, in turn, might cause ZnO NPs to penetrate into the aquatic environment at further migration stages due to dry or wet deposition.

Once present in industrial and municipal wastewater, these compounds migrate further to surface waters and soil, eventually making their way to the food chain. Exploring the properties and behaviour of these substances in aqueous solutions has, therefore, become a priority for human security and environmental protection [1], [9–12].

The migrations and behaviour of these pollutants can pose environmental and human risks [10], [13–15]. This has provoked discussions about the safety of, and potential risks associated with, nanotechnology. A strong emphasis has been placed on determining the toxicity of nanostructures to various groups of organisms, including perennials, wheat, bacteria, protozoa, macrophytes, earthworms, fish, mice and rats [16–25]. It also appears extremely important to determine the characteristics and stability of nanoparticles in order to understand how they function in aqueous solutions and interact with standard substances in the environment [1], [9–12].

Sources of nanoparticle emissions

Metal nanoparticles occur naturally irrespective of human activity. They are found in the hydrosphere, atmosphere, lithosphere and biosphere. This is caused by natural processes such as photochemical reactions, volcano eruptions, forest fires, erosion, sandstorms, the last one being arguably the biggest source of metal nanoparticle emissions into the environment. As a result of air processes, NPMOs can undergo transformation, or deposit in their primary form on soil, water and plant surfaces, from which they can migrate further into the environment. Other natural sources of nanoparticles in the environment include subsoil, bottom sediments and soil. In the case of water bodies, nanostructures can also be formed by processes such as precipitation, temperature change and evaporation [26–27].

wiedniki w skali makro, nie jest łatwe i wymaga wnikliwych badań na różnym etapie cyklu życia produktu, począwszy od momentu powstania koncepcji, poprzez badania i rozwój, produkcję, dystrybucję i wykorzystanie aż do usunięcia lub recyklingu.

Bazując na analizie cyklu życia nanoprodktu (LCA, ang. *Life Cycle Assessment*) podjęto próby określenia potencjalnych źródeł emisji oraz zagrożenia dla środowiska wynikające z wykorzystania nanocząstek [3–5] (ryc. 1).

Ocenia się, że rynek globalny produkuje m.in. 1000 ton produktów pielęgnacyjnych zawierających ZnO NPs (ang. *zinc oxide nanoparticles*). Korzystanie z filtrów przeciwsłonecznych zawierających ZnO NPs powoduje, że są one w dużych ilościach wprowadzane do środowiska wodnego, zwłaszcza w okresie letniego wypoczynku. Naukowcy obliczyli, że co najmniej 25% kremu do opalania stosowanego na skórę zmywa się podczas kąpieli i pływania. Oznacza to, że około 250 ton ZnO NPs jest potencjalnie aplikowane co roku do środowiska wodnego podczas kąpieli w okresie lata [6–7]. Z kolei wykorzystanie nanocząstek tlenku cynku w produktach gumowych wywołało pytania dotyczące jego oddziaływania na środowisko, ponieważ związek ten w ostatnim etapie swojego cyklu życia emitowany jest do litosfery w wyniku ścierania gumy [8]. To z kolei może się przyczynić do wprowadzenia ZnO NPs do środowiska wodnego na dalszych etapach migracji, na skutek suchej bądź mokrej depozycji.

Obecne w ściekach przemysłowych oraz miejskich związki migrują dalej do wód powierzchniowych i gleb, a w konsekwencji wprowadzane są do łańcucha pokarmowego. Dlatego też poznanie właściwości i zachowania nanocząstek metali w roztworach wodnych staje się priorytetem w dziedzinie bezpieczeństwa, ochrony środowiska i człowieka [1], [9–12].

Losy i zachowanie się tych zanieczyszczeń mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska oraz człowieka [10], [13–15]. Dlatego też nanotechnologia jest przedmiotem dyskusji w kontekście bezpieczeństwa i ryzyka. Duży nacisk położony jest na określenie toksyczności nanostruktur w odniesieniu do różnych grup organizmów, w tym bylin, pszenicy, bakterii, pierwotniaków, makrofitów, dżdżownic, ryb, myszy, szczurów [16–25]. Określenie cech i stabilności nanocząstek jest bardzo istotne, gdyż pozwala także zrozumieć ich funkcjonowanie w roztworach wodnych oraz w interakcji z podstawowymi substancjami obecnymi w środowisku [1], [9–12].

Źródła emisji nanocząstek

Niezależnie od ludzkiej działalności naturalnie występujące nanocząstki metali są formowane i obecne w hydrosferze, atmosferze, litosferze i biosferze. Naturalnymi procesami przyczyniającymi się do emisji nanocząstek są reakcje fotochemiczne, erupcje wulkanów, pożary lasów, erozje i burze piaskowe. Burze pyłowe są uważane za największe źródło nanocząstek metali w środowisku. W wyniku procesów zachodzących w powietrzu NPMOs mogą ulec przekształceniu bądź w postaci pierwotnej ulec depozycji na powierzchni gleby, wody, roślin, stanowiących o dalszej migracji w środowisku. Także podłoże geologiczne, osady dennie, gleba stanowią naturalne źródło nanocząstek w środowisku. W przypadku zbiorników wodnych nanostruktury mogą tworzyć się dodatkowo

The widespread use of metal nanoparticles in everyday products and many industries, including in agriculture (Table 1), has led to an ever-growing number of sources of these nanostructures.

w wyniku takich procesów jak wytrącanie, zmiana temperatury i odparowanie [26–27].

Powszechne zastosowanie nanocząstek metali w produktach codziennego użytku oraz w wielu gospodarkach przemysłu, także rolnictwie (tab. 1), powoduje, że źródeł emisji tych nanostruktur jest coraz więcej.

Table 1. Examples of nanoparticle applications in various industries and households

Tabela 1. Przykłady zastosowań nanocząstek w różnych gałęziach przemysłu i gospodarstwach domowych

Industry / Przemysł	Nanoparticles / NPs	Application / Zastosowanie	Literature / Literatura
Medicine and pharmacy / Medycyna i farmacja	Ag	antibacterial, antiviral, antifungal agents; drug carriers, wound dressings, cardiovascular implants, dental materials, for coating contact lenses, diagnosis of cancer treatment / środki przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, przeciwgrzybiczne, nośniki leków, opatrunki na rany, implanty sercowo-naczyniowe, materiały dentystyczne, do powlekania soczewek kontaktowych, diagnostyka leczenia nowotworów /	[28]
		contrast agent for computed tomography (CT) / środek kontrastowy do tomografii komputerowej	[29]
	Au	biosensors, drug carriers / biosensory, nośniki leków	[30]
	Cu	bactericidal coatings / powłoki bakteriobójcze	[31]
		germicide, antimicrobial agent in the treatment of infectious diseases / środek bakteriobójczy, środek do zwalczania drobnoustrojów w leczeniu chorób zakaźnych	[32]
	ZnO	antibacterial toothpastes / antybakteryjne pasty do zębów	[28]
		creams, lotions as a material that absorbs UV radiation, used for cancer therapy (nanocapsules used to transport drugs in the body), dental materials as a fraction of a dental composite, coatings of medical materials (antibacterial properties, effectively reducing the possibility of infection by bacteria, e.g. <i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> and <i>Pseudomonas aeruginosa</i> / kremy, balsamy jako materiał pochłaniający promieniowanie UV, wykorzystywany do terapii nowotworowej (nanokapsuły wykorzystywane do transportu leków w organizmie), materiały dentystyczne jako frakcja kompozytu stomatologicznego, powłoki materiałów medycznych (właściwości antybakteryjne, skutecznie redukujące możliwość zakażeń przez bakterie np. <i>Escherichia coli</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> oraz <i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	[33–36]
		bactericides, drug carriers, magnetic hydrogels, MRI contrast media / środki bakteriobójcze, nośniki leków, hydrożele o właściwościach magnetycznych, środki kontrastowe do MRI	[37]
	Fe ₂ O ₃	for labeling stem cells / do znakowania komórek macierzystych	[29]
	TiO ₂	addition to pharmaceutical products (e.g. anti-cancer drugs) / dodatek do produktów farmaceutycznych (np. leków przeciwnowotworowych)	[38]
Cosmetology / Kosmetologia	Ag	preservative e.g. shampoos, toothpastes, face creams, soaps, moisturizing wipes, deodorants, lipsticks and lip balms / środek konserwujący np. szamponów, pasty do zębów, kremy do twarzy, mydła, chusteczki nawilżające, dezodoranty, szminki i balsamy do ust	[39]
	Au	moisturizing oils, body lotions / olejki nawilżające, balsamy do ciała	[1]
	ZnO	creams with UV filters, lipsticks, lip balms / kremy z filtrami UV, szminki, balsamy do ust	[41–42]
	TiO ₂	sunscreens/filtry przeciwsłoneczne	[40-42]
	Fe ₂ O ₃	sunscreens, face cosmetics (lipsticks, eye shadows, mascaras, powders), nail polishes / kremy z filtrem, kosmetyki do twarzy (szminki, cienie do powiek, tusze do rzęs, pudry), lakiery do paznokci	[37]

Food industry / Przemysł spożywczy	Au	food packaging machine coatings / powłoki maszyn do pakowania żywności	[43]
	Ag	packaging films, refrigerators / folie opakowaniowe, lodówki	[44]
	TiO ₂	food additive / dodatek do żywności	[45]
	Fe ₂ O ₃	packaging additive, germicide, addition to food dyes / dodatek do opakowań, środek bakteriobójczy, dodatek do barwników spożywczych	[37]
	ZnO	packaging from polymer nanocomposites, in which the role of the filler is played by ZnO NPs / opakowania z nanokompozytów polimerowych, w których rolę napelnacza pełnią n-ZnO	[46]
Textile industry / Przemysł tekstylny	Ag, Au, Cu, SiO ₂	clothing, underwear, bedding, sheets, tablecloths, towels, mattresses / odzież, bielizna, pościel, prześcieradła, obrusy, ręczniki, materace	[1], [47]
	Ag, Cu, Zn	antimicrobial textiles / tkaniny zwalczające drobnoustroje	[47]
	Au/TiO ₂	fiber coatings (catalytic properties) / tworzą powłokę włókien (właściwości katalityczne)	[48]
	Cu, CuO		[49]
	ZnO	highly durable, effective fabrics for absorbing and scattering UV radiation / wysoko wytrzymałe, skuteczne w pochłanianiu i rozpraszaniu promieniowania UV tkaniny	[50]
Environmental protection and engineering / Ochrona i inżynieria środowiska	Au, Ag, TiO ₂ , ZnO	water disinfection, water treatment / dezynfekcja wody, oczyszczanie wody	[51–53]
	Cu	water treatment / oczyszczanie wody	[32]
		antibacterial and antifouling agent used in water purification / środek przeciwbakteryjny i przeciwporostowy stosowany w oczyszczaniu wody	[47]
	Fe ₂ O ₃	factor for removing metals from soil and water / adsorbent do usuwania metali z gleby i wody	[54]
	ZnO	solar farm, production of solar cells with ZnO NPs / fotowoltaika, produkcja ogniw słonecznych z nZnO	[55–57]
Car industry / Przemysł samochodowy	Zn-Mg-Al	biofuel catalyst / katalizator biopaliw	[58]
	Ag, Cu, SiO ₂	filters, air conditioning, upholstery, cables / filtry, klimatyzacja, tapicerka, kable	[37]
	Fe ₂ O ₃	paint pigments, additives for polymer coatings, self-cleaning glass coatings, gas sensors / pigmenty do farb, dodatki do powłok polimerowych, powłok szkła samoczyszczących, czujniki gazu	[37]
Electronics / Elektronika	Au, ZnSe, Fe ₃ O ₄ /Au, / oxide tlenki: Sn, Ce, Co, Fe, Ni, Au, Ag, Cu	transistors, detectors, sensors / tranzystory, detektory, czujniki	[1]
	ZnO	optoelectronics, piezoelectrics, laser technology, light-emitting diodes, nano-generators for the conversion of mechanical energy into electricity, varistors, sensors for CO and CO ₂ , H ₂ , SF ₆ , C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₅ OH detection / optoelektronika, piezoelektryka, technologia laserowa, diody elektroluminescencyjne, nanogeneratory do konwersji energii mechanicznej w energię elektryczną, warystory, czujniki do wykrywania CO i CO ₂ , H ₂ , SF ₆ , C ₄ H ₁₀ , C ₂ H ₅ OH	[59–63]
Construction / Budownictwo	Cu, Mo, V	steel additive / dodatek do stali	[64]
	SiO ₂	cement additive, waterproof coatings, fireproof glass / dodatek do cementu, powłoki wodoodporne, szkła ognioodporne	
	TiO ₂	self-cleaning glass, anti-reflective coatings / szkła samoczyszczące, powłoki antyrefleksyjne	
	Fe ₂ O ₃	addition to concrete, cement, ceramics, paints / dodatek do betonu, cementu, ceramiki, farb	[37]
Households / Gospodarstwa domowe	Ag	air fresheners / odświeżacze powietrza	[65]
	Ag, Au	detergents / detergenty	[66]
	Ag, Cu, SiO ₂ , TiO ₂ , ZnO	rugs, upholstered furniture, curtains, anti-bacterial coatings for countertops / dywany, meble tapicerowane, zasłony, powłoki antybakteryjne blatów	[1]

Source/Źródło: Own elaboration/Opracowanie własne.

