

# **Zagrożenia środowiskowe i zawodowe związane ze stosowaniem nanodomieszek do produkcji kompozytów cementowych**

ENVIRONMENTAL AND PROFESSIONAL HAZARDS ASSOCIATED WITH THE USE OF NANOSIZED ADMIXTURES FOR THE PRODUCTION OF CEMENT-BASED COMPOSITES

## **Streszczenie**

Intensywny rozwój nanotechnologii, przejawiający się ogromną ilością dostępnych nanoproductów, pozwala na produkcję nowoczesnych kompozytów w wielu dziedzinach nauk. Jedną z tych dziedzin, która w ostatnich latach czerpie korzyści z rozwoju nanotechnologii jest budownictwo, w tym technologia kompozytów cementowych (np. zapraw cementowych i betonów). Skala produkcji i szeroki wachlarz zastosowań nanomateriałów sprawiły, iż obecność tych struktur w środowisku stała się nieuchronna, efektem czego może być uwalnianie nanomateriałów do środowiska. W przypadku kompozytów cementowych jest to o tyle istotne, że elementy budowli są stale poddane oddziaływaniu środowiska. Warunki te skutkować mogą uwalnianiem się nanomateriałów do wód, gleby i powietrza, przez co stanowią zagrożenie dla człowieka i środowiska. Zainteresowanie emisją nanomateriałów do środowiska zyskało w ostatnich latach większe zainteresowanie, lecz ze względu na nową tematykę, zjawisko uwalniania się nanomateriałów z budowlanych kompozytów cementowych i ich wpływ na środowisko nie został jeszcze w pełni rozpoznany.

Referat przedstawia syntezę wiadomości z dotychczas przeprowadzonych badań związanych z uwalnianiem się nanodomieszek z kompozytów cementowych i ich potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe.

## **Abstract**

The intensive development of nanotechnology, manifested by the huge amount of available nanoproducts, allows the production of modern composites in many fields of science. One of these areas, that has benefited in recent years from the development of nanotechnology, is construction sector, including the technology of cementitious composites (e.g. cement mortars and concrete). The production scale and a wide range of applications of nanomaterials have made the presence of these structures in the environment unavoidable, where the effect can be the release to the natural environment. In the case of cementitious composites, it is important because the building elements are constantly subjected to the influence of the environment. These conditions may result in the release of nanomaterials into waters, soils and air, which may pose a threat to humans and the environment. The interest in the emission of nanomaterials to the environment has gained more interest in recent years, but due to the novelty of this field of science, the phenomenon of release of nanomaterials from construction cement composites and their impact on the environment has not yet been fully recognized.

The paper gathers the information from the research carried out so far that is related to the release of nanoadditives from cement-based composites and their potential environmental and professional risks.

## 1. Wprowadzenie

W związku z koniecznością realizacji założeń idei zrównoważonego rozwoju w budownictwie, poszukiwane są metody umożliwiające zmniejszenie zużycia cementu do produkcji kompozytów cementowych (przemysł cementowy odpowiedzialny jest za 5% całkowitej emisji ditlenku węgla do atmosfery) [1]. W ostatnich dwóch dekadach coraz większe zainteresowanie pokłada się w nanotechnologii, będącej niewątpliwie trendem badawczym XXI wieku. Nanotechnologia jest prężnie rozwijającą się dziedziną nauki, zajmującą się tworzeniem i badaniem struktur o wielkości rzędu nanometra. Definiują się jako technologię zajmującą się projektowaniem, charakteryzowaniem, produkcją i zastosowaniem struktur, urządzeń i układów do kontroli kształtu i rozmiaru w skali nanometrycznej ( $10^{-9}$  m) [2]. Cechą, która tak bardzo zachwyliła świat nauki są unikalne właściwości nanomateriałów, które posiadają właściwości nieporównywalne ze swoimi odpowiednikami w skali „makro”.

