

PACS numbers: 81.05.ub, 89.30.A-, 89.60.-k, 92.40.kc, 92.40.qc, 92.60.Sz, 92.60.Zc

Аналіза й оцінка впливу наноматеріалів на навколишнє середовище

Л. Г. Кеуш¹, А. С. Коверя²

¹*Національна металургійна академія України,
просп. Гагаріна, 4,
49600 Дніпро, Україна*

²*Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»,
просп. Д. Яворницького, 19,
49005 Дніпро, Україна*

Аналіза розвитку виробництва наноматеріалів у світі уможливило віднести нанотехнології до галузі глобальної економіки, що продовжує стрімко розвиватися. В роботі проведено аналізу і виконано оцінку основних ризиків, що пов'язані з виробництвом і використанням наноматеріалів, зокрема досліджено поведінку, токсичність і вплив наноматеріалів на навколишнє середовище. Систематизовано шляхи потрапляння наноматеріалів у навколишнє середовище, описано поведінку наноматеріалів у різних середовищах, шляхи викидів, використання наноматеріалів у нафтогазовій промисловості. Розраховано викиди наноматеріалів у конкретних галузях і визначено чинники впливу на зміну їхніх властивостей і токсичність. Розроблено схему впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та представлено схему поведінки наноматеріалів у різних середовищах: воді, ґрунті, повітрі. Розглянуто екологічні аспекти одержання та використання наноматеріалів у певних сферах життєдіяльності людини. Зроблено висновок про те, що біоутилізація наночастинок мікроорганізмами та рослинами може бути дієвим шляхом очищення навколишнього середовища, захисту живих організмів і дезактивації нановідходів. Використання результатів роботи уможливить підвищити рівень поводження з наноматеріалами, які є невід'ємною складовою розвитку наноіндустрії в Україні та руху до світового товариства в одній із найбільш потужних галузей економіки. Одержані комплексні результати можуть стати основою подальших досліджень з визначення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та здоров'я людини.

The analysis of the development of nanomaterial production in the world allows revealing nanotechnology as a sphere of the global economy, which continues to develop rapidly. Analysis and assessment of the main risks

associated with the production and application of nanomaterials, in particular studies of the behaviour, toxicity and the impact of nanomaterials on the environment are carried out. Due to the ever-increasing volume of production and application of nanomaterials, the ways' systematization of their entry into the environment is conducted. The scheme of nanomaterials' impact on the environment is developed. Additionally, the scheme of behaviour of nanomaterials on water, soil and air is presented. Environmental aspects of nanomaterials' obtaining and usage in certain spheres of human activity are considered. The sectors of the oil and gas industry, which apply nanomaterials, are systematized. In conclusion, the bioutilization of nanoparticles by microorganisms and plants can be effective for purifying the environment, protecting living organisms and decontamination of nanowires. The main of the nanomaterials' distribution in the environment is highlighted. The interdisciplinary results are obtained and can be the basis for further research on determining the impact of nanomaterials on the environment and human health. The implementation of the results can increase the level of handling of nanomaterials, which is an integral part of the development of the nanoindustry in Ukraine and the movement to the world community in one of the most powerful spheres of the rapidly evolving economy.

Анализ развития производства наноматериалов в мире позволяет отнести нанотехнологии к области глобальной экономики, которая продолжает стремительно развиваться. В работе выполнены анализ и оценка основных рисков, связанных с производством и использованием наноматериалов, в частности исследование поведения, токсичности и воздействия наноматериалов на окружающую среду. Систематизированы пути попадания наноматериалов в окружающую среду, описано поведение наноматериалов в разных средах, пути выбросов, использования в нефтегазовой промышленности. Рассчитаны выбросы наноматериалов в конкретных отраслях и определены факторы влияния на изменение их свойств и токсичность. Разработана схема влияния наноматериалов на окружающую среду и представлена схема поведения наноматериалов в различных средах: воде, почве, воздухе. Рассмотрены экологические аспекты получения и использования наноматериалов в определённых сферах жизнедеятельности человека. Сделан вывод о том, что биоутилизация наночастиц микроорганизмами и растениями может быть действенным путём очистки окружающей среды, защиты живых организмов и дезактивации наноотходов. Использование результатов работы позволит повысить уровень обращения с наноматериалами, которые являются неотъемлемой составляющей развития nanoиндустрии в Украине и движения к мировому сообществу в одной из самых мощных отраслей экономики. Полученные комплексные результаты могут стать основой дальнейших исследований по определению влияния наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека.

Ключові слова: навколишнє середовище, наноматеріали, фуллерени, нанотрубки, наночастинки, життєвий цикл, викиди.

Key words: environment, nanomaterials, fullerenes, nanotubes, nanoparti-

cles, life cycle, emissions.

Ключевые слова: окружающая среда, наноматериалы, фуллерены, нанотрубки, наночастицы, жизненный цикл, выбросы.