Anthropogenic nanoparticles can penetrate into the environment in one of the three ways, i.e. by being released (i) during raw material manufacture; (ii) when used; and (iii) after the disposal of products containing nanoparticles. The release of nanoparticles into the environment can occur directly, including through diesel fuel and charcoal burning, welding, refining, smelting and smoking cigarettes; or indirectly, through wastewater treatment, landfilling, using fertilisers and pesticides, wear and tear of car tyres, and combustion [4–5]. In addition, they exhibit an increasingly complex structure, which influences their physicochemical and biological activity, and thereby the way they impact organisms.

Nevertheless, it should be mentioned that, according to Taylor (2002) [67], only about 10% of total atmospheric aerosols are caused by human activity, while naturally generated aerosols comprise as much as 90%. However, it is worth stressing at this point that due to the ever-growing use and production of nanostructures, these proportions may have changed substantially by now. Moreover, these synthetic nanoparticles are a new kind of nanoparticles with potentially adverse impacts on the environment and human health [68]. Hence, it is necessary to identify sources of these pollutants, including those related to the production of waste and landfilling, and tracing their migration routes and the changes they undergo in the environment [2], [27], [69].

Impact on aquatic organisms

The prevalence of nanosubstances in daily use materials and the economy has made it necessary to determine the toxicity of these compounds to aquatic organisms. The toxicity of nanocompounds depends on the size of the particle, shape, area, charge, chemical properties, liquid solubility, oxidability and the physical state. According to scientists, nanoparticles interact with microorganic cells in a number of mutually supportive ways – by interacting with DNA, proteins and the cell membrane, by producing toxins, and through catalytic oxidation. Metal nanoparticles have a structure which allows them to bind with the cell membrane or freely pass through it. Given the ease with which bacteria and nanoparticles can interact, their interrelations should be investigated in more depth. Some of the metal nanoparticles bond with the amino acid cysteine, which is the building block of each enzyme. This causes the destruction of the spatial structure of proteins and the inactivation of their functions. And disrupted cellular metabolism leads to the accumulation of harmful metabolic byproducts [70].

What is more, unlike their macrocounterparts, metal and metal oxide nanoparticles cause oxidative stress [71], and may cause very high localised stresses in the cell – for instance, by producing radicals [71]. Surface adsorption is closely associated with oxidative stress in microorganisms. This involves a change in the natural reducing environment of healthy cells maintained

Nanocząstki antropogeniczne mogą przedostać się do środowiska jedną z trzech dróg:

- poprzez uwolnienie podczas produkcji surowców,
- poprzez emitowanie podczas użytkowania,
- poprzez uwolnienie po usunięciu produktów zawierających nanocząstki.

Emisja nanocząstek do środowiska może odbywać się w sposób bezpośredni m.in. poprzez spalanie oleju napędowego, węgla drzewnego, spawanie, rafinację, wytapianie, a także palenie papierosów lub pośredni w wyniku oczyszczania ścieków, składowania odpadów, wykorzystania nawozów i pestycydów, ścierania opon samochodowych oraz spalania [4–5]. Nanocząstki antropogeniczne charakteryzują się coraz bardziej skomplikowaną, złożoną strukturą, co wpływa na ich aktywność fizyko-chemiczno-biologiczną i tym samym oddziaływanie na organizmy.

Należy jednakże nadmienić, że zgodnie z doniesieniami Taylor (2002) [67] tylko około 10% całkowitych aerozoli w atmosferze powstaje w wyniku działalności człowieka, podczas gdy naturalnie generowane stanowią aż 90%. Należy jednak zaznaczyć, że ze względu na coraz większe zastosowanie i produkcję nanostruktur, stosunek ten w chwili obecnej może być zdecydowanie inny. Ponadto te syntetyczne nanocząstki są nowym gatunkiem nanocząstek, które mogą wywoływać niekorzystne skutki dla środowiska i zdrowia ludzkiego [68]. Dlatego też konieczna jest identyfikacja źródeł powstawania tego typu zanieczyszczeń, łącznie z wytwarzaniem, produkcją i składowaniem odpadów. Ważną rolę odgrywać będzie również śledzenie dróg ich migracji i przemian, jakim podlegają w środowisku [2], [27], [69].

Wpływ na organizmy wodne

Duże rozpowszechnienie nanosubstancji w materiałach codziennego użytku i gospodarce spowodowało konieczność określenia toksyczności tych związków w stosunku do organizmów wodnych. Toksyczność związków z grupy „nano” zależy od rozmiaru cząstki, kształtu, powierzchni, ładunku, właściwości chemicznych, rozpuszczalności w cieczach, zdolności utleniania oraz stanu skupienia. Według naukowców istnieje kilka wspomagających się wzajemnie sposobów interakcji nanocząstek z komórkami mikroorganizmów przez oddziaływanie z DNA, białkami, błoną komórkową oraz wytwarzanie toksyn i utlenianie katalityczne. Nanocząstki metali, dzięki swojej strukturze, mogą zostać przyłączone do błony komórkowej lub swobodnie przez nią przechodzić. Łatwość powstania interakcji między bakterią a nanocząstką stwarza potrzebę głębszej analizy tych relacji. Niektóre spośród nanocząstek metali wiążą się z cysteiną – aminokwasem stanowiącym podstawę budowy każdego enzymu. W efekcie następuje zniszczenie struktury przestrzennej białka i dezaktywacja jego funkcji. Zniszczony zostaje prawidłowy metabolizm komórki, co powoduje gromadzenie się szkodliwych produktów przemiany materii [70].

Nanocząstki metali i tlenków metali powodują także powstawanie stresu oksydacyjnego, który nie jest obserwowany w kontakcie z ich odpowiednikami w skali makro [71]. Mogą one lokalnie spowodować bardzo wysokie naprężenia w komórce, na przykład wykorzystując do tego produkcję wolnych rodników [71]. Adsorpcja

by enzyme activity. Disruptions in this environment elicit toxicity through oxidative damage to proteins, carbohydrates, lipids and DNA. However, the most common toxic effect of NPMOs involves physical damage to the membrane, causing cell death as a result of perforation, altered membrane fluidity and disorganisation.

Yet, reactive oxygen species (ROS) are the main factor in bacterial death in some cases. This is true for nanoparticles whose cytotoxicity primarily consists in causing membrane disintegration by producing ROS [72–73]. There is research to suggest that a number of factors exist which additionally stimulate ROS production by nanoparticles such as Fe_2O_3 , ZnO and CuO. These factors include blue light radiation with a wavelength of 405 nm, contact with transition metals, defects and a less organised structure. Metal and metal oxide nanoparticles exhibit considerable reactivity, and absorb radiation, creating electron-hole pairs. Electron-hole pairs react with solved molecular oxygen, surface hydroxyl groups and absorbed water molecules, generating radicals with the hydroxyl group ($\cdot\text{OH}$) and peroxide ($\cdot\text{O}_2^-$) [72], [74–75].

A study by Yang (2012) [76] has shown that silver nanoparticles interact with thiol groups of cellular materials, leading to vital-enzyme inactivation and the inhibition of DNA replication. The very small (<10 nm) Ag NPs may permeate cells directly, and condition the inactivation of cell enzymes and DNA. This creates ROS and leads to cell growth inhibition, or even cell death [76–77]. Another study, conducted by Adams et al. (2006) [78], has shown that Gram-negative bacteria are less sensitive to ZnO than Gram-positive bacteria [78–79].

The minimum inhibitory concentration (MIC) for the investigated strains has shown that the impact of Ag NPs on Gram-positive bacterial growth is less significant than on Gram-negative bacterial growth. Diverse effects of nanoparticles of different metal oxides with the same oxidation state, i.e. ZnO and CuO, on Gram-negative (*Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*) and Gram-positive (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus hirae*) bacteria have also been revealed [80–81], indicating that only iron oxide nanoparticles exhibit some slight antibacterial effect against Gram-positive bacteria such as *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus hirae* [80–81]. In addition, the toxicity of $\text{n-Cr}_2\text{O}_3$ has been corroborated by the findings of Ramesh et al. (2012) [82], who employed the disk diffusion test method to illustrate the antibacterial effects of Cr_2O_3 nanoparticles. They noticed large areas of microorganism growth inhibition, a sign of the compound's antibacterial properties. Moreover, they confirmed the relationship between the concentration and the bactericidal potential [82].

Scientists have proven that the bioavailability of nanoparticles is strongly dependent on their transformations in the environment. Oxidised, reducible and soluble compounds easily absorb into organism cells [4]. Some of the nanoparticles, such as Ag, ZnO i CuO, release ions into the aquatic environment, which are responsible for the toxic effect [83].

Research on the impact of nanoparticles on organisms has also involved algae, invertebrates and certain fish species, including the so-called indicator species, such as *Danio rerio*. One study found large amounts of n-TiO_2 in fish bones, which could

na powierzchni jest ściśle powiązana ze stresem oksydacyjnym u mikroorganizmów. Zjawisko to polega na zmianie naturalnego środowiska redukującego utrzymywanego w zdrowych komórkach przez aktywność enzymów. Zaburzenia w prawidłowym stanie redukcji wywołują toksyczne działanie poprzez oksydacyjne uszkodzenia białek, węglowodanów, lipidów i DNA. Jednakże najczęstsze działanie toksyczne NPMOs związane jest z fizycznym uszkodzeniem membrany, co w konsekwencji prowadzi do śmierci komórki w wyniku perforacji, zmiany płynności membrany i dezorganizacji.

Istnieją jednak przypadki, w których głównym czynnikiem wywołującym śmierć bakterii jest reaktywna forma tlenu (ROS). Właśnie cytotoksyczność nanocząstek opiera się głównie na wywoływaniu dezintegracji membran przez produkcję reaktywnych form tlenu [72–73]. Według doniesień z prowadzonych badań istnieją czynniki, które dodatkowo stymulują nanocząstki (w tym np. Fe_2O_3 , ZnO, CuO) do produkcji ROS. Takimi czynnikami są m.in. napromieniowanie światłem niebieskim o długości fali 405 nm lub kontakt z metalami przejściowymi, jak również defekty i mniej zorganizowana struktura. Nanocząstki metali i tlenków metali wykazują dużą reaktywność, absorbują promieniowanie, co z kolei prowadzi do powstawania par elektron – dziura elektronowa. Generowane pary elektron – dziura podlegają reakcjom z rozpuszczonym tlenem cząsteczkowym, powierzchniowymi grupami hydroksylowymi i zaadsorbowanymi cząsteczkami wody z wytworzeniem wolnych rodników z grup hydroksylowej ($\cdot\text{OH}$) i nadtlenu ($\cdot\text{O}_2^-$) [72], [74–75].

Wyniki badań prowadzonych przez Yang (2012) [76] wykazały, że nanocząstki srebra wchodzą w interakcje z grupami tiolowymi materiałów komórkowych, konsekwencją czego jest dezaktywacja enzymów życiowych i zahamowanie replikacji DNA. Małe rozmiarowo (<10 nm) Ag NPs mogą dostać się do komórek bezpośrednio i warunkować inaktywację enzymów komórkowych i DNA. Prowadzi to do powstania ROS i doprowadza do zahamowania wzrostu, a nawet śmierci komórki [76–77]. Natomiast badania przeprowadzone przez Adams i in. (2006) [78] wykazały, że bakterie Gram-ujemne są mniej wrażliwe na obecność nanocząstek ZnO niż Gram-dodatnie [78–79].