Pomimo relatywnie krótkiego okresu rozwoju, nanotechnologia pozwoliła na przełom w wielu dziedzinach nauk, wliczając w to medycynę, biotechnologię, elektronikę i inżynierię materiałową. Potrzeba wprowadzania zdobyczy nowoczesnej technologii nie omija także budownictwa [2–3]. Nanomateriały, które ze względu na swoje właściwości związane z ich nanometrycznym rozmiarem pozwalają na modyfikację właściwości kompozytów cementowych w sposób niemożliwy do osiągnięcia za pomocą konwencjonalnych domieszek i dodatków. Wprowadzenie nawet niewielkiej ilości nanomateriałów przyczynić się może do zmniejszenia ilości stosowanego cementu w kompozycie, nie pogarszając (bądź nawet poprawiając) jego właściwości [2]. Od początku bieżącego stulecia nanotechnologia staje się dziedziną technologii, która istotnie wpływa na trendy w rozwoju nauki i społeczeństwa [4]. Nie omija to także technologii kompozytów cementowych, gdzie jedną z tendencji kształtujących przyszłość betonu wydaje się być nanotechnologia [5–6]. Ze względu na swoją specyfikę oraz adaptacyjność, rozwój nanotechnologii w budownictwie jest spowolniony w porównaniu z pozostałymi dziedzinami nauki, a ze względu na rozmiar budowanych konstrukcji, wprowadzanie nanomateriałów w skali przemysłowej spotyka się z pewnymi ograniczeniami. Niemniej dostępne są już na rynku produkty komercyjne skutecznie stosowane w obiektach budowlanych.

Wśród nanomateriałów stosowanych w skali przemysłowej wyróżnić możemy ditlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), nanokrzemionkę ( $\text{SiO}_2$ ) oraz nanorurki węglowe (CNT) [7]. Ponadto, w skali laboratoryjnej bądź skali technicznej, stosowane są także inne nanomateriały jak: tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tlenki żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) i materiały węglowe: tlenek grafenu (GO) bądź sadza techniczna (ang. carbon black) [2-3]. Ponadto, w ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem cieszy się zastosowanie nanomateriałów o rozbudowanej strukturze np. typu rdzeń-otoczka, które mogą spełniać kilka funkcji jednocześnie oraz zwiększyć stabilność i stopień dyspersji nanomateriału w zawiesinie wodnej [8, 9]. Dodatkową zaletą zastosowania tego typu struktur jest zmniejszenie ilości dozowanego nanomateriału, co pozwala na uniknięcie problemów ze zmianą konsystencji kompozytu cementowego. W literaturze opisano tego typu kompozyty, w tym kompozyty krzemionkowo-tytanowe [9] i magnetytowo-krzemionkowe [10].

Raport RILEM Technical Committee 197-NCM, „Nanotechnology in Construction Materials” z roku 2004 [11], jest pierwszym dokumentem, który przedstawiał potencjał nanotechnologii w aspekcie rozwoju technologii materiałów budowlanych. Natomiast w Polsce pierwsze publikacje poświęcone nanotechnologii znajdują się w pracach [6, 12–13].

W zależności od rodzaju zastosowanego nanomateriału, jego wpływ na właściwości kompozytu cementowego jest zróżnicowany. Wprowadzenie nanocząstek do kompozytu cementowego wpływa na jego cechy materiałowe ze względu na zdolność nanomateriałów do „nanowypełniania”, umożliwiające zwiększenie upakowania przestrzennego cząstek, a w konsekwencji zagęszczenia produktów hydratacji i strefy kontaktowej kruszywo-zaczyn. Ponadto, nanostruktury przejawiają działanie nukleacyjne, pełniąc rolę zarodków krystalizacji wodorotlenku wapniowego [14]. Natomiast  $\text{TiO}_2$  stosowany jest jako domieszka do cementów [15] oraz gipsów [16], umożliwiającą nadanie tym materiałom właściwości samoczyszczących oraz bakteriobójczych. Stosowane są także inne struktury, jak tlenek miedzi ( $\text{CuO}$ ) bądź tlenek cynku ( $\text{ZnO}$ ), nadające kompozytom właściwości bakteriobójcze.