(Отримано 18 вересня 2019 р; після доопрацювання — 24 вересня 2019 р.)

1. ВСТУП

Нанотехнології є галуззю глобального економічного значення, що швидко розвивається та включає розробку і виробництво нанорозмірних частинок, волокон, покриттів, які разом називаються наноматеріалами. Глобальний ринок наноматеріалів у 2015 р. оцінювався приблизно в 4,1 млрд. доларів США, і очікується, що до 2020 р. він сягне 11,3 млрд. доларів США при річному темпі зростання понад 22% у прогнозованому періоді 2017–2022 рр. Для європейського ринку наноматеріалів дохід у 2015 р. склав понад 2,5 млрд. доларів США, і очікується, що до 2022 р. він сягне 9,1 млрд. доларів США з річним зростанням 20,9% у період 2016–2022 рр.

Наноматеріали належать до матеріалів, що мають, принаймні, одну розмірність, яка менше, ніж 100 нанометрів [1]. Розмір частинок у нанодіапазоні є основною характеристикою, за якою їх можна віднести до наноматеріалів. Маючи унікальні властивості, вони використовуються для промислових і споживчих застосувань, а їхні різні типи знайшли своє місце в безлічі секторів: аграрному, енергетичному, аерокосмічному, косметичному, харчовому, медицині, будівництві, транспорті, електроніці тощо.

Подібно до інших хемічних речовин, наноматеріали повинні бути безпечними та не мати загроз для споживачів і навколишнього середовища. Будь-яка спроба оцінити ризик для людини або екосистеми від вироблених наноматеріалів, включаючи супутні наноматеріали, потребує розуміння, що таке наноматеріали і який потенціал впливу вони мають. Якщо оцінка ризику вказує на ймовірність несприятливих наслідків, необхідно уживати заходів з управління ризиками для захисту навколишнього середовища та здоров'я людей.

Ризики, що мають звичайні хемічні речовини, регулюються національними та міжнародними нормативними документами; проте наноматеріали, які характеризуються новими й унікальними властивостями, відрізняються від звичайних хемічних еквівалентів поведінкою та впливом на навколишнє середовище і можуть не підпадати під прийняті норми [2]. Тому мета роботи полягає у аналізі й оцінці основних ризиків, що пов'язані з виробництвом і використанням наноматеріалів, та їх впливу на на-

вколишнє середовище.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

Зростання виробництва наноматеріалів та їхнє використання у споживчих і промислових продуктах призводить до збільшення несприятливих наслідків для людини та навколишнього середовища [3]. Більшість наноматеріалів, які є продуктами у великих обсягах або будуть присутні у значному обсязі на наноринку в найближчому майбутньому, складатимуться, зокрема, з таких основних матеріалів: сажа — 9,6 млн. т., діоксид кремнію (аморфний і кристалічний) — 1,5 млн. т., оксид алюмінію — 200000 т., титанат барію — 15000 т., діоксид титану — 10000 т., оксид церію — 10000 т., оксид цинку — 8000 т., вуглецеві нанотрубки та вуглецеві нановолокна — 100–3000 т., наночастинки срібла — 20 т. Концентрації речовин у навколишньому середовищі збільшуються в прямій залежності від їх використання у суспільстві, і тому слід очікувати збільшення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище (поверхневі води, ґрунтові води, повітря та ґрунт) і людство.

Наноматеріали мають властивості, відмінні від звичайних забруднювачів нанометрових розмірів; тому потрібен окремий підхід до оцінки їхніх властивостей і подальшого впливу [4–6].

У глобальному масштабі Організація економічного співробітництва та розвитку (Organisation for Economic Co-operation and Development—OECD) в рамках безпеки хемічних речовин розпочала в 2006 р. стратегічну програму, спрямовану на створення глобального форуму для обговорення впливу наноматеріалів, зокрема оцінки їх безпеки та ризиків, а також розвитку відповідальності в даній технології. Окрім цього, завданням створеної робочої групи з виробництва наноматеріалів WPMN (Working Party on Manufactured Nanomaterials) є сприяння міжнародному співробітництву з охорони здоров'я й екологічної безпеки вироблених наноматеріалів, створення відповідних метод і стратегій для забезпечення безпечного використання нанотехнологій [6].