Minimalne stężenie hamujące (MIC) wobec badanych szczepów wykazało, że również Ag NPs mają mniej znaczący wpływ na wzrost bakterii Gram-dodatnich niż na bakterie Gram-ujemne. Wykazano również zróżnicowane oddziaływania nanocząstek różnych tlenków metali na tym samym stopniu utlenienia, tj. ZnO i CuO, na bakterie Gram-ujemne (*Escherichia coli*, *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa*) i Gram-dodatnie (*Staphylococcus aureus*, *Enterococcus hirae*) [80–81]. Uzyskane wyniki wykazały, że tylko nanocząstki tlenku żelaza wykazały nieznaczące działanie przeciwbakteryjne w stosunku do bakterii Gram-dodatnich, takich jak *Staphylococcus aureus* i *Enterococcus hirae* [80–81]. Działanie toksyczne $\text{n-Cr}_2\text{O}_3$ potwierdzają również wyniki zaprezentowane przez Ramesha i in. [82]. Zespół autorski w celu zobrazowania antybakteryjnego działania nanocząsteczek Cr_2O_3 zastosował metodę krążkowo-dyfuzyjną. Widoczne były znaczne strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmów, co świadczy o antybakteryjnych właściwościach tego związku. Potwierdzona została również prawidłowość odnośnie wpływu stężenia na stopień bakteriobójczości [82].

have been attributable to the very small sizes of molecules and their increased reactivity due to the large area of the n-TiO₂ particle. It was also noted that the accumulation of titanium oxide nanoparticles in fish bones had dramatically changed their thermal properties [84].

The zebrafish (*Danio rerio*) is a model organism widely used in nanoparticle toxicity studies. Researchers have identified several phenomena associated with nanoparticle-related toxicity, including overall toxicity (e.g. mortality, hatching rate, body length), congenital disorders (e.g. angioedema, gallbladder oedema, axial defects, nerve differentiation defects, eye development and pigmentation disorders, etc.), and behavioural changes (e.g. changes in the basal rate of swimming and the sleep-wake cycle, etc.) [85].

A study by Lacave et al. (2018) [86] involving the exposure of *Danio rerio* to silver nanoparticles has shown that the distribution of silver in the fish body is influenced by the form assumed by this element in water (either soluble or nanoparticle). The authors also found that dissolved silver caused short-term, and nanoparticles long-term, changes in the fish's body. What is more, X-ray microanalysis showed the presence of Ag NPs in the bronchi, liver and intestines. The authors of the study proved that the fish cleansed their bodies of Ag NPs after spending six months in clean waters, but their bronchitis induced by long-term exposure to silver nanoparticles persisted longer [86].

In their study, Griffitt et al. (2008) [87] used the zebrafish, *Daphnia* and algae as models of various trophic levels and feeding strategies. These organisms were exposed to silver, copper, aluminium, nickel and cobalt, in the form of both soluble nanoparticles and salts, as well as TiO₂ nanoparticles. The study found that Ag NPs and Cu NPs caused toxicity in all the investigated organisms, with TiO₂ NPs having no toxic effect in any of the conducted tests. Sensitivity to nanoparticle toxicity varied between species, with filter invertebrates being more sensitive when exposed to nanoparticles compared to larger organisms such as the zebrafish. Cu NPs and Ag NPs were toxic for all the studied organisms. LC₅₀ for Ag NPs was in the range of 0.04 mg · dm⁻³ (*Daphnia pulex*) to 7.2 mg · dm⁻³ (*Danio rerio*), while for Cu NPs it ranged from 0.06 mg · dm⁻³ (*Daphnia pulex*) to 0.94 mg · dm⁻³ (*Danio rerio*). *Daphnia pulex* was also found to be highly sensitive to Ni NPs (LC₅₀, 3.89 mg · dm⁻³). In *Ceriodaphnia dubia*, all the investigated metal nanoparticles elicited toxicity after only 48 hours. Metals in the form of nanoparticles were found to be less toxic than saline solutions. *Danio rerio* was the only organism exhibiting higher sensitivity to the nanoparticle forms of copper and silver than to their soluble forms [87].

A study by Lekmage et al. (2018) [88] has explored the toxicity of tyrosine capped silver nanoparticles (tyr-AgNP) to three freshwater invertebrates – *Hydra vulgaris*, *Daphnia carinata* and *Paratya australiensis*. Additionally, the authors of the study compared the sensitivity of these organisms to tyr-Ag NPs with their sensitivity to Ag⁺ ions. They found that Ag⁺ ions exhibited higher toxicity to all three studied species than that of tyr-Ag NPs. The analysis of LC₅₀ values for both tyr-Ag NP

Naukowcy dowiedli, że biodostępność nanocząstek jest silnie zależna od ich transformacji w środowisku. Te związki, które utleniają się, redukują, rozpuszczają, łatwo wchłaniają się do komórek organizmów [4]. Niektóre z nanocząstek, takie jak Ag, ZnO i CuO, w środowisku wodnym uwalniają jony, które są odpowiedzialne za działanie toksyczne [83].

Badania w zakresie wpływu nanocząstek na organizmy prowadzono także na glonach, bezkręgowcach i gatunkach ryb, w tym rybach stosowanych jako wskaźnikowe, jak np. *Danio rerio*. Wyniki prowadzonych badań wykazały znaczące ilości n-TiO₂ w ościach, co mogło być spowodowane bardzo małymi rozmiarami cząstek oraz ich zwiększoną reaktywnością wynikającą z dużego pola powierzchni cząstki n-TiO₂. Zauważono również, że kumulacja nanocząstek tlenku tytanu w ościach spowodowała drastyczną zmianę ich właściwości termicznych [84].

Danio pręgowany (*Danio rerio*) to modelowy organizm, który jest szeroko stosowany w badaniach toksykologicznych nanocząstek. Naukowcy zaobserwowali kilka zjawisk będących wynikiem toksyczności wywołanej przez nanocząstki, w tym toksyczność ogólną (np. śmiertelność, szybkość/czas wykluwania się, długość ciała), wady rozwojowe (obrzęk naczyń i naczyń, obrzęk woreczka żółtkowego, wady osiowe, wady różnicowania nerwów, zaburzenia rozwoju oka i pigmentacji itp.) oraz zmiany w zachowaniu (np. zmiany szybkości pływania podstawy i cyklu odpoczynku / czuwania itp.) [85].

Wyniki prowadzonych badań przez Lacave i in. [86], dotyczące ekspozycji danio pręgowanego (*Danio rerio*) na nanocząstki srebra wykazały, że na rozkład srebra w organizmie ryby ma wpływ forma, którą ten pierwiastek przyjmuje w wodzie (rozpuszczalna lub nanocząstka). Jednocześnie stwierdzono, że rozpuszczone srebro powoduje krótkoterminowe zmiany w organizmie ryby, a nanocząstki – zmiany długoterminowe. Mikroanaliza rentgenowska wykazała obecność Ag NPs w skrzelach, wątrobie i jelitach. Naukowcy dowiedli, że zwierzęta oczyściły się z Ag NPs zgromadzonego w ich ciałach po spędzeniu sześciu miesięcy w czystych wodach, natomiast zapalenie skrzeli utrzymywało się dłużej po ekspozycji na nanocząstki tego metalu [86].

Griffitt i in. [87] wykorzystali do badań *Danio pręgowanego*, rozwielitki i glony jako modele różnych poziomów troficznych i strategii żywienia. Organizmy były narażone na srebro, miedź, glin, nikiel i kobalt – zarówno w postaci nanocząstek, jak i soli rozpuszczalnych, a także nanocząstek TiO₂. Wyniki wskazały, że Ag NPs i Cu NPs powodują toksyczność we wszystkich badanych organizmach. TiO₂ NPs nie powodowały toksyczności w żadnym z testów. Wrażliwość na toksyczność nanocząstek różniła się między gatunkami, przy czym bezkręgowce filtrujące były bardziej podatne na ekspozycję nanocząstek w porównaniu z większymi organizmami, tj. danio pręgowanym. Cu NPs i Ag NPs były toksyczne dla wszystkich badanych organizmów. LC₅₀ dla Ag NPs mieściło się w zakresie od 0,04 mg · dm⁻³ (*Daphnia pulex*) do 7,2 mg · dm⁻³ (*Danio rerio*), podczas gdy dla Cu NPs od 0,06 mg · dm⁻³ (*Daphnia pulex*) do 0,94 mg · dm⁻³ (*Danio rerio*). *Daphnia pulex* była również bardzo wrażliwa na Ni NPs (LC₅₀, 3,89 mg · dm⁻³). Wszystkie badane związki metali w postaci nanocząstek powodowały toksyczność u *Ceriodaphnia dubia* już po 48 godzinach. Stwierdzono, że metale występujące w postaci nanocząstek były mniej

and Ag⁺ ions led to the conclusion that *D. carinata*, *P. australiensis* and *H. vulgaris*, respectively, were the most sensitive species [88]. A study by Zhang et al. (2015) [89] has revealed that the lethal effect of Ag NPs on *Daphnia magna* decreases in the presence of natural organic matter (NOM). More specifically, NOM was found to be able to reduce silver ions to Ag NPs under natural sunlight, and thereby to mitigate the severe toxicity of AgNPs [89].

Gosteva et al. (2015) [90] concluded that the toxicity of TiO₂ NPs and Al₂O₃ NPs to *Chlorella vulgaris* Beijer and *Daphnia magna* Straus depended on the size, concentration and form of the nanoparticles. They established that TiO₂ NPs averaging 5 and 90 nm in size and Al₂O₃ NPs averagely sized 7 and 70 nm belonged to the category of compounds with severe toxicity to the organisms in question. Conversely, no severe toxicity was found for TiO₂ NPs (averaging 50 nm in size) and their macro-counterparts [90].

Borase et al. (2019) [91] conducted a study in which they used *Moina macrocopa* to explore the impact of gold nanoparticle toxicity. The 48-hour LC₅₀ for this organism exposed to Au NPs was 14 ± 0.14 mg · dm⁻³. The sublethal exposure of young *M. macrocopa* to Au NPs (1.47 and 2.95 mg · dm⁻³) reduced the activity of acetylcholinesterase and digestive enzymes (trypsin and amylase). The concentration-driven increase in the activity of antioxidative enzymes such as catalase, superoxide dismutase and glutathione S-transferase suggested oxidative stress in *M. macrocopa* when exposed to Au NPs [91].

It should be noted that these insights into the impact of nanoparticles on freshwater organisms are largely limited, as they were gained from short-term (≤48 h) standardised studies of toxicity, which both failed to address NP migration, and lacked an understanding of the underlying toxicity mechanisms. However, one study found that under longer exposure times (72–96 h) an n-TiO₂ suspension caused toxicity to *Daphnia magna* at a nominal concentration of 3.8 (72 h EC(50)) and 0.73 mg · dm⁻³ (96 h EC(50)) (Table 2). The authors proposed a hypothesis that the toxicity mechanism involved the coverage of the organism surface followed by disturbances in moulting. When exposed (≤6 h) to an n-TiO₂ solution with a concentration of 2 mg · dm⁻³, newborn *D. magna* exhibited “biological surface coating” which disappeared within 36 h, over which the first moulting of the exposed organisms was 100-percent successful. Exposure lasting up to 96 h led to the reformation of the surface coating, and substantially reduced the moulting rate to 10%, causing the mortality rate to increase to 90%. Since the large majority of aquatic organisms have the coating, this form of physical toxicity of NP MOs may have widespread adverse effects on environmental health [92].

Aruoja et al. (2015) [93] investigated the toxicity of a large body of metal oxide nanoparticles (Al₂O₃, Co₃O₄, CuO, Fe₃O₄, MgO, Mn₃O₄, Sb₂O₃, SiO₂, ZnO, TiO₂ and WO₃) using such organisms as the *Pseudokirchneriella subcapitata* algae, three species of bacteria (*Vibrio fischeri*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) and the *Tetrahymena thermophila* protozoa. Their algae growth inhibition tests revealed that algae with EC₅₀ in the range of 0.1 – 58 mg · dm⁻³ were the most sensitive among

toksyczne niż roztwory soli. Jedynie *Danio rerio* był bardziej wrażliwy na nanocząsteczkowe postacie miedzi i srebra niż na ich rozpuszczalne formy [87].