Ze względu na swój sukces i niespotykane dotąd rezultaty badań, nanotechnologia rozwija się bardzo dynamicznie, a wpływ nanomateriałów na ekologię wydaje się być niekiedy pomijany i mieć znaczenie drugorzędne [17]. Niestety, występowanie nanocząstek w środowisku i ich emisja do atmosfery, wód i gleby pociąga za sobą zagrożenie dla organizmów żywych, związane z ekspozycją na szkodliwe działanie nanostruktur [18]. Skala produkcji oraz szeroki wachlarz zastosowań nanomateriałów sprawiły, iż obecność tych struktur w środowisku stała się nieuchronna.

Celem niniejszego referatu jest synteza wiadomości z dotychczas przeprowadzonych badań związanych z uwalnianiem się nanodomieszek z kompozytów cementowych i ich potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe.

## 2. Toksyczność nanomateriałów i ich potencjalny wpływ na zdrowie

Dyskusja na temat potencjalnego uwalniania się nanomateriałów z kompozytów cementowych, jak i zagrożeń środowiskowych i zawodowych, związanych z ich stosowaniem, wymaga dokładnego zdefiniowania, czym jest nanomateriał. To zagadnienie samo w sobie budzi już pewne kontrowersje [19].

Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (International Organization for Standardization – ISO) opracowała specyfikacje techniczne (ISO/TS 80004-2:2015; ISO/TR11360:2010) [20–21], w których zdefiniowane są odpowiednie pojęcia. Według [20–21] nanoobiekty, to oddzielne części materiału o jednym, dwóch lub trzech wymiarach zewnętrznych w nanoskali, czyli mające co najmniej jeden wymiar rzędu 100 nm lub mniejszy. Nanoobiekty o trzech zewnętrznych wymiarach w nanoskali są określane jako nanocząstki, o dwóch podobnych zewnętrznych wymiarach w nanoskali – jako nanowłókna (należą tu m. in. nanorurki, nanopręty, nanodruły), natomiast z jednym zewnętrznym wymiarem w skali nano i znacznie większymi dwoma pozostałymi – jako nanopłytki. Nanomateriały są definiowane jako mające strukturę wewnętrzną lub powierzchnią w nanoskali (np. charakteryzujące się porami o wymiarach nano) i wykazujące specyficzne właściwości, odmienne niż te same materiały w skali mikro [20–21]. Natomiast według zalecenia Komisji Europejskiej 2011/696/UE dotyczącego definicji nanomateriału: „*Nanomateriał oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał, zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1–100 nm. W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu*

wielkości cząstek wynoszącej 50%, można przyjąć wartość z zakresu 1–50%". Jako wyjątek od tej definicji „za nanomateriały należy uznać fulereny, płatki grafenowe oraz jednościenne nanorurki węglowe o co najmniej jednym wymiarze poniżej 1 nm”.