Наприклад, певні типи наноматеріалів можуть повністю розчинятися у водних середовищах, залежно від екологічних умов, які, у свою чергу, можуть впливати на зміну властивостей наноматеріалів і на посилення їхньої токсичності. Для наночастинок срібла, які можуть потрапляти до прісної води, токсичність залежатиме від потенціалу внутрішньої токсичності та йонів, утворених шляхом окисного розчинення [7]. Токсикологічні ефекти [8] також можуть бути пов'язані зі зміною структури поверхні наноматеріалів, які можуть бути викликані видаленням або зміною покриття матеріалу. Зміна структури поверхні, напри-

клад, природніми та антропогенними хемічними речовинами, в навколишньому середовищі може призвести до підвищеної рухливості, біодоступності, агрегації (головним чином, до гідрофобних поверхонь), седиментації, розчинення та диспергування (головним чином, щодо гідрофільних поверхонь). Отже, може збільшуватися фактичний вплив і токсичність.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Велике збільшення обсягу виробництва та широке використання наноматеріалів може становити потенційну загрозу для навколишнього середовища та здоров'я людини. Наноматеріали відрізняються за походженням, розміром і здатні виявляти різні біологічні ефекти. Крім того, один і той самий об'ємний матеріал, але з різною кристалічною структурою, поверхневим покриттям або розміром, може чинити різний вплив. Наприклад, на токсичність вуглецевих нанотрубок (ВНТ) впливає рівень і вид агломерації.

Систематизація джерел потрапляння наноматеріалів у навколишнє середовище уможлиблює виділити три основні шляхи: природній, випадковий і виробничий (табл. 1).

Наноматеріали за походженням поділяються на природні та антропогенні, включаючи процеси промислового виробництва та

ТАБЛИЦЯ 1. Основні джерела наноматеріалів у навколишньому середовищі.¹

Середовище	Природне походження	Випадкове походження	Синтезовані наночастинки
Повітря	виверження вулканів; гідротермічні системи; фізико-хемічне зношення порід та пил; біологічні процеси; УФ-деградація водних систем; ядерні процеси	процеси згорання; промислові викиди	виробничий процес
Вода	метал-сульфідні нанокластери; залізо; оксид мангану	осідання з атмосфери	викиди
Ґрунт	наномінерали; агрегати природних органічних речовин; матеріали біогенного походження	осідання з атмосфери; сорбція та транспортування з водних систем	викиди

спалення. Антропогенні джерела включають побічні викиди внаслідок людської та промислової діяльності; також останнім часом враховують випадкові викиди, викликані використанням і виробництвом наноматеріалів, залишки після використання матеріалів, що включають наночастинки, та навмисні викиди. Для оцінки ризиків, пов'язаних з виробництвом наноматеріалів, необхідно також оцінити їхню рухливість, біодоступність, взаємодію з іншими матеріалами та токсичність.

Виконану аналізу впливу наноматеріалів антропогенного та природного походження на навколишнє середовище схематично зображено на рис. 1.

Природні джерела наноматеріалів в атмосфері включають вулканічні виверження, лісові пожежі, фізичне та хемічне вивітрювання порід, осідання та різні біологічні процеси. Проте природний фон наноматеріалів в атмосфері надто низький у порівнянні з рівнем, викликаним процесами спалювання вугілля та біомаси, дизельними та бензиновими двигунами, а також нафтопереробкою, які протягом багатьох років сприяли утворенню матеріалів в атмосфері.

Прикладом слугують нафтові компанії, які витрачають все більше ресурсів на дослідження та розробку нанотехнологій як на підприємствах, так і в партнерстві з університетами. У 2008 р. було організовано енергетичний консорціум спільно з Schlum-

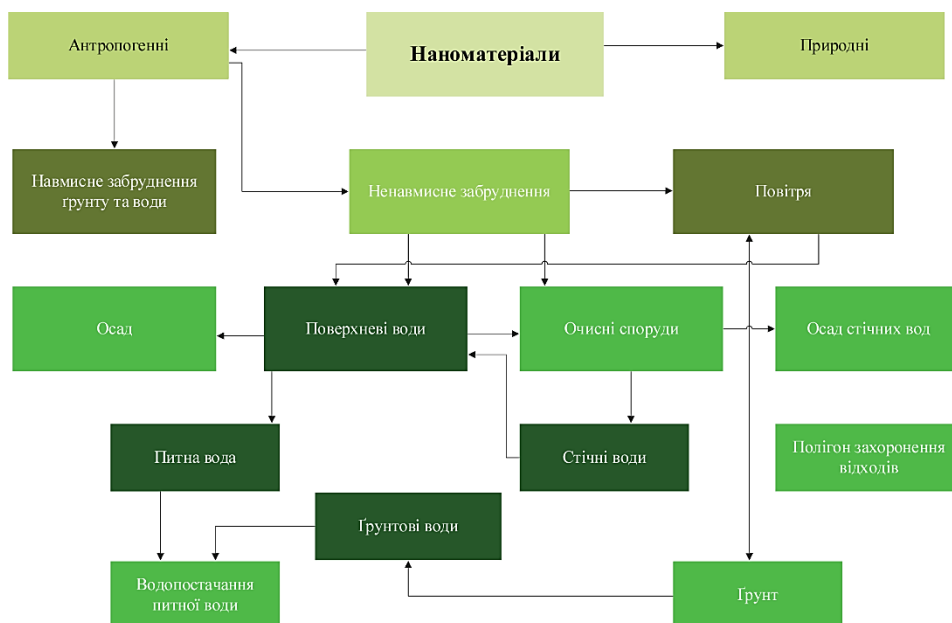


Рис. 1. Схема впливу наноматеріалів на навколишнє середовище.²

berger, TOTAL, Shell, British Petroleum тощо.