Lekamge i in. [88] zbadali toksyczność nanocząstek srebra pokrytych tyrozyną (tyr-AgNP) wobec trzech bezkręgowców słodkowodnych *Hydra vulgaris*, *Daphnia carinata* i *Paratya australiensis*. Dodatkowo wrażliwość badanych organizmów na tyr-Ag NPs porównywali z jonem Ag⁺. Wyniki badań wykazały, że toksyczność jonów Ag⁺ dla wszystkich trzech badanych gatunków była wyższa niż toksyczność tyr-Ag NPs. Na podstawie otrzymanych wartości LC₅₀ zarówno dla tyr-Ag NP, jak i jonów Ag⁺, stwierdzono, że najbardziej wrażliwym gatunkiem jest *D. carinata*, a w dalszej kolejności *P. australiensis* i *H. vulgaris* [88]. Z kolei badania Zhang i in. [89] wykazały, że śmiertelne działanie Ag NPs na *Daphnia magna* zmniejszało się w obecności NOM. W naturalnym świetle słonecznym NOM może redukować jony srebra do Ag NPs, a tym samym łagodzić ostrą toksyczność AgNPs [89].

Gosteva i in. [90] wywnioskowali, że toksyczności TiO₂ NPs i Al₂O₃ NPs na *Chlorella vulgaris* Beijer i *Daphnia magna* Straus zależy od wielkości, stężenia i formy nanocząstek. Ustalili, że TiO₂ NPs (o średnich rozmiarach 5 oraz 90 nm), Al₂O₃ NPs (o średnich rozmiarach cząstek 7 oraz 70 nm) należą do kategorii związków o toksyczności ostrej wobec wskazanych organizmów. Nie odnotowali natomiast żadnej toksyczności ostrej dla TiO₂ NPs (o średnich rozmiarach cząstek 50 nm) i jego makro postaci [90].

Moina macrocopa została wykorzystana w badaniu Borase i in. [91] do analizy wpływu toksyczności nanocząstek złota. 48-godzinna wartość LC50 dla Au NPs wynosiła 14 ± 0,14 mg · dm⁻³ w stosunku do użytego organizmu. Narażenie subletalne dla młodocianych *M. macrocopa* na Au NPs (1,47 i 2,95 mg · dm⁻³) zmniejszało aktywność acetylocholinoesterazy i enzymów trawiennych, tj. trypsyny i amylazy. Zależny od stężenia wzrost aktywności enzymów przeciwutleniających, takich jak katalaza, dysmutaza nadtlenkowa i S-transferaza glutationowa, sugerował powstanie stresu oksydacyjnego w *M. macrocopa* po ekspozycji na Au NPs [91].

Należy zaznaczyć, że wiedza o wpływie nanocząstek na organizmy słodkowodne jest w dużej mierze ograniczona do krótkoterminowych (≤ 48 h) standardowych badań toksyczności, którym brakuje zarówno charakterystyki losów migracji NPs, jak i zrozumienia podstawowych mechanizmów wywołujących toksyczność. Zastosowanie dłuższego czasu ekspozycji (72–96 h) wykazało, że zawiesina n-TiO₂ doprowadza do toksyczności *Daphnia magna* przy nominalnym stężeniu 3,8 (72 h EC(50)) i 0,73 mg · dm⁻³ (96 h EC(50)) (tab. 2). Zgodnie z zaprezentowaną hipotezą mechanizm działania toksycznego obejmuje pokrywanie powierzchni organizmu, a następnie wprowadzenie zakłóceń w procesie linienia. Nowonarodzone *D. magna* (≤ 6 h) wystawione na oddziaływanie roztworu n-TiO₂ o stężeniu 2 mg · dm⁻³ wykazały „biologiczne powłoki powierzchniowe”, które zanikały w ciągu 36 h, w czasie których pierwsze linienie zakończyło się powodzeniem u 100% odsloniętych organizmów. Ekspozycja do 96 h doprowadzała do ponownego tworzenia powłoki powierzchniowej i znacznie zmniejszyła szybkość linienia do 10%, w wyniku czego nastąpił wzrost śmiertelności do 90%. Ponieważ zdecydowana większość organizmów wodnych posiada powłoki, ta forma toksyczności fizycznej NPMOs

the organisms under study. However, the highest toxicity to all organisms except for protozoa was found for CuO and ZnO ($EC_{50} < 1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). This was probably due to the formation of toxic Cu^{2+} and Zn^{2+} . Conversely, at a concentration of $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, MgO nanoparticles showed no adverse effect on the studied organisms.

może spowodować powszechne negatywne skutki dla zdrowia środowiskowego [92].

Table 2. Toxicity of selected metal oxide nanoparticles relative to selected metal oxide nanoparticles

Tabela 2. Toksyczność wybranych nanocząstek tlenków metali względem wybranych nanocząstek tlenków metali

NPMOs	Organism / Organizm	Toxicity / Toksyczność			Literature / Literatura
		EC50	EC20	NOEC	
ZnO	<i>Vibrio fischeri</i> (Gram-negative luminescent bacteria / Bakterie luminescencyjne Gram-ujemne)	1.9±0.2	0.9±0.4	0.75 (0.6)	[94]
CuO		79 ± 27	24±5	16 (12)	
TiO ₂		> 20000	> 20000	> 20000	
ZnO	<i>Daphnia magna</i> (Daphnia - protozoan / rozwieltka–pierwotniak)	3.2 ± 1.3 (2.6 ± 1.04)	2.45-1.6 (2.0±1.3)	0.5 (0.4)	
CuO		3.2 ± 1.6 (2.6 ± 1.3)	1.2±0.6 (0.96±0.48)	0.5 (0.4)	
TiO ₂		>20000	not tested / nie testowany	not tested / nie testowany	
ZnO	<i>Thamnocephalus platyurus</i> (crustacean / skorupiak)	0.18 ± 0.03 (0.1 4± 0.02)	0.12 ± 0.04 (0.09 ± 0.03)	0.03 (0.02)	
CuO		2.1±0.5 (1.7±0.4)	1.65 ± 0.64 (1.32 ± 0.51)	0.5 (0.4)	
TiO ₂		> 20000	> 20000	> 20000	
ZnO	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (microalgae / mikroalga)	0.042	0.023	0.017	[95]
CuO		0.710	0.504	0.421	
TiO ₂		5.83	1.81	0.984	
ZnO	<i>Vibrio fischeri</i> (Gram-negative luminescent bacteria / Bakterie luminescencyjne Gram-ujemne)	2.632		< 1.25	[96]
TiO ₂		> 300		300	
MgO		25.46		7.5	
CuO		5.903		1.56	
CuO	<i>Tetrahymena thermophila</i> (protozoan / pierwotniak)	97.9 (80.4-138)			[97]
ZnO		6.8 (6.4-7.3)			
Al ₂ O ₃	<i>Pseudokirchneriella subcapitata, Vibrio fischeri, Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Tetrahymena thermophila.</i>	< 100			[93]
SiO ₂		< 100			
WO ₃		< 100			
Sb ₂ O ₃		< 100			

EC – effective concentration – the concentration of the toxicant causing specific changes (effects) in the tested organisms; the determination result is provided as a concentration inhibiting 20% (EC20) or 90% (EC90) of a given physiological process; NOEC – no observed effect concentration – the largest concentration (dose) at which there is no significant increase in the incidence or severity of effects of a given substance on the tested organisms relative to controls.

EC – stężenie efektywne – stężenie toksykanta powodujące powstawanie określonych zmian (efektów) w organizmach testowych; jako wynik oznaczania podawane jest stężenie hamujące w 20% (EC20) lub 90% (EC90) dany proces fizjologiczny; NOEC – największe stężenie (dawka), przy którym nie występuje istotny wzrost częstości lub nasilenia skutków działania lub nasilenia skutków działania danej substancji u badanych organizmów w stosunku do kontroli.

Source/Źródło: Own elaboration/Opracowanie własne.

Tests involving *Danio rerio* were also conducted to investigate the toxicity of NiO nanoparticles. It was found that n-NiO have low toxicity due to LC₅₀ (30 days) being at 45.0 mg · dm⁻³, and LC₁₀₀ (the minimum concentration causing a 100-percent death rate) was at 100.0 mg · dm⁻³, and LC₀ (maximum non-lethal concentration) at 6.25 mg · dm⁻³ for adult specimens of the zebrafish. Long-term exposure to n-NiO can lead to an accumulation of this nanocompound in the affected organism's tissues and to an increase in toxicity, having an adverse effect on the population of aquatic organisms and the dynamics of feeding structures in aquatic systems [98].

Particle size is one of the features taken into consideration when analysing the behaviour and properties of metal nanoparticles. It was found that a smaller particle size provides a larger area and reactivity, facilitating permeation of cells and organisms by nanoparticles, and effectively augmenting toxic effects. Lopes et al. (2014) [99] conducted a study using nanoparticles sized 30 and 80–100 nm. They concluded that the toxicity of the nanoparticles was driven primarily by their form. Moreover, they noticed that in the case of severe toxicity, ZnO macroparticles exhibited a larger LC₅₀, compared to that of n-ZnO, which was probably the consequence of zinc having both the particulate and ionic form. Indeed, within 48 hours particles larger than 200 nm released more ions compared to n-ZnO of various grain sizes, this being the likely cause of the similarities in LC₅₀ values found between the nanoparticles and the ions [99]. Toxicity is also influenced by aggregation in aqueous suspensions, to which nanoparticles are highly prone. Aggregation causes changes in physicochemical properties, making particles less available and thus less toxic [99].

One study investigated the ecotoxicity of n-TiO₂ sized 10 and 30 nm, and of TiO₂ sized 300 nm, for the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* [100]. Algae growth inhibition was found for all analysed n-TiO₂ particles. It should be noted, however, that the presence of TiO₂ nanoparticles reduced the toxicity of bioavailable cadmium, which was most likely the effect of Cd²⁺ sorption/complexation on the surface of titanium(II) oxide nanoparticles. However, TiO₂ nanoparticles sized 30 nm were found to cause increased growth inhibition, which could be explained by the concentration of Cd(II) ions, suggesting a potential combination of the toxic effects of TiO₂ and cadmium ions [100]. TiO₂ ecotoxicity was also found for *Ceriodaphnia dubia*, a species of water flea in the class *Branchiopoda*, living in freshwater lakes, ponds and marshes in most countries in the world, and used in toxicity testing of wastewater treatment plant effluent water in the United States [101].

Freshwater Anthropoda include *Daphnia similis*, which are found in saline waters, alkaline ponds and fishless bodies of water, and *Daphnia pulex*, which live in temporary and permanent ponds and small lakes. The presence of CeO₂ nanoparticles has a toxic effect on these organisms at a given concentration under 48 hours' exposure. EC₅₀ was observed for *Daphnia similis* already at 0.26 mg · dm⁻³, and for *Daphnia pulex* at 91.79 mg · dm⁻³. The toxicity of n-CeO₂ to *Daphnia similis* is, therefore, 350 times larger than to *Daphnia pulex* [102].

Aruoja i in. [93] przebadali szeroką grupę nanocząstek tlenków metali (Al₂O₃, Co₃O₄, CuO, Fe₃O₄, MgO, Mn₃O₄, Sb₂O₃, SiO₂, ZnO, TiO₂ oraz WO₃) pod względem toksyczności z zastosowaniem takich organizmów jak: algi *Pseudokirchneriella subcapitata*, trzy gatunki bakterii (*Vibrio fischeri*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) oraz pierwotniaki *Tetrahymena thermophila*. Uzyskane przez nich wyniki testu hamowania wzrostu glonów wykazały, że organizmy te z wartościami EC₅₀ w zakresie od 0,1–58 mg · dm⁻³, są najbardziej wrażliwe spośród analizowanych organizmów. Jednakże najwyższą toksycznością względem wszystkich organizmów, z wyjątkiem pierwotniaków, charakteryzowały się CuO i ZnO (EC₅₀ < 1 mg · dm⁻³), prawdopodobnie ze względu na powstawanie toksycznych jonów Cu²⁺ i Zn²⁺. Nanocząstki MgO natomiast nie wykazały w ogóle negatywnego wpływu na organizmy przy stężeniu poniżej 100 mg · dm⁻³ [93].