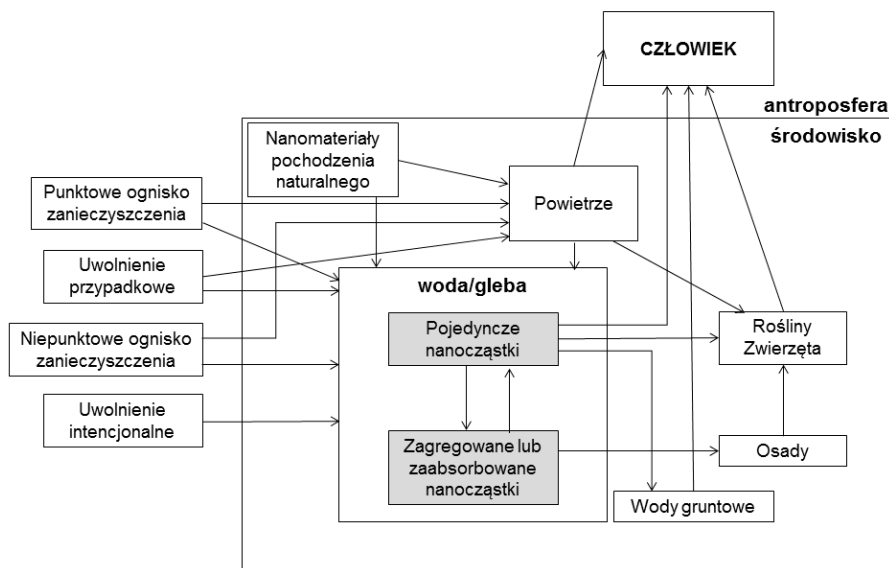
Definicja zaproponowana przez Komisję Europejską budzi pewne zastrzeżenia, ponieważ cząstki o większych wymiarach również mogą posiadać właściwości, które są znamienne dla nanocząstek. Ponadto, kontrowersje budzi także wartość progowa w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek mniejszym niż 100 nm. Komitet Naukowy ds. Pojawiających się i Nowo Rozpoznanych Zagrożeń dla Zdrowia (SCENIHR) w opinii „Podstawy naukowe dla definicji terminu: nanomateriał” wskazuje na wartość progową ponad 0,15% zawartości w materiale cząstek o wymiarach od 1 nm do 100 nm, nie zaś – jak Komisja Europejska w zaleceniu 2011/696/UE – co najmniej 50% bądź, w wyrażonych w definicji nanomateriału przypadkach, od 1% do 50% cząstek o takiej wielkości. Według SCENIHR wyznaczenie niższego progu liczbowego rozkładu wielkości cząstek służy znaczącemu polepszeniu bezpieczeństwa stosowania nanotechnologii dla zdrowia ludzi i zwierząt oraz środowiska [19].

W chwili obecnej dostępnych jest szereg danych świadczących o szkodliwym oddziaływaniu nanomateriałów na organizmy żywe. Toksyczne oddziaływanie nanocząstek stwierdzono w stosunku do różnych grup organizmów: pierwotniaków, bakterii, grzybów, skorupiaków, roślin i ssaków [22–23]. Efekty wpływu nanomateriałów na organizmy są wielorakie: poczynając od zmian na poziomie DNA, poprzez organelle komórkowe, następnie pojedyncze komórki i organy, kończąc na dysfunkcji lub śmierci całego organizmu [17]. Zauważono, że cząstki metaliczne (m. in. Ag, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) posiadają zdolność penetracji organizmów, a i ich mobilność po przedostaniu się do wnętrza organizmu, umożliwia translokację nanomateriałów do poszczególnych organów wewnętrznych, powodując np. zapalenie płuc (TiO<sub>2</sub>) lub odkładanie się w organach (np. mózg, wątroba) [22–23]. Zawartość nanomateriałów w glebie może mieć znaczny wpływ na rośliny, które narażone są na transport nanomateriałów do ich wnętrza głównie przez aparaty szparkowe liści oraz system korzeniowy. Dodatkowo nanocząstki mogą przenikać do roślin w miejscach fizycznego uszkodzenia jednego z organów (korzeń, łodyga, liść) [17].

Sposób toksycznego oddziaływania nanomateriałów nie został dotychczas jednoznacznie określony. Obecnie w literaturze funkcjonują głównie dwie hipotezy tłumaczące toksyczną działalność nanostruktur. Pierwsza z nich zakłada, że za toksyczną działalność nanomateriałów odpowiadają jony metali, uwalniane z nanocząsteczek. Druga hipoteza, tłumaczy szkodliwe oddziaływanie nanomateriałów, uznając za jej przyczynę produkcję reaktywnych form tlenu (ROS). Wolne rodniki mogą uszkadzać każdy składnik komórki oraz inicjować produkcję większej ilości ROS [17, 22–23].