Метою співпраці є розробка та застосування нанотехнологій у нафтогазовій галузі. Також ExxonMobil, Chevron і Halliburton активно займаються дослідженням нанотехнологій на лабораторному рівні та в умовах нафтових родовищ.

Потенціал використання наноматеріалів або нанопродуктів сфокусований на шістьох секторах нафтогазової промисловості (рис. 2). Наприклад, наноматеріали відіграють багатофункціональну роль у процесах видобутку горючих копалин, особливо у складних та екстремальних середовищах, таких як високотемпературні глибокі свердловини. Для очистки стічних вод ефективно використовуються наномембрани. Завдяки високому співвідношенню й унікальним каталітичним властивостям наноматеріали, особливо металеві наночастинки, використовують як каталізатори у процесах переробки нафти [9].

Кількість побічних наночастинок в атмосфері внаслідок активності людини складає понад 36% від загальної концентрації всіх частинок. Прогноз на майбутні роки демонструє значне зростання використання наноматеріалів у різних галузях.

Фуллерени та вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є прикладами наноматеріалів, які можуть бути присутніми в атмосфері як природньо, так і внаслідок розвитку нанотехнологій. Випадкові викиди фуллеренів можуть також виникати при спалюванні вугілля та вуглецевмісного газу. Неорганічні наночастинки можуть також



Рис. 2. Сектори нафтогазової промисловості, в яких використовують наноматеріали або нанопродукти.³

природньо утворюватися в атмосфері шляхом нуклеації. Окрім того, наночастинки в атмосфері є важливими проміжними сполуками при переході від молекул газової фази до аерозолів.

У водному середовищі природні наноматеріали містять різні форми колоїдів, наприклад, металосульфідні нанокластери з гідротермальних систем, а також гідратовані оксиди заліза та мангану. Їх невеликий розмір і велика площа поверхні на одиницю маси роблять їх важливими фазами для зв'язування з іншими органічними та неорганічними забруднювачами. Також важливими параметрами є висока поверхнева енергія та конформаційна поведінка.

ТАБЛИЦЯ 2. Поведінка наноматеріалів у різних середовищах.⁴

Вода	Ґрунт	Повітря
Повільне осідання	Наноматеріали демонструють повільну кінетику з урахуванням адсорбції з твердою фазою	Основні процеси: дифузія, агломерація, осідання
Стійкість колоїдних суспензій у воді, чутлива до концентрації йонів	Наноматеріали можуть легко сорбувати частинки ґрунтових осідань і можуть стати інертними та нерухомими (впливає їхній розмір, хемічний склад і характеристики поверхні)	Швидка агрегація наноматеріалів, що знаходяться в повітрі, в діапазоні розмірів від 0,1 мкм до 1 мкм із прогнозованим перебуванням в атмосфері 10–20 днів
Розчинення може привести до вивільнення йонних форм матеріалу і має значення для металевих наноматеріалів		
Можливі біотичні й абіотичні деградації та фотореакції		
Нерозчинні наноматеріали (наприклад БШНТ) можуть стабілізуватися у водних середовищах	Деякі наноматеріали можуть показати підвищену мобільність	
Наноматеріали здатні сорбувати з води до ґрунту частинки осідань		
Гумінова кислота може прикріпити наночастинки до своєї поверхні та транспортувати до мікрошарів поверхні моря		

Важливі аспекти поведінки наноматеріалів у навколишньому середовищі, які характеризуються значним впливом, включають рухливість (здатність переміщатися з одного місця до іншого), стабільність (як довго вони можуть знаходитися без перетворень) та перетворення (наприклад, агломерацію з іншими частинками, хемічними речовинами та/або поверхнями та здатність до деградації). Важливим є те, як їхні властивості можуть змінюватися під час цих процесів і впливати на окремі частини навколишнього середовища й екологію в цілому. Також важливим є вплив наноматеріалів, що зазнали реакцій перетворення, оскільки саме останні, видозмінені або просто «первинні» наноматеріали, визначають ризик для навколишнього середовища.

Аналізу типів поведінки наноматеріалів у різних природних середовищах наведено в табл. 2. Як видно, для води є характерною найбільша кількість варіантів поводження наноматеріалів, включаючи процеси стабілізації і деградації. У той час як у ґрунті можуть легко сорбуватися частинки осідань, у повітрі певні наночастинки схильні до швидкої агрегації, дифузії й осідання.

3.1. Шляхи викидів наноматеріалів

Як вже зазначалося вище, швидке збільшення обсягів виробництва наноматеріалів та їх широке застосування призводить до збільшення їх викидів, а також супутніх наночастинок у навколишнє середовище.