Badania na *Danio rerio* prowadzono także w celu sprawdzenia toksyczności nanocząstek NiO. Wyniki badań wykazały, że n-NiO charakteryzują się niską toksycznością, gdyż LC₅₀ (30 dni) wynosiła 45,0 mg · dm⁻³, natomiast LC₁₀₀ (minimalne stężenie powodujące 100% śmiertelności) było na poziomie 100,0 mg · dm⁻³, a LC₀ (maksymalne stężenie niepowodujące śmiertelności) wyniosło 6,25 mg · dm⁻³ dla dorosłych osobników danio przegowanego. Narażenie organizmu na wieloletnie oddziaływanie n-NiO może prowadzić do akumulacji nanocząstki w tkankach i do zwiększenia toksyczności, co może mieć negatywny wpływ na populację organizmów wodnych oraz dynamikę kształtowania struktur pokarmowych w systemach wodnych [98].

Rozmiar cząstek jest jedną z cech, na które zwraca się uwagę w analizach zachowania i właściwości nanocząstek metali. Stwierdzono, że mniejszy rozmiar cząstki zapewnia większą powierzchnię i reaktywność. Umożliwia tym samym skuteczniejsze przenikanie nanocząstek do komórek i organizmów, co determinuje wyższe efekty toksyczności. Lopes i in. [99] przeprowadzili badania z zastosowaniem nanocząstek o rozmiarach 30 i 80–100 nm i stwierdzili, że toksyczność nanocząstek wynikała przede wszystkim z ich formy. Zauważyli ponadto, że w przypadku ostrej toksyczności makrocząstki ZnO wykazywały niższą wartość LC₅₀ w porównaniu z wartościami n-ZnO, co prawdopodobnie było konsekwencją występowania cynku zarówno w postaci cząsteczkowej, jak i jonowej. W ciągu 48 godzin bowiem, cząstki o rozmiarach większych niż 200 nm uwolniły więcej jonów w porównaniu z n-ZnO, o różnej wielkości ziaren. Prawdopodobnie to jest przyczyną podobieństwa między wartościami LC₅₀ stwierdzonymi między nimi a formą jonową [99]. Wpływ na toksyczność ma także agregacja w wodnych zawiesinach, której nanocząsteczki są bardzo podatne. W wyniku agregacji następuje zmiana właściwości fizykochemicznych, cząstki są mniej dostępne i tym samym mogą być mniej toksyczne [99].

Ekotoksyczność n-TiO₂ o rozmiarach 10 i 30 nm oraz dla TiO₂ o rozmiarach 300 nm, badano w odniesieniu do słodkowodnych alg zielonych *Pseudokirchneriella subcapitata* [100]. Zahamowanie wzrostu glonów stwierdzono dla wszystkich analizowanych cząstek n-TiO₂. Należy jednak zaznaczyć, że obecność nanocząstek TiO₂ zmniejszała toksyczność biodostępnego kadmu, co prawdopodobnie jest spowodowane sorpcją/kompleksowaniem jonów Cd²⁺ na powierzchni nanocząstek tlenku tytanu(II). Jednakże w przypadku nanocząstek TiO₂ o rozmiarach 30 nm stwierdzono zwiększoną inhibicję wzrostu niż wynikałoby to ze stężenia jonów Cd(II), co wska-

CeO₂ nanoparticles exhibit toxic or stress-inducing effects also to:

- the *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* bacteria [103–104], the *Anabaena CPB4337* cyanobacteria [105];
- the *Pseudokirchneriella subcapitata* aquatic green algae [105–107];
- the *Caenorhabditis elegans* vertebrae [108], the *Gammarus roeseli* and the *Dreissena polymorpha* bivalve [109], *Mytilus galloprovincialis* [110];
- and the *Oncorhynchus mykiss* vertebrae [111].

Benthos is an enormously important community of organisms in aquatic ecosystems. They serve important functions in aquatic processes, affecting the quality of waters and determining the presence of other organisms, especially plants. Hence, the presence of metal and metal oxide nanoparticles in water is very important, as under favourable aquatic conditions, they can undergo sedimentation and sorption on bottom sediments, thereby forming subsoil. Research has shown that the widely used n-Al₂O₃ is toxic and has a tendency to bioaccumulate in such benthos organisms as:

- the sludge worm (*Tubifex tubifex*) – food for invertebrates and fish;
- *Hyalella Azteca* – food for most aquatic amphibians;
- *Lumbriculus Variegatus* – largely feeding on dead organic matter; they are an excellent source of food for newt larvae;
- *Corbicula Fluminea* – a natural filter used for biotesting [112].

It should be added that in many cases the size distribution of commercially prepared particles deviates considerably from producer specifications. Furthermore, the use of microorganisms to create NPMOs poses additional difficulties in assessing the risk of presence of various metal and metal oxide nanoparticle structures in the aquatic environment. One example of this involves studies on the development of silver nanoparticles using *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae* [113–114], as well as *Pseudomonas stutzeri* [115]. In normal conditions, the synthesis of Au and Ag nanoparticles is also based on organisms such as *Lactobacillus* [116], *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* and *Enterobacter cloacae* [117, 118].

zuje na możliwość połączenia efektu toksyczności nanocząstek TiO₂ oraz jonów kadmu [100]. Ekotoksyczność TiO₂ stwierdzono także w stosunku *Ceriodaphnia dubia*, gatunku pchły wodnej w klasie skrzelonogi, żyjącej w jeziorach, stawach i bagnach w większości krajów oraz stosowanej w testach toksyczności oczyszczalni ścieków wody w Stanach Zjednoczonych [101].

Do słodkowodnych stawonogów zaliczane są m.in. *Daphnia similis*, która występuje w wodach zasolonych, alkalicznych stawach, bezrybnych zbiornikach wodnych, oraz *Daphnia pulex* żyjąca w tymczasowych i trwałych stawach oraz małych jeziorach. Obecność nanocząstek CeO₂ powoduje toksyczne działania względem tych organizmów przy stężeniu 48-godzinnej ekspozycji, przy czym EC₅₀ dla *Daphnia similis* zaobserwowano już przy stężeniu 0,26 mg · dm⁻³, podczas gdy dla *Daphnia pulex* przy stężeniu 91,79 mg · dm⁻³. Toksyczność n-CeO₂ względem *Daphnia similis* jest zatem 350 razy większa niż w stosunku do *Daphnia pulex* [102].

Nanocząstki CeO₂ wykazują właściwości toksyczne lub wywołujące stres także względem:

- bakterii *Escherichia coli* i *Bacillus subtilis* [103–104], cyanobacteria *Anabaena CPB4337* [105],
- aquatic green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* [105–107],
- kręgowców *Caenorhabditis elegans* [108], *Gammarus roeseli* i małż *Dreissena polymorpha* [109], *Mytilus galloprovincialis* [110],
- kręgowców *Oncorhynchus mykiss* [111].

W ekosystemach wodnych ogromne znaczenie ma bentos. Organizmy te pełnią istotne role w procesach zachodzących w wodzie, kształtując tym samym jakość wód, determinując obecność innych organizmów, zwłaszcza roślinnych. Dlatego też istotne znaczenie ma zawartość nanocząstek metali i tlenków metali, które w wodach w sprzyjających warunkach mogą ulec sedimentacji, sorpcji na osadach dennych i tym samym budować podłoże. Wyniki badań wskazują, że powszechnie stosowany n-Al₂O₃ wykazuje toksyczność oraz tendencje do bioakumulacji względem takich organizmów bentosowych, jak:

- rurecznik pospolity (*Tubifex Tubifex*) – pokarm dla bezkręgowców i ryb,
- kielże meksykańskie (*Hyalella Azteca*) – pokarm dla mniejszych płazów wodnych,
- dżdżowniczka (*Lumbriculus Variegatus*) – większość żywi się martwą materią organiczną, stanowią doskonałe źródło pokarmu dla larw traszek,
- mięczak wodny (*Corbicula Fluminea*) – naturalny filtr, stosowany do biotestów [112].

Należy dodać, że w wielu przypadkach rozkład wielkości cząstek przygotowanych w handlu odbiega znacząco od specyfikacji wytwórcy. Ponadto dodatkowe trudności w ocenie ryzyka obecności różnych struktur nanocząstek metali i tlenków metali w środowisku wodnym stwarza wykorzystywanie mikroorganizmów do tworzenia NPMOs, czego przykładem są badania nad tworzeniem nanocząstek srebra przez *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* i *Enterobacter cloacae* [113–114] oraz za pomocą *Pseudomonas stutzeri* [115]. Synteza nanocząstek Au i Ag w warunkach standardowych także oparta jest na organizmach takich jak *Lactobacillus* [116] czy *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* i *Enterobacter cloacae* [117–118].

Summary and conclusions

Metal nanoparticles are increasingly coming into use across various areas of everyday life (including cosmetics, medicine and pharmaceuticals, electronics and clothing). Thus, they are also becoming a major environmental pollutant (especially in wastewater). Reports on the toxicity of NPMOs to various forms of living organisms warrant investigations into how these pollutants function in aqueous solutions and interact with standard substances. However, current research has been focusing primarily on the methods of synthesising nanostructures, and on exploring their properties for potential market applications.

The literature review gives rise to a presumption that the size of nanoparticles, their constitution, distribution and surface properties are undergoing constant changes in the environment due to their interactions with other components, and as a result of the balances shaped by diverse bio- and geochemical properties. Hence, the particle size distribution may change in response to reactions such as sorption, aggregation, precipitation, solution and microorganism-driven processes. It is necessary to understand the mechanisms and kinetics of the processes occurring in the aquatic environment for metal nanoparticles, and whether and how electric potential can be created at the particle interface.

The growing use of nanosubstances in both commercial and industrial products has led to their accumulation in the aquatic ecosystem. The rapid development and large-scale production of nanocompounds over the last several decades has raised concerns about the potential risks they pose to the health of aquatic flora and fauna. Despite the extensive research on nanoecotoxicology in recent years, a standardised technique is yet to be developed for the assessment of nanoparticle toxicity in various biological systems, including the reproductive, respiratory, nervous and gastrointestinal systems, as well as the developmental stages of aquatic organisms. More research is needed in this area to help draft legislation on controlling the release of nanocompounds into the aquatic environment and their impact on aquatic organisms [119].

It should be noted at this point that the subjects of studies are not always specific to surface waters. However, since the pretreated wastewater is released into surface waters together with bacteria that are specific also to humans, it is necessary to investigate how they interact with NPMOs. The insights so gained could help to optimise wastewater treatment processes using nanotechnology and NPMOs.

Podsumowanie i wnioski

Nanocząstki metali coraz powszechniej są stosowane w różnych dziedzinach życia człowieka (m.in. kosmetyka, medycyna i farmaceutyka, elektronika, odzież). W związku z tym stanowią one coraz bardziej istotną grupę związków emitowanych do środowiska (zwłaszcza w postaci ścieków), a doniesienia o toksyczności NPMOs w odniesieniu do różnych form organizmów żywych powodują, że niezbędna jest wiedza w zakresie ich funkcjonowania w roztworach wodnych oraz interakcji z podstawowymi substancjami. Jednakże badania prowadzone w poszczególnych ośrodkach skupiają się przede wszystkim na metodach syntezy nanostruktur, analizy ich właściwości pod względem możliwości zastosowania w gospodarce.

Analiza poszczególnych doniesień literaturowych pozwala przypuszczać, że wielkość nanocząstek, ich budowa i układ oraz właściwości powierzchni podlegają ciągłym zmianom w środowisku w wyniku interakcji z innymi składnikami i równowag kształtowanych przez różnorodne czynniki bio- i geochemiczne. Rozkład wielkości cząstek może zatem ulec zmianie w odpowiedzi na zachodzące reakcje, takie jak sorpcja, agregacja, strącanie, rozpuszczanie oraz procesy uwarunkowane obecnością mikroorganizmów. Konieczne jest poznanie mechanizmów oraz kinetyki procesów zachodzących w środowisku wodnym w odniesieniu do nanocząstek metali oraz możliwości tworzenia potencjału elektrycznego na granicy faz cząsteczek.