Bakterie są jedną z najczęściej wykorzystywanych grup organizmów w badaniach ekotoksykologicznych nanomateriałów (np. *Escherichia coli*) [17]. Umożliwiają one sprawną i skuteczną analizę toksyczności danego nanomateriału. Wpływ nanostruktur na bakterie może mieć zróżnicowany charakter. Badania pokazały, że wystawienie komórek *E. coli* lub *Salmonella Typhimurium* na działanie ZnO oraz TiO<sub>2</sub> może prowadzić do deformacji błon cytoplazmatycznych oraz wystąpienia stresu osmotycznego. Poza drobnoustrojami, w doświadczeniach wykorzystuje się np. małe skorupiaki. Badania nt. wpływu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na rozwielitkach wykazały, że wraz ze zwiększającym się stężeniem tych cząstek zmniejsza się ilość przyswajanej energii przez te organizmy [17]. Ze względu na swój rozmiar nanomateriały mogą być uwalniane z kompozytów i transportowane na wiele sposobów, przez co oszacowanie narażenia środowiska jak i człowieka jest skomplikowane i wymaga uwzględnienia wielu czynników środowiskowych i ludzkich (rys. 1).

Niewątpliwym jest zatem toksyczny wpływ nanomateriałów na makro- i mikroorganizmy, przy czym zależny jest od wielu czynników np. koncentracji danych nanostruktur, ich morfologii, rozmiaru oraz stopnia dyspersji [25].

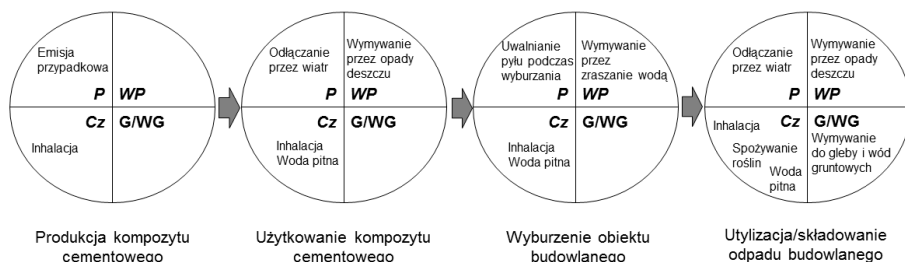


Rys. 1. Kierunki uwalniania nanomateriałów z antroposfery do środowiska – reakcje w środowisku i narażenie ludzi; na podstawie [24]

### 3. Sposoby uwalniania się nanomateriałów z kompozytów cementowych

Zastosowanie nanomateriałów w kompozytach cementowych oceniane jest jako bardzo efektywne ze względu na spoiwo, którym jest cement umożliwiające stabilne wbudowanie nanomateriału w matrycę cementową. Jakkolwiek ze względu na rozmiar elementów budowlanych (np. wykonanych z betonu) modyfikacja ich nanomateriałami (najczęściej do 5% względem masy cementu [2]) wiąże się z ogromną ilością zgromadzonego nanomateriału w kompozycie. Zatem potencjalne uwalnianie się nanomateriału może być bardzo znaczące [18].

W cyklu życia kompozytu cementowego (np. betonu) wyróżnić możemy cztery główne etapy [26]: (I) produkcja kompozytu cementowego, (II) wbudowanie i użytkowanie, (III) wyburzenie obiektu budowlanego oraz (IV) składowanie lub utylizacja gruzu budowlanego. Cykl życia budowlanego kompozytu cementowego w obiekcie budowlanym oraz potencjalne możliwości uwalniania się nanomateriałów w przypadku ich zastosowania, przedstawiony jest na rysunku 2. Wyróżnić można cztery potencjalne (główne) drogi wprowadzenia nanomateriałów do organizmu człowieka [27]: poprzez drogę oddechową, pokarmową, pozajelitową oraz poprzez skórę, niemniej jednak najwięcej nanocząstek wprowadzanych jest do organizmu drogą oddechową.