Аналізу стадій життєвого циклу наноматеріалів, під час якого вони можуть потрапити до навколишнього середовища, на будь-якому представленому етапі, схематично зображено на рис. 3. Схема показує етапи життєвого циклу продуктів, що містять наноматеріали: від синтезу конкретних наноматеріалів, їх введення у продукти, етапу використання продуктів до остаточного захоронення. Також на схемі показано різні способи поводження з відходами, включаючи спалення, звалища, очищення стічних вод і перероблення, а також викиди в повітря, з відпрацьованої стічної води та з полігонів.

Джерелами викидів наноматеріалів є промислові викиди в повітря, воду та ґрунт, скидання стічних вод до поверхневих вод з міських очисних споруд, викиди в атмосферу з будівельних майданчиків, вилужнювання сміттєзвалищ у ґрунт і ґрунтові води, а також прямі викиди наноматеріалів у ґрунт і ґрунтові води.

Серед речовин, які потрапляють до атмосфери, містяться ненавмисно одержані наночастинки або ультрадрібні частинки. Різні джерела вносять 28% і 21% від загального обсягу викидів частинок розміром менше 10 μm та 0,1 μm відповідно і включають промислові процеси — 13% і 5%, виробництво електроенергії —

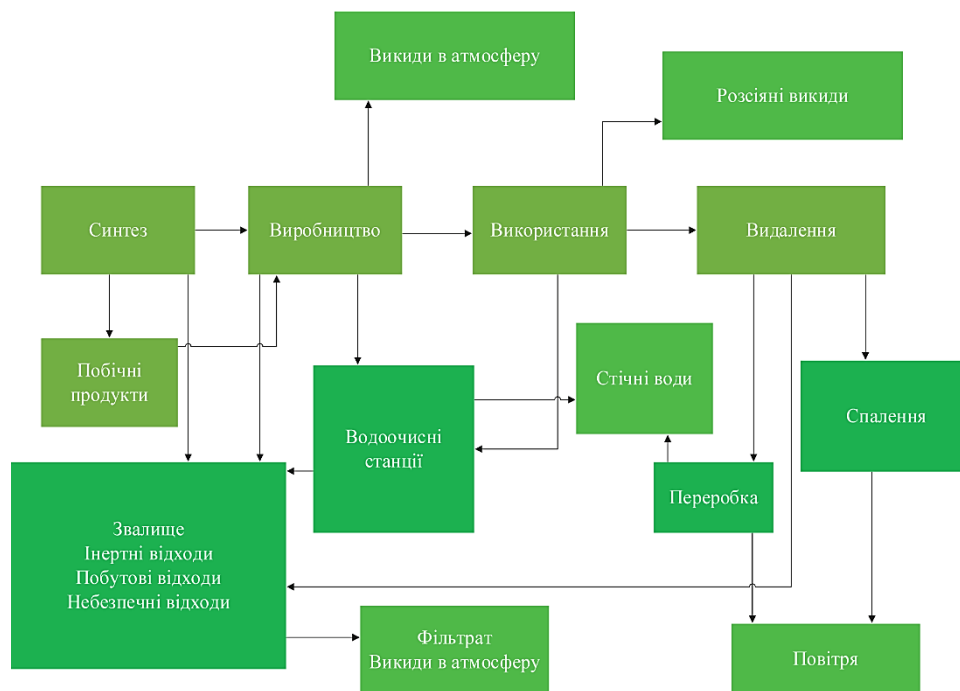


Рис. 3. Схема шляхів викидів наноматеріалів.⁵

6% і 4% і промислове спалювання — 9% і 12% [10].

Що стосується промислових викидів ультрадрібних частинок (менше 0,1 мкм) за типом виробництв, то ця частка для одержання тепла й електроенергії становить 17%, заліза та сталі — 17%, целюлози та паперу — 9%, нафтопереробки — 8%, продуктів харчування — 4%, металів і хемічних речовин — по 3%.

Іншими значними джерелами ультрадрібних частинок є різні будівельні роботи з використанням або руйнуванням цементних структур. Недавні тенденції включення вуглецевих нанотрубок і пластифікаторів (наприклад нанокремнезему, Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) до бетонних сумішей для поліпшення оброблюваності, структури пор, теплової поведінки, міцності на стиск є додатковими джерелами викидів ультрадрібних частинок. Тобто, окрім викидів ультрадрібних частинок через руйнування звичайного бетону, наномодифікований бетон також може виділяти в повітря частинки під час будівництва, транспортування, зберігання чи то знесення.