Rosnące zastosowanie nanosubstancji – zarówno w produktach komercyjnych, jak i przemysłowych – doprowadziło do ich akumulacji w ekosystemie wodnym. Szybki rozwój i produkcja nanozwiązków na dużą skalę w ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci wzbudziły obawy dotyczące ich potencjalnego zagrożenia dla zdrowia środowiska dla fauny i flory wodnej. Przeprowadzono już wiele badań w ciągu ostatnich lat w dziedzinie nanoekotoksykologii, jednak nie ma jeszcze żadnej standardowej techniki oceny toksyczności nanocząstek w różnych układach biologicznych, takich jak układ rozrodczy, oddechowy, nerwowy, żołądkowo-jelitowy i stadia rozwojowe organizmów wodnych. Niezbędne są badania w tym kierunku w celu opracowania przepisów do kontroli wpływu nanozwiązków na organizmy wodne i ich uwalniania do środowiska wodnego [119].

Należy także zaznaczyć, że obiekty badań nie zawsze są charakterystyczne dla wód powierzchniowych. Jednakże ze względu na emisję podczyszczonych ścieków do wód powierzchniowych wraz z bakteriami charakterystycznymi także dla człowieka, konieczna jest ich analiza pod kątem interakcji z NPMOs. Wiedza w tym zakresie może doprowadzić do optymalizacji technologicznych procesów oczyszczania ścieków w oparciu o nanotechnologię i NPMOs.

List of abbreviations / Wykaz skrótów

NPs	– nanoparticles	NPs	– nanocząstki
NPMOs	– nanoparticles of metal and metal oxides	NPMOs	– nanocząstki metali i tlenków metali
LCA	– Life Cycle Assessment	LCA	– ang. <i>Life Cycle Assessment</i> , ocean cyklu życia produktu
ROS	– reactive oxygen species	ROS	– reaktywna forma tlenu
LD ₅₀	– lethal dose	LD ₅₀	– ang. <i>lethal dose</i> , medialna dawka śmiertelna
EC	– effective concentration	EC	– ang. <i>effective concentration</i> , stężenie efektywne
NOEC	– No Observed Effect Concentration	NOEC	– ang. <i>No Observed Effect Concentration</i> , największe stężenie, dla którego nie występuje istotny wzrost częstości lub nasilenia skutków działania danej substancji badanych organizmów w stosunku do próbki kontrolnej.

Literature / Literatura

- [1] Rabajczyk A., *Possibilities for analysis of selected nano-metals in solid environmental samples*, „Desalination and Water Treatment” 2016, 57, 3, 1598–1610, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1030109>.
- [2] Kurwadkar S., Pugh K., Gupta A., Ingole S., *Nanoparticles in the Environment: Occurrence, Distribution, and Risks*, „Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste” 2015, 19, 3, [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000258](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000258).
- [3] Feijoo S., González-García S., Moldes-Diz Y., Vazquez-Vazquez C., Feijoo G., Moreira M. T., *Comparative life cycle assessment of different synthesis routes of magnetic nanoparticles*, „Journal of Cleaner Production” 2017, 143, 528–538, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.079>.
- [4] Amde M., Liu J., Tan Z.-Q., Bekana D., *Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review*, „Environmental Pollution” 2017, 230, 250–267, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.064>.
- [5] Bundschuh M., Filser J., Lüderwald S., McKee M. S., Metreveli G., Schaumann G. E., Schulz R., Wagner S., *Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?*, „Environmental Sciences Europe” 2018, 30, 1, <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>.
- [6] Baker T. J., Tyler Ch. R., Galloway T. S., *Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organism*, „Environmental Pollution” 2014, 5, 257–271, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.014>.
- [7] Zhou H., Wang X., Zhou Y., Yao H., Ahmad F., *Evaluation of the toxicity of ZnO nanoparticles to Chlorella, vulgaris by use of the chiral perturbation approach*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2014, 406, 3689–3695, <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7773-0>.
- [8] Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., *Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review*, „Materials” 2014, 7, 2833–2881, <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [9] Sahu S. C., Hayes A. W., *Toxicity of nanomaterials found in human environment*, „Toxicology Research and Application” 2017, 1, <https://doi.org/10.1177/2397847317726352>.
- [10] Goyal P., Basniwal R. K., *Toxicity of Nanoparticles and Their Impact on Environment*, „Soil Biology” 2017, 48, 531–543, https://doi.org/10.1007/978-3-319-46835-8_21.
- [11] Măruțescu L., Chifiriuc M. C., Postolache C., Pircalabioru G. G., Bolocan A., *Nanoparticles' toxicity for humans and environment*, „Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy” 2019, 515–535, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816505-8.00012-6>.
- [12] Han Y., Kim D., Hwang G., Lee B., Eom I., Kim P. J., Tong M., Kim H., *Aggregation and dissolution of ZnO nanoparticles synthesized by different methods: Influence of ionic strength and humic acid*, „Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects” 2014, 451, 7–15, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.030>.
- [13] Pourzahedi L., Eckelman M. J., *Comparative life cycle assessment of silver nanoparticle synthesis routes*, „Environmental Science: Nano” 2015, 2, 4, 361–369, <https://doi.org/10.1039/C5EN00075K>.
- [14] Fubini B., Ghiazza M., Fenoglio I., *Physico-chemical features of engineered nanoparticles relevant to their toxicity*, „Nanotoxicology” 2010, 4, 347–363, <https://doi.org/10.3109/17435390.2010.509519>.
- [15] Sajid M., Ilyas M., Basheer C., Tariq M., Daud M., Baig N., Shehzad F., *Impact of nanoparticles on human and environment: review of toxicity factors, exposures, control strategies, and future prospects*, „Environmental Science and Pollution Research” 2014, 22, 6, 4122–4143, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3994-1>.
- [16] Bourdineaud J. P., Štambuk A., Šrut M., Radić Brkanac S., Ivanković D., Lisjak D., Sauerborn Klobučar R., Dragun Z., Bačić N., Klobučar, G. I. V., *Gold and silver nanoparticles effects to the earthworm Eisenia fetida – the importance of tissue over soil concentrations*, „Drug and Chemical

- Toxicology" 2019, 1–18, <https://doi.org/10.1080/01480545.2019.1567757>.
- [17] Sánchez-López K. B., De los Santos-Ramos F.J., Gómez-Acata E.S., Luna-Guido M., Navarro-Noya Y. E., Fernández-Luqueño F., Dendooven L., *TiO₂ nanoparticles affect the bacterial community structure and Eisenia fetida (Savigny, 1826) in an arable soil*, „PeerJ" 2019, 7, 6939, <https://doi.org/10.7717/peerj.6939>.
- [18] Miller R. J., Lenihan H. S., Muller E. B., Tseng N., Hanna S. K., Keller A. A., *Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton*, „Environmental Science & Technology" 2010, 44, 7329–7334, <https://doi.org/10.1021/es100247x>.
- [19] Haque E., Ward A., *Zebrafish as a Model to Evaluate Nanoparticle Toxicity*, „Nanomaterials" 2018, 8, 7, <https://doi.org/10.3390/nano8070561>.
- [20] Ivask A., Juganson K., Bondarenko O., Mortimer M., Aruoja V., Kasemets K., Blinova I., Heinlaan M., Slaveykova V., Kahru A., *Mechanisms of toxic action of Ag, ZnO and CuO nanoparticles to selected ecotoxicological test organisms and mammalian cells in vitro: A comparative review*, „Nanotoxicology" 2014, 8, 57–71, <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.855831>.
- [21] Song G., Ho W., Gao Y., Wang Y., Lin L, Zhang Z., Niu Q., Ma R., Mu L. Wang H., *Effects of CuO nanoparticles on Lemna minor*, „Botanical Studies" 2016, 57, 1, <https://doi.org/10.1186/s40529-016-0118-x>.
- [22] Belava V. N., Panyuta O. O., Yakovleva G. M., Pysmenna Y. M., Volkogon M. V., *The Effect of Silver and Copper Nanoparticles on the Wheat-Pseudocercospora herpotrichoides Pathosystem*, „Nanoscale Research Letters" 2017, 12, 1, <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2028-6>.
- [23] Kelley M., Current K. M., Dissanayake N. M., Obare S. O., *Effect of Iron Oxide Nanoparticles and Amoxicillin on Bacterial Growth in the Presence of Dissolved Organic Carbon*, „Biomdicines" 2017, 5, 3, <https://doi.org/10.3390/biomedicines5030055>.
- [24] Khan M. S., Qureshi N. A., Jabeen F., *Assessment of toxicity in fresh water fish Labeo rohita treated with silver nanoparticles*, „Applied Nanoscience" 2017, 7, 167–179, <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0559-x>.
- [25] Sukhanova A., Bozrova S., Sokolov P., Berestovoy M., Karaulov A., Nabiev I., *Dependence of Nanoparticle Toxicity on Their Physical and Chemical Properties*, „Nanoscale research letters" 2018, 13, 1, <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2457-x>.
- [26] Buzea C, Pachec I. I., Robbie K., *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*, „Biointerphases" 2007, 2, 4, 17–71, <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.
- [27] Christian P., Von der Kammer F., Baalousha M., Hofmann T., *Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media*, „Ecotoxicology" 2008, 17, 326–343, <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0213-1>.
- [28] Ge L., Li Q., Wang M., Ouyang J., Li X., Xing M.M.Q., *Nanosilver particles in medical applications: synthesis, performance, and toxicity*, „International Journal Nanomedicine" 2014, 9, 2399–2407, <https://doi.org/10.2147/IJN.S55015>.
- [29] Zou J., Hannula M., Misra S., Feng H., Labrador R., Aula A. S., Hyttinen J., Pyykkö I., *Micro CT visualization of silver nanoparticles in the middle and inner ear of rat and transportation pathway after transtympanic injection*, „Journal of Nanobiotechnology" 2015, 13, 1, <https://doi.org/10.1186/s12951-015-0065-9>.
- [30] Farooq M. U., Novosad V., Rozhkova E. A., Wali H., Ali A., Fateh A. A., Neogi P, B., Wang, Z., *Gold Nanoparticles-enabled Efficient Dual Delivery of Anticancer Therapeutics to HeLa Cells*, „Scientific Reports" 2018, 8, 1, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21331-y>.
- [31] Sun C., Li Y., Li Z., Su Q., Wang Y., Liu, X., *Durable and Washable Antibacterial Copper Nanoparticles Bridged by Surface Grafting Polymer Brushes on Cotton and Polymeric Materials*, „Journal of Nanomaterials" 2018, 1–7, <https://doi.org/10.1155/2018/6546193>.
- [32] Ingle A. P., Duran N., Rai M., *Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: A review*, „Applied Microbiology and Biotechnology" 2013, 98, 3, 1001–1009, <https://doi.org/10.1007/s00253-013-5422-8>.
- [33] Jiang J., Pi J., Cai J., *The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications*, „Bioinorganic Chemistry and Applications" 2018, 1–18, <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>.
- [34] Jin S. E., Jin J. E., Hwang W., Hong S. W., *Photocatalytic antibacterial application of zinc oxide nanoparticles and self-assembled networks under dual UV irradiation for enhanced disinfection*, „International Journal of Nanomedicine" 2018, 14, 1737–1751, <https://doi.org/10.2147/IJN.S192277>.
- [35] Barui A. K., Kotcherlakota R., Patra C. R., *Biomedical applications of zinc oxide nanoparticles*, „Inorganic Frameworks as Smart Nanomedicines" 2018, 239–278, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813661-4.00006-7>.
- [36] Mishra P. K., Mishra H., Ekielski A., Talegaonkar S., Vaidya B., *Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications*, „Drug Discovery Today" 2017, 22, 12, 1825–1834, <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.08.006>.
- [37] Rabajczyk A., El Yamani N., Dusinska M., *The effect of time on the stability of iron oxide nanoparticles in environmental acids*, „Water Environment Research" 2017, 89, 5, 416–423, <https://doi.org/10.2175/106143016X14609975747685>.
- [38] Çeşmeli S., Biray Avci C., *Application of Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles in Cancer Therapies*, „Journal of Drug Targeting" 2019, 1–13, <https://doi.org/10.1080/1061186X.2018.1527338>.
- [39] Gajbhiye S., Sakharwade S., *Silver Nanoparticles in Cosmetics*, „Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications" 2016, 6, 48–53, <https://doi.org/10.4236/jcda.2016.61007>.
- [40] Lu P. J., Huang S. C., Chen Y. P., Chiueh L. C., Shih D. Y. C., *Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics*, „Journal of Food and Drug Analysis" 2015, 23, 3, 587–594, <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.02.009>.