Rys. 2. Główne ścieżki uwalniania nanomateriałów do środowiska i człowieka w przewidywanym cyklu życia kompozytu cementowego (P – powietrze, WP – wody powierzchniowe, Cz – człowiek, G/WG – gleba i wody gruntowe); na podstawie [26]

### 3.1. Uwalnianie nanomateriałów na etapie produkcji

Jest wysoce prawdopodobnym, że etap produkcyjny może być głównym źródłem uwalniania się nanomateriałów do środowiska w cyklu życia kompozytu cementowego. Występuje tutaj duże prawdopodobieństwo uwalniania się nanocząstek, które nie są odpowiednio wprowadzane do kompozytu cementowego. Podczas procesu produkcji obejmującego transportowanie, pakowanie, składowanie, ważenie, rozpraszanie nanomateriału za pomocą ultradźwięków, mieszanie składników, może wystąpić niezamierzone uwalnianie nanomateriałów do atmosfery, a w konsekwencji inhalacja przez pracowników. Ponadto, mycie urządzeń, kontenerów czy też betonomieszarek zawierających wcześniej nanomateriał może przyczynić się do uwalniania cząstek. W przypadku zamkniętych zakładów produkcyjnych kontrola powietrza w pomieszczeniach, system wentylacyjny, odpyłacze i środki ochrony indywidualnej takie jak maski, kombinezony i rękawice są zalecane [26].

### 3.2. Uwalnianie nanomateriału w trakcie procesu użytkowania kompozytu cementowego

Uwalnianie nanomateriałów w trakcie procesu użytkowania wydaje się być jak najmniej poznanym etapem w cyklu życia kompozytów cementowych, ze względu na dużą rozległość zastosowań i zróżnicowane źródła ekspozycji. Warto mieć na uwadze, że proces ten może odbywać się już w początkowym okresie wbudowania i dojrzewania, kiedy struktura kompozytu nie jest jeszcze zwarta i zachodzi uwalnianie związków chemicznych i składników kompozytu do otoczenia poprzez kontakt z gruntem bądź opady deszczu. Ponadto, po wbudowaniu kompozytu cementowego, osoby przebywające w tych obiektach poddane są ekspozycji, przez co sposób wchłaniania nie ogranicza się tylko do inhalacji, ale także możliwy jest poprzez skórę bądź drogę pokarmową. Użytkowanie elementu wiążące się z mechaniczną degradacją kompozytu (odłupywanie, ścieranie), różnego rodzaju katastrofy (pożary, trzęsienia ziemi) bądź naturalne cykle deterioracji kompozytu cementowego takie jak: cykle zamrażania i rozmrażania bądź wpływ środowiska agresywnego, przyczyniają się do osłabienia struktury kompozytu, zwiększając potencjał uwalniania się nanocząstek do otoczenia. W transporcie uwolnionego nanomateriału pomagają wiatr oraz opady deszczu, które mogą wywiewać bądź wymywać nanomateriał. Zjawisko to nie jest tylko niebezpieczne w obiektach mieszkalnych, ale także w przypadku obiektów inżynierskich np. mostach i nabrzeżach, gdzie kompozyt cementowych ma kontakt bezpośrednio ze środowiskiem zewnętrznym i może być wymywany przez np.

wodę morską. Nanocząsteczki  $\text{TiO}_2$ , stosowane jako pigmenty wybielające w farbach przeznaczonych do malowania fasad budynków, znaleziono w kanalizacji deszczowej po opadach deszczu [28]. Uwolnione nanomateriały mogą się odkładać na wierzchniej warstwie gleby i być dostarczane do roślin, bezkręgowców glebowych i drobnoustrojów glebowych. Ponadto, uwolnione nanomateriały mogą być transportowane przez systemy kanalizacyjne, łącząc się z wodami powierzchniowymi, stwarzając bezpośrednie zagrożenie dla siedlisk wodnych również pogarszając jakość wody pitnej. Istnieje także prawdopodobieństwo przedostania się nanomateriału do wód podpowierzchniowych, czego efektem może być skażenie wód gruntowych [26].