Полігони з відходами можуть являти собою ще одне потенційне джерело викидів у ґрунт і воду шляхом вилужнювання. Ключовим джерелом наноматеріалів у звалищах є видалення наноп-

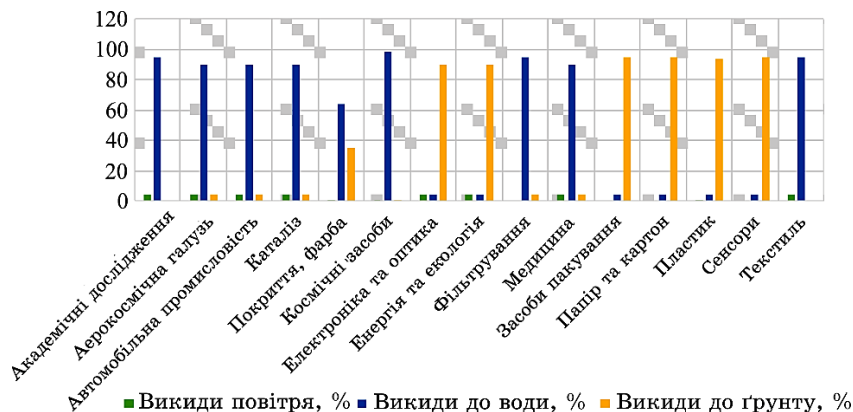


Рис. 4. Оцінка частки викидів наноматеріалів до повітря, води та ґрунту.⁶

родуктів споживачами в кінці їхнього життєвого циклу, їх подальше об’єднання з побутовими відходами та надходження цього потоку відходів до полігонів. Більше 50% вироблених наноматеріалів у кінцевому підсумку знаходяться на звалищах.

На рисунку 4 виконано оцінку викидів наноматеріалів до повітря, води та ґрунту. Наведені дані є загальними для всіх наноматеріалів у конкретних застосуваннях, оскільки практично відсутня інформація стосовно конкретизації видів наноматеріалів. Баланс наноматеріалів, які не виділяються під час виготовлення або використання, не враховувався (вважається відкинутим).

3.2. Поведінка та вплив наноматеріалів у воді

Саме у воді багато речовин здійснюють найзначніший вплив на навколишнє середовище. Наноматеріали, дисперговані у воді, поведуть себе відповідно до механізмів, що вивчаються колоїдною наукою. Колоїдні суспензії наноматеріалів є нестійкими, наприклад, при зіткненні частинки можуть наближатися одна до одної достатньо близько так, що Ван дер Ваальсові сили починають домінувати над електростатичними силами, які сприяють відштовхуванню.

Наноматеріали можуть агломеруватися та потім осідати через сили тяжіння; при цьому можна врахувати, що суспензії диспергованих наноматеріалів можуть бути стійкими лише у вузьких діапазонах чітко визначених умов навколишнього середовища.

Хоча багато наноматеріалів не є водорозчинними, вони, тим не менш, можуть розсіюватись у воді. Наприклад, незважаючи на гідрофобність фуллеренів C₆₀, було виявлено, що вони утворюють

негативно заряджені колоїди, які диспергують у воді, причому розмір агрегату залежить від рН води. У морській воді з високим значенням рН та йонною силою електричні подвійні шари колоїдних частинок набагато менші, ніж у прісній воді, що забезпечує ближчий контакт між ними, — це зазвичай приводить до збільшення агрегації.

Наноматеріали можуть піддаватися ряду процесів у воді, включаючи поділ на завислі частинки й осад, трансформацію через абіотичну та біологічну деградацію. Кінцева концентрація в навколишньому середовищі буде залежати від стабільності та швидкості деградації наноматеріалів і їх проміжних продуктів. Стабільність наноматеріалів у водному середовищі залежить від їхньої хемічної структури, а також від інших властивостей частинок (наприклад розміру та поверхневого покриття), а також від умов навколишнього середовища. Характеристика та прогнозування перетворень можуть бути надзвичайно складними, причому тип перетворень залежить від умов розчину (рН, окиснювально-відновного стану, вмісту органічної речовини, температури), навіть невеликі зміни приводять до різного поведіння. Окрім цього, багато динамічних перетворень майже не є зворотніми; тому те, з якої сировини були одержані наноматеріали, вплине на їхні властивості та поведіння у навколишньому середовищі. Отже, прогнозування поведінки наноматеріалів у водному середовищі вимагає інформації про властивості навколишнього середовища й умови формування наноматеріалів у відповідних часових масштабах.

Спорідненість наночастинок для різних поверхонь має значення для розуміння гетероагрегації на поверхні води, автоагрегації між наночастинками (наприклад агрегації між частинками одного й того самого виду) та спорідненості наночастинок до біотичних поверхонь, що, у свою чергу, може впливати на біодоступність і поглинання. Проте наночастинки можуть застосовуватися для безпосереднього очищення забруднених підземних вод, наприклад, із використанням нуль-валентних наночастинок заліза $nZVI$ або $mZVI$ [11, 12]. Застосування включає їх введення до проникних реактивних бар'єрів для оброблення струменів ґрунтових вод, а також рециркуляцію в зонах забруднених джерел. Крім того, водну суспензію $nZVI$ можна безпосередньо вводити до підземної поверхні. Однак $nZVI$ мають деякі основні обмеження, такі як недостатня реактивність для забезпечення ефективного відновлення, а також стійкість до агрегації, короткочасна та довготривала рухливість у системах водоносних горизонтів і довговічність у підземних умовах.