- [41] Lu P. J., Huang S. C., Chen Y. P., Chiueh L. C., Shih D. Y. C., *Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics*, „Journal of Food and Drug Analysis” 2015, 23, 3, 587–594, <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.02.009>.
- [42] Dréno B., Alexis A., Chuberre B., Marinovich M., *Safety of titanium dioxide nanoparticles in cosmetics*, „Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology” 2019, 33, S7, 34–46, <https://doi.org/10.1111/jdv.15943>.
- [43] Hoffmann T., Amaral Peters D., Angioletti B., Bertoli S., Peres Vieira L., Ratto Reiter M.G., Krebs De Souza C., *Potentials Nanocomposites in Food Packaging*, „Chemical Engineering Transactions” 2019, 75, 253–258.
- [44] Huang Y., Mei L., Chen X., Wang Q., *Recent Developments in Food Packaging Based on Nanomaterials*, „Nanomaterials” 2018, 8, 10, <https://doi.org/10.3390/nano8100830>.
- [45] Peters R. J. B., van Bommel G., Herrera-Rivera Z., Helsper H. P. F. G., Marvin H. J. P., Weigel S., Tromp P. C., Oomen A. G., Bouwmeester, H., *Characterization of Titanium Dioxide Nanoparticles in Food Products: Analytical Methods To Define Nanoparticles*, „Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2014, 62, 27, 6285–6293, <https://doi.org/10.1021/jf5011885>.
- [46] Espitia P. J. P., Otoni C. G., Soares N. F. F., *Zinc Oxide Nanoparticles for Food Packaging Applications*, „Antimicrobial Food Packaging” 2016, 425–431, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800723-5.00034-6>.
- [47] Giannossa L. C., Longano D., Ditaranto N., Nitti M. A., Paladini F., Pollini, M., Rai M., Sannino A., Valentini A., Cioffi, N., *Metal nanoantimicrobials for textile applications*, „Nanotechnology Reviews” 2013, 2, 3, <https://doi.org/10.1515/ntrev-2013-0004>.
- [48] Uddin M. J., Cesano F., Scarano D., Bonino F., Agostini G., Spoto G., Bordiga S., Zecchina, A., *Cotton textile fibres coated by Au/TiO₂ films: Synthesis, characterization and self cleaning properties*, „Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry” 2008, 199, 1, 64–72, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.05.004>.
- [49] El-Nahhal I. M., Zourab S. M., Kodeh F. S., Selmane M., Genois I., Babonneau F., *Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications*, „International Nano Letters” 2012, 2, <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-14>.
- [50] Verbič A., Gorjanc M., Simončič B., *Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances*, „Coatings” 2019, 9, 9, <https://doi.org/10.3390/coatings9090550>.
- [51] Guerra F., Attia M., Whitehead D., Alexis F., *Nanotechnology for Environmental Remediation: Materials and Applications*, „Molecules” 2018, 23, 7, <https://doi.org/10.3390/molecules23071760>.
- [52] Amde M., Liu, J. F., Tan Z. Q., Bekana D., *Ionic liquid-based zinc oxide nanofluid for vortex assisted liquid liquid microextraction of inorganic mercury in environmental waters prior to cold vapor atomic fluorescence spectroscopic detection*, *Talanta* 149, 2016, 341–346, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.004>.
- [53] Gehrke I., Geiser A., Somborn-Schulz A., *Innovations in nanotechnology for water treatment*, *Nanotechnology, Science and Applications* 1, 2015, <https://doi.org/10.2147/NSA.S43773>.
- [54] Beek W. J. E., Wienk M. M., Janseen R. A. J., *Efficient Hybrid Solar Cells from Zinc Oxide Nanoparticles and a Conjugated Polymer*, *Advanced Mater* 16, 12, 2004, pp. 1009–1013, <https://doi.org/10.1002/adma.200306659>.
- [55] Shweta, Pal K., Thapa K. B., *Synthesis and characterization of ZnO nano-particles for solar cell application by the cost effective co-precipitation method without any surfactants*, *AIP Conference Proceedings* 2142, 1, 2019, <https://doi.org/10.1063/1.5122336>.
- [56] Yuan Z., *Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanowire arrays by chemical bath deposition for hybrid solar cell application*, „Journal of Material Science: Material in Electronics” 2014, 25, 5, 2248–2252, <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1866-6>.
- [57] Yuan Z., *Synthesis of ZnO nanocrystal by thermal decomposition for inverted polymer solar cell application*, „Journal of Material Science: Material in Electronics” 2015, 26, 3, 1776–1779, <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2607-6>.
- [58] Chelladurai K., Rajamanickam M., *Environmentally Benign Neem Biodiesel Synthesis Using Nano-Zn-Mg-Al Hydrotalcite as Solid Base Catalysts*, „Journal of Catalysts” 2014, 1–6, <https://doi.org/10.1155/2014/326575>.
- [59] Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A., *Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review*, „Nano-Micro Letters” 2014, 7, 2, 97–120, <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>.
- [60] Wang Z. L., *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*, „Journal of Physics. Condensed Matter” 2004, 16, 25, 829–858, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>.
- [61] Moballeghe A., Shahverdi H. R., Aghababazadeh R., Mirhabibi A., *ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties*, „Surface Science” 2007, 601, 13, 2850–2854, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.012>.
- [62] Bacaksiz E., Parlak M., Tomakin M., Özçelik A., Karakiz M., Altunbaş M., *The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films*, „Journal of Alloys Compounds” 2008, 466, 1–2, 447–450, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.061>.
- [63] Segets D., Gradl J., Taylor R. K., Vassilev V., Peukert W., *Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility and Surface Energy*, „ACS Nano” 2009, 3, 7, 1703–1710, <https://doi.org/10.1021/nn900223b>.
- [64] Feng L., Liu A., Liu M., Ma Y., Wei J., Man B., *Fabrication and characterization of tetrapod-like ZnO nanostructures prepared by catalyst-free thermal evaporation*, „Materials Characterization” 2010, 61, 128–133, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.10.011>.
- [65] Huang C. L., Hsiao I. L., Lin H. C., Wang C. F., Huang Y. J., Chuang C. Y., *Silver nanoparticles affect on gene expres-*

- sion of inflammatory and neurodegenerative responses in mouse brain neural cells, „Environmental Research” 2015, 136, 253–263, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.11.006>.
- [66] Gupta R., Xie H., *Nanoparticles in Daily Life: Applications, Toxicity and Regulations*, „Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology” 2018, 37, 3, 209–230, <https://doi.org/10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.2018026009>.
- [67] Taylor D. A., *Dust in the wind*, „Environmental Health Perspectives” 2002, 110, 2, A80–A87, <https://doi.org/10.1289/ehp.110-a80>.
- [68] Jeevanandam, J., Barhoum A., Chan S., Dufresne A., Danquah M., *Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations*, „Beilstein Journal of Nanotechnology” 2018, 9, 1, 1050–1074, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- [69] Delay M., Frimmel F. H., *Nanoparticles in aquatic systems*, „Analytical and Bioanalytical Chemistry” 2012, 402, 583–592, <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5443-z>.
- [70] Contini C., Schneemilch M., Gaisford S., Quirke N., *Nanoparticle–membrane interactions*, „Journal of Experimental Nanoscience” 2018, 13, 1, 62–81, <https://doi.org/10.1080/17458080.2017.1413253>.
- [71] Manke A., Wang L., Rojanasakul Y., *Mechanisms of Nanoparticle-Induced Oxidative Stress and Toxicity*, „Biomed Research International” 2013, 942916, <https://doi.org/10.1155/2013/942916>.
- [72] Dayem A. A., Hossain M. K., Lee S. B., Kim K., Saha S. K., Yang G. M., Choi H. Y., Cho S.G., *The Role of Reactive Oxygen Species (ROS) in the Biological Activities of Metallic Nanoparticles*, „International Journal of Molecular Sciences” 2017, 18, 1, <https://doi.org/10.3390/ijms18010120>
- [73] Siddiqi K. S., ur Rahman A., Tajuddin, Husen A., *Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Activity Against Microbes*, „Nanoscale Research Letters” 2018, 13, 1, <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2532-3>.
- [74] Wang L., Hu Ch., Shao L., *The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future*, „International Journal of Nanomedicine” 2017, 12, 1227–1249, <https://doi.org/10.2147/IJN.S121956>.
- [75] Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kaus N. H. M., Ann L. Ch., Bakhori S. K. M., Hasan H., Mohamad D., *Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism*, „Nanomicro Letters” 2015, 7, 3, 219–242, <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.
- [76] Yang E.J., Kim S., Kim J.S., Choi I.H., *Inflammasome formation and IL-1 β release by human blood monocytes in response to silver nanoparticles*, „Biomaterials” 2012, 33, 6858–6867, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.06.016>.
- [77] Zhang T., Wang L., Chen Q., Chen Ch., *Cytotoxic Potential of Silver Nanoparticles*, „Yonsei Medical Journal” 2014, 55, 2, 283–291, <https://doi.org/10.3349/ymj.2014.55.2.283>.
- [78] Adams L. K., Lyon D. Y., Alvarez P. J. J. *Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions*, „Water Research” 2006, 40, 3527–3532, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.004>.
- [79] Fiedot M., Maliszewska I., Rac-Rumijowska O., Suchorska-Woźniak P., Lewińska A., Teterycz H., *The Relationship between the Mechanism of Zinc Oxide Crystallization and Its Antimicrobial Properties for the Surface Modification of Surgical Meshes*, „Materials (Basel)” 2017, 10, 4, <https://doi.org/10.3390/ma10040353>.
- [80] Azam A., Ahmed A. S., Oves M., Khan M. S., Habib S. S., Memic A., *Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study*, „International Journal of Nanomedicine” 2012, 7, <https://doi.org/10.2147/IJN.S35347>.
- [81] Niño-Martínez N., Orozco M. S. S., Martínez-Castañón G. A., Méndez F. T., Ruiz F., *Molecular Mechanisms of Bacterial Resistance to Metal and Metal Oxide Nanoparticles*, „International Journal of Molecular Sciences” 2019, 20, 11, <https://doi.org/10.3390/ijms20112808>.
- [82] Ramesh C., Mohan Kumar K. T., Senthil M., Ragunathan V., *Antibacterial activity of Cr₂O₃ nanoparticles against E.coli; Reduction of chromate ions by Arachis hypogaea leaves*, „Archives of Applied Science Research” 2012, 4, 4, 1894–190.
- [83] Bind V., Kumar A., *Current issue on nanoparticle toxicity to aquatic organism*, „MOJ Toxicology” 2019, 5, 2, 66–67.
- [84] Pramod K. S., Vijayasundaram V., Krishnakumar N., Palaniappan P.I.Rm., *The effect of titanium dioxide exposure on the thermal properties of Zebrafish (Danio rerio) bones*, „Journal of Thermal Analysis and Calorimetry” 2012, 108, 1, 133–139, <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1774-4>.
- [85] Zhang J., Guo W., Li Q., Wang Z., Liu S., *The effects and the potential mechanism of environmental transformation of metal nanoparticles on their toxicity in organisms*, „Environmental Science: Nano” 2018, 5, 11, 2482–2499, <https://doi.org/10.1039/C8EN00688A>.
- [86] Lacave J. M., Vicario-Parés U., Bilbao E., Gilliland D., Mura F., Dini L., Cajaraville M. P., Orbea A., *Waterborne exposure of adult zebrafish to silver nanoparticles and to ionic silver results in differential silver accumulation and effects at cellular and molecular levels*, „Science of The Total Environment” 2018, 642, 1209–1220, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.128>.
- [87] Griffitt R. J., Luo J., Gao J., Bonzongo J. C., Barber D. S., *Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms*, „Environmental Toxicology and Chemistry” 2008, 27, 9, <https://doi.org/10.1897/08-002.1>.
- [88] Lekamge S., Miranda A. F., Abraham A., Li V., Shukla R., Bansal V., Nugegoda D., *The Toxicity of Silver Nanoparticles (AgNPs) to Three Freshwater Invertebrates With Different Life Strategies: Hydra vulgaris, Daphnia carinata, and Paratya australiensis*, „Frontiers in Environmental Science” 2018, 6, 1–13, <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00152>.
- [89] Zhang Z., Yang X., Shen M., Yin Y., Liu J., *Sunlight-driven reduction of silver ion to silver nanoparticle by organic matter mitigates the acute toxicity of silver to Daphnia magna*,