Слід зазначити, що вже є низка конкретних застосувань наноматеріалів в області очищення води, які можуть включати ве-

дення наноматеріалів у питну воду, в тому числі використання нанофільтрів, наноматеріалів як абсорбентів, фотокаталізаторів діоксиду титану.

3.3. Поводження наноматеріалів у ґрунті

Хоча дані свідчать про те, що викиди наноматеріалів, швидше за все, опиняться в осіданнях і ґрунті, дуже мало відомо, як наноматеріали поведуться саме в ґрунтах і осіданнях. Складові частини осідань і ґрунту зазвичай мають великі питомі площі поверхні (300–500 м²/г) і високий електрохімічний поверхневий заряд, який, ймовірно, змушує їх взаємодіяти із зарядженими частинками, такими як наноматеріали. Як і у випадку з водою, екологічні чинники, такі як рН та йонна сила, разом з фізикохімічними властивостями наноматеріалів визначатимуть, чи можуть бути вони виведеними з ґрунтів.

Виконана аналіза дає змогу говорити про істотний брак даних стосовно оксидів металів і вуглецевих нанотрубок при вивченні їхньої поведінки у ґрунтах і осадженнях. Значна частина цих досліджень не може бути порівняна через використання наночастинок з різною функціональністю та різними експериментальними підходами. Проблема нестачі аналітичних інструментів для виявлення кількісної оцінки наноматеріалів у ґрунтових матрицях є ключовою.

3.4. Поведінка наноматеріалів у повітрі

Наночастинки, які присутні в повітрі, мають складну будову завдяки приєднаним хімічним фрагментам на поверхні, які, у свою чергу, змінюють реакційну здатність наночастинок. Двооксид титану, вуглець, кобальт, нікель і полістирол є прикладами наночастинок, які відповідають за респіраторну токсичність. Також токсичність наноматеріалів залежить від їхньої здатності генерувати вільні радикальні ушкодження біологічних молекул.

Є також основні проблеми, які ще потребують перевірки в поточних гіпотезах щодо поведінки, транспорту та долі повітряних частинок наномасштабних речовин. До них належать методи точної вибірки або відстеження наноматеріалів у повітряному відсіку, встановлення впливу різних морфологічних частинок — наночастинок та їх агломератів.

3.5. Токсикологічні властивості наноматеріалів

Останнім часом все більшого розповсюдження набувають методи

зміни властивостей різних продуктів через застосування наноматеріалів. Це уможливило одержувати матеріали з новими технологічними та споживчими характеристиками. Поряд з цим, залишається невизначеною міра токсикологічних властивостей цих продуктів.

З токсикологічної точки зору наноматеріали з поганою розчинністю в біологічних рідинах мають особливе значення, тому що вони зберігають свою наноструктуру після контакту з організмом людини. Наноматеріали, які введені в нерозчинну матрицю, мають незначну важливість, але можуть мати значний токсикологічний вплив, як тільки вони будуть «звільнені», наприклад за допомогою механічних сил.

Є ряд експериментальних досліджень щодо (еко)токсичності наноматеріалів, які показують різні результати та різні ефекти. Прикладом може слугувати зменшення довжини та маси тіла риби в результаті впливу агрегатів фуллеренів. Відомо, що срібні та мідні наночастинки є дуже (еко)токсичними. Є свідчення про те, що це, в першу чергу, пов'язане з вивільненням йонів, а не з самими частинками. Є також багато досліджень діоксиду титану й оксиду цинку, що показують різні результати, залежно від вивчених форм наночастинок.

У цілому є безліч невизначеностей, пов'язаних з моделюванням умов навколишнього середовища в експериментах (зазвичай набагато більш висока концентрація та більш короткочасний вплив, ніж у реальних умовах навколишнього середовища, перешкоди через розчинники, сильна залежність від форм наночастинок, поверхневе оброблення та ін.). Є також відкриті питання щодо біоаккумуляції та довгострокового впливу.

Встановлено, що постійний вплив ВНТ може привести до підвищеного накопичення наноматеріалів, що в кінцевому підсумку призведе до небажаних наслідків для здоров'я людини. Зокрема, у разі респіраторного впливу наноматеріалів особливу увагу слід приділяти серцево-судинній системі. Ряд досліджень *in vivo* показав, що деякі наноматеріали можуть проникати до організму та досягати певних органів і тканин.