- „Journal of Environmental Sciences” 2015, 35, 62–68, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.03.007>.
- [90] Gosteva I., Morgalev Y., Morgaleva T., Morgalev S., *Effect of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles on aquatic organisms*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 98, 2015, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/98/1/012007>.
- [91] Borase H. P., Muley A. B., Patil S. V., Singhal R. S., *Nano-eco toxicity study of gold nanoparticles on less explored aquatic organism Moina macrocopa: enzymatic biomarkers and bioaccumulation perspective*, „Environmental Toxicology and Pharmacology” 2019, 68, 4–12, <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.02.013>.
- [92] Dabrunz A., Duester L., Prasse C., Seitz F., Rosenfeldt R., Schilde C., Schaumann G.E., Schulz R., *Biological Surface Coating and Molting Inhibition as Mechanisms of TiO₂ Nanoparticle Toxicity in Daphnia magna*, PLoS ONE 6, 2011, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0020112>.
- [93] Aruoja V., Pokhrel S., Sihtmäe M., Mortimer M., Mädler L., Kahru A., *Toxicity of 12 metal-based nanoparticles to algae, bacteria and protozoa*, „Environmental Science Nano” 2015, 6, <https://doi.org/10.1039/C5EN00057B>.
- [94] Heinlaan M., Ivask A., Blinova I., Dubourguier H.C., Kahru A., *Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyurus*, „Chemosphere” 2008, 71, 7, 1308–1316, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.11.047>.
- [95] Aruoja V., Dubourguier H.C., Kasemets K., Kahru A., *Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae Pseudokirchneriella subcapitata*, „Science of the Total Environment” 2009, 407, 4, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.053>.
- [96] Sovová T., Kocí V., Kochánková L., *Ecotoxicity of nano and bulk forms of metal oxides*, Conference: 1st NANOCON International Conference, At: Rožnov p. Radhoštěm, Czech Republic, 2009.
- [97] Mortimer M., Kasemets K., Kahru A., *Toxicity of ZnO and CuO nanoparticles to ciliated protozoa Tetrahymena thermophila*, „Toxicology” 2009, 269, 2-3, 182–189, <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.07.007>.
- [98] Kovřížnych J. S., Sotníková R., Zeljenková D., Rollerová E., Szabová E., *Long-term (30 days) toxicity of NiO nanoparticles for adult zebrafish Danio rerio*, „Interdisciplinary Toxicology” 2014, 7, 1, 23–26, <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0004>.
- [99] Lopes S., Ribeiro F., Wojnarowicz J., Łojkowski W., Jurkschat K., Crossley A., Soares A.M.V.M., Loureiro S., *Zinc oxide nanoparticles toxicity to Daphnia magna: size-dependent effects and dissolution*, „Environmental Toxicology and Chemistry” 2014, 33, 190–198, <https://doi.org/10.1002/etc.2413>.
- [100] Hartmann N.B., Von der Kammer F., Hofmann T., Baalousha M., Ottoufelling S., Baun A. *Algal testing of titanium dioxide nanoparticles--testing considerations, inhibitory effects and modification of cadmium bioavailability*, „Toxicology” 2010, 269, 2-3, 190-197, <https://doi.org/10.1016/j.tox.2009.08.008>.
- [10] Dalai S., Pakrashi S., Chandrasekaran N., Mukherjee A., *Acute Toxicity of TiO₂ Nanoparticles to Ceriodaphnia dubia under Visible Light and Dark Conditions in a Freshwater System*, PLoS One 8, 4, 2013, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0062970>.
- [102] Artells E., Issartel J., Auffan M., Borschneck D., Thill A., Tella M., Brousset L., Rose J., Bottero J.Y., Thiéry A., *Exposure to Cerium Dioxide Nanoparticles Differently Affect Swimming Performance and Survival in Two Daphnid Species*, PLoS One 8, 8, 2013, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0071260>.
- [103] Pelletier D. A., Suresh A. K., Holton G. A., McKeown C. K., Wang W., Gu B., Mortensen N. P., Allison D. P., Joy D. C., Allison M. R., Brown S. D., Phelps T. J., Doktycz, M. J., *Effects of Engineered Cerium Oxide Nanoparticles on Bacterial Growth and Viability*, „Applied and Environmental Microbiology” 2010, 76, 24, 7981–7989, <https://doi.org/10.1128/AEM.00650-10>.
- [104] Thill A., Zeyons O., Spalla O., Chauvat F., Rose J., Auffan M., Flank A. M., *Cytotoxicity of CeO₂ nanoparticles for Escherichia coli. physico-chemical insight of the cytotoxicity mechanism*, „Environmental Science & Technology” 2006, 40, 6151–6156, <https://doi.org/10.1021/es060999b>.
- [105] Rodea-Palomares I., Boltes K., Fernández-Piñas F., Leganés F., García-Calvo E., Santiago J., Rosal R., *Physicochemical Characterization and Ecotoxicological Assessment of CeO₂ Nanoparticles Using Two Aquatic Microorganisms*, „Toxicological Sciences” 2011, 119, 1, 135–145, <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfq311>.
- [106] Rogers N. J., Franklin N. M., Apte S. A., Batley G. E., Angel B. M., Lead J. R., Baalousha M., *Physico-chemical behaviour and algal toxicity of nanoparticulate CeO₂ in freshwater*, „Environmental Chemistry” 2010, 7, 50–60, <https://doi.org/10.1071/EN09123>.
- [107] Van Hoecke K., Quik J. T., Mankiewicz-Boczek J., De Schamphelaere K. A., Elsaesser A., Van der Meeren P., Barnes C., McKerr G., Howard C. V., Van de Meent D., Rydzynski K., Dawson K. A., Salvati A., Lesniak A., Lynch I., Silversmit G., De Samber B., Vincze L., Janssen C.R., *Fate and effects of CeO₂ nanoparticles in aquatic ecotoxicity tests*, „Environmental Science & Technology” 2009, 43, 12, 4537–4546, <https://doi.org/10.1021/es9002444>.
- [108] Zhang H., He X., Zhang Z., Zhang P., Li Y., Ma Y., Kuang Y., Zhao Y., Chai Z., *Nano-CeO₂ exhibits adverse effects at environmental relevant concentrations*, „Environmental Science & Technology” 2011, 45, 8, 3725–3730, <https://doi.org/10.1021/es103309n>.
- [109] Garaud M., Auffan M., Devin S., Felten V., Pagnout Ch., Pain-Devin S., Proux O., Rodius F., Sohm B., Giamberini L., *Integrated assessment of ceria nanoparticle impacts on the freshwater bivalve Dreissena polymorpha*, „Nanotoxicology” 2016, 10, 7, 935–944, <https://doi.org/10.3109/17435390.2016.1146363>.
- [110] Conway J. R., Hanna S. K., Lenihan H. S., Keller A. A., *Effects and implications of trophic transfer and accumulation of CeO₂ nanoparticles in a marine mussel*, „Environmental Science & Technology” 2014, 48, 1517–1524, <https://doi.org/10.1021/es404549u>.

- [111] Johnston B. D., Scown T. M., Moger J., Cumberland S. A., Baalousha M., Linge K., vanAerle R., Jarvis K., Lead J. R., Tyler C. R. *Bioavailability of nanoscale metal oxides TiO₂, CeO₂, and ZnO to fish*, „Environmental Science & Technology” 2010, 44, 1144–1151, <https://doi.org/10.1021/es901971a>.
- [112] Stanley J. K., Coleman J. G., Weiss C. A. Jr, Steevens J. A., *Sediment toxicity and bioaccumulation of nano and micron-sized aluminum oxide*, „Environmental Toxicology and Chemistry” 2010, 29, 2, 422–429, <https://doi.org/10.1002/etc.52>.
- [113] Minaeian S., Shahverdi A. R., Nohi A. S., Shahverdi H. R., *Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by some bacteria*, „JSIAU” 2008, 17, 66, 1–4.
- [114] Das V. L., Thomas R., Varghese R. T., Soniya E. V., Mathew J., Radhakrishnan E. K., *Extracellular synthesis of silver nanoparticles by the Bacillus strain CS 11 isolated from industrialized area*, „3 Biotech” 2013, 4, 2, 121–126, <https://doi.org/10.1007/s13205-013-0130-8>.
- [115] Joerger R., Klaus T., Granqvist C.G., *Biologically produced silver-carbon composite materials for optical-ly functional thin film coatings*, „Advanced Materials” 2010, 12, 407–409, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200003\)12:6<407::AID-ADMA407>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200003)12:6<407::AID-ADMA407>3.0.CO;2-O).
- [116] Nair B., Pradeep T., *Coalescence of nano-clusters and formation of submicron crystallites assisted by Lactobacillus strains*, „Cryst Growth Design” 2002, 2, 293–298, <https://doi.org/10.1021/cg0255164>.
- [117] Shahverdi A. R., Minaeian S., Shahverdi H. R., Jamalifar H., Nohi A. A., *Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: a novel biological approach*, „Process Biochemistry” 2007, 42, 919–923, <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.02.005>.
- [118] Sinha S., Pan I., Chanda P., Sen S. K., *Nanoparticles fabrication using ambient biological resources*, „Journal of Applied Biosciences” 2009, 19, 1113–1130.
- [119] Rather M. A., Bhat I. A., Sharma N., Sharma R., *Molecular and Cellular Toxicology of Nanomaterials with Related to Aquatic Organisms*, „Advances in Experimental Medicine and Biology” 2018, 1048, 263–284, https://doi.org/10.1007/978-3-319-72041-8_16.

ILONA TOMCZYK-WYDRYCH, M.SC. – she graduated from the Jan Kochanowski University in Kielce in the field of Environmental Protection with a specialization in environmental monitoring and environmental management. Employee of State Water Holding Polish Waters. Scientific interests focus on the migration of metal and metal oxides nanoparticles in the aquatic environment and their interaction with compounds present in surface waters.

ANNA RABAJCZYK, D.SC. – Associate Professor at the Scientific and Research Centre for Fire Protection – National Research Institute. She graduated from WSP in Kielce. Doctorate in chemistry at the University of Opole. Habilitation in environmental engineering at the Wrocław University of Technology. Environmental auditor. She has extensive scientific and didactic experience, and deals with issues to environmental engineering, nanotechnology, biotechnology as well as chemical transformation and environmental threats. She is an expert in national and international institutions (including NCBR, EC, The European Education and Training Expert Panel). She completed numerous both domestic and foreign internships and scholarships, she was a member in many scientific and organizational committees of both domestic and foreign conferences.

MGR ILONA TOMCZYK-WYDRYCH – Absolwentka Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach, kierunek ochrona środowiska o specjalności monitoring środowiska oraz zarządzanie środowiskowe. Pracownik Państwowego Gospodarstwa Wodnego Wody Polskie. Zainteresowania naukowe koncentrują się na migracji nanocząstek metali i tlenków metali w środowisku wodnym oraz ich interakcji z innymi związkami obecnymi w wodach powierzchniowych.

DR HAB. ANNA RABAJCZYK – profesor Centrum Naukowo-Badawczego Ochrony Przeciwpożarowej im. Józefa Tuliszkowskiego – Państwowego Instytutu Badawczego. Absolwent WSP w Kielcach, kierunek chemia. Doktorat z chemii na Uniwersytecie Opolskim. Habilitacja z inżynierii środowiska na Politechnice Wrocławskiej. Audytor środowiskowy. Posiada bogate doświadczenie naukowe i dydaktyczne. Zajmuje się zagadnieniami inżynierii środowiska, nanotechnologii, biotechnologii oraz transformacji chemicznej i zagrożeń środowiskowych. Pełni rolę eksperta w krajowych i międzynarodowych instytucjach (m.in. NCBR, EC, The European Education and Training Expert Panel). Odyła liczne staże i stypendia krajowe i zagraniczne, była członkiem w wielu komitetach naukowych i organizacyjnych konferencji zarówno krajowych, jak i zagranicznych.