3.6. Шляхи дезактивації наночастинок

Звичайні способи зберігання можуть бути непридатними для нановідходів. Економічно виправданим способом дезактивації є відокремлення наночастинок, що складаються зі шляхетних металів. Це сприятиме впровадженню нових технологій, спрямованих на відокремлення наноматеріалів. З метою уникнення шкідливих викидів важких металів до навколишнього середовища були запропоновані спеціальні правила переробки, які досягаються за-

вдяки механічному відновленню деталей, виготовлених з елементів, таких як цинк і залізо. Також рекомендується застосовувати подібні протоколи до композитних нановідходів.

Переробка нанопродуктів вимагає сегрегації використаних нанопродуктів, розклад їх компонентів, а також можливе повторне використання та відновлення, що може бути досягнуто за допомогою хемічних або фізичних метод.

Загальновідомо, що деякі види рослин є гіперакумуляторами важких металів. Біоаккумуляція важких металів, радіонуклідів та інших ксенобіотиків рослинами та мікроорганізмами (наприклад біодеградація) є зручним способом відновлення забруднених ґрунтів, води та повітря. Біоутилізація наночастинок мікроорганізмами та рослинами може бути прекрасним шляхом очищення навколишнього середовища, захисту живих організмів і дезактивації нановідходів.

4. ВИСНОВКИ

Нанотехнології та наноматеріали кинули виклик екосистемі і, як наслідок, майбутньому людства. З одного боку, використання наноматеріалів і продуктів, що містять наноматеріали, знаходять все більше розповсюдження у сферах життєдіяльності людини, а з іншого — викликають додаткові ризики та збільшують вплив на навколишнє середовище.

Наноматеріали оточують нас і роблять непомітний для ока, але помітний для навколишнього середовища і здоров'я людини вплив. Одержані комплексні результати уможливають з'ясувати рівень поведження з наноматеріалами та стануть у нагоді при проведенні подальших досліджень з визначення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище та здоров'я людини.

Одним із найбільш ефективних і, водночас, природних способів захисту живих організмів, очищення навколишнього середовища та дезактивації нановідходів є біоутилізація наночастинок мікроорганізмами та рослинами за рахунок їхньої високої акумулювальної здатності.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. H. Rauscher, G. Roebben, A. Boix Sanfeliu et al., *Towards a Review of the EC Recommendation for a Definition of the Term 'Nanomaterial: JRC Science for Policy Report EUR 27240 EN, European Commission* (Luxembourg: Institute for Health and Consumer Protection—Joint Research Centre: 2015), Part 3; doi: 10.2788/770401.
2. H. Rauscher, K. Rasmussen, and B. Sokull-Klüttgen, *Chemie Ingenieur Technik*, **89**: 224 (2017); doi: 10.1002/cite.201600076.

3. World Health Organization. *Guidelines on Protecting Workers from Potential Risks of Manufactured Nanomaterials* (Geneva: World Health Organization: 2017).
4. R. Landsiedel, L. Ma-Hock, K. Wiench et al., *Journal of Nanoparticle Research*, **19**, No. 5: 171 (2017); doi: 10.1007/s11051-017-3850-6.
5. D. M. Mitrano and B. Nowack, *Nanotechnology*, **28**, No. 7: 072001 (2017); doi: 10.1088/1361-6528/28/7/072001.
6. K. Rasmussen, M. Gonzalez, P. Kearns et al., *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **74**: 147 (2016); doi: 10.1016/j.yrtph.2015.11.004.
7. M. Miseljic and S. I. Olsen, *Journal of Nanoparticle Research*, **16**: 2427 (2014); doi: 10.1007/s11051-014-2427-x.
8. M. Chen, S. Zhou, Y. Zhu et al., *Chemosphere*, **206**: 255 (2018); doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.020.
9. B. Peng, J. Tang, J. Luo et al., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **96**: 91 (2018). doi: 10.1002/cjce.23042.
10. L. Kieush, *The Environment and Nanomaterials* (Dnipro: LIRA: 2018), p. 112.
11. I. Corsia, M. Winther-Nielsen, R. Sethic et al., *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **154**: 237 (2018); doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.02.037.
12. S. Li, W. Wang, F. Liang et al., *Journal of Hazardous Materials. Part A*, **322**: 163 (2017); doi:10.1016/j.jhazmat.2016.01.032.

¹National Metallurgical Academy of Ukraine,
4, Gagarin Ave.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine

²National Technical University 'Dnipro Polytechnic',
19, D. Yavornytskoho Ave.,
UA-49005 Dnipro, Ukraine

¹ **TABLE 1.** The main sources of nanomaterials in the environment.

² **Fig. 1.** Scheme of the impact of nanomaterials on the environment.

³ **Fig. 2.** Sectors of the oil and gas industry, in which nanomaterials or nanoproductions are used.

⁴ **TABLE 4.** Behaviour of nanomaterials in different environments.

⁵ **Fig. 3.** Scheme of nanomaterial emission pathways.

⁶ **Fig 4.** Estimation of the share of nanomaterial emissions to air, water and soil.