### **3.3. Uwalnianie nanomateriału na etapie wyburzania obiektu budowlanego**

Częściowe lub całkowite wyburzenie obiektów budowlanych zawierających w swoim składzie nanomateriały również skutkować może w uwalnianiu nanomateriału bezpośrednio do człowieka bądź środowiska. Ze względu na sposób i zróżnicowane metody wyburzania obiektów budowlanych ocena emisji nanocząstek w trakcie tego etapu jest skomplikowana, a ochrona pracowników przed nanometrycznymi cząsteczkami trudna do zaplanowania. Ponadto, utrudnione jest ograniczenie uwalniania się pyłów do atmosfery. W dodatku zraszanie wyburzanych elementów, wodą celem zmniejszenia poziomu pylenia, także może wpłynąć niekorzystnie ze względu na rozpuszczanie się nanomateriałów i tworzenie zawiesin, mogących przedostawać się do wód i gleby. Zatem wydaje się, że jedną z metod mogącą ograniczyć zjawisko ewentualnego uwalniania się nanomateriałów jest wstępne wyeliminowanie elementów potencjalnie niebezpiecznych [26].

### **3.4. Uwalnianie nanomateriałów w trakcie składowania odpadu (gruzu) budowlanego**

Zasadniczo odpady budowlane, w tym rozbiórkowe są transportowane na wyznaczone wysypiska wyposażone w odpowiednie warstwy ochronne i system odprowadzania odcieków. Niemniej w przypadku gruzu budowlanego składowany jest on często na terenach otwartych, nieosłoniętych. Gruz budowlany wykazuje wysoką podatność na erozję spowodowaną przez wiatr lub deszcz, co może przyczynić się do odłączania i wymywania nanomateriałów z rozkruszonych elementów betonowych. W związku z tym część nanomateriałów może przedostawać się do atmosfery bądź być wypłukana i przedostawać się do gleby i warstwy podpowierzchniowej. Pomimo ograniczonej mobilności w glebie, w stosunku do powietrza i środowiska wodnego nanostruktury CNT i  $\text{TiO}_2$  mogą migrować na znaczne odległości przez porowate ośrodki (gleba i woda gruntowa), w obecności rozpuszczonej materii organicznej w wodzie w porach glebowych [26, 29–30].

Jak przedstawiono, ocena ryzyka związanego z uwalnianiem się nanomateriałów z kompozytów cementowych jest złożona i wieloetapowa. Do pełnej analizy szkodliwości nanocząstek niezbędne jest uwzględnienie ich losów i zachowania w trakcie transportu w wielu ośrodkach (powietrze, wody gruntowe, osady, wody powierzchniowe, gleba) a także ocena ich reaktywności i biodostępności i toksyczności. Zatem rezultaty badań, uzyskane w skali laboratoryjnej, nie są w pełni adekwatne i wymagają analizy w rzeczywistych warunkach uwalniania.



## 4. Toksyczność nanomateriałów stosowanych do produkcji kompozytów cementowych

Jak wspomniano we wprowadzeniu, ilość i rodzaj stosowanych domieszek i dodatków nanometrycznych do produkcji kompozytów cementowych w skali przemysłowej jest względnie ograniczona. Wśród nanomateriałów, które znalazły swoje zastosowanie w skali przemysłowej wyróżnić możemy nanorurki węglowe, nanokrzemionki i ditlenek tytanu.

Główne obawy dotyczące ryzyka zdrowotnego w przypadku zastosowania nanorurek węglowych wynikają z ich podobieństwa do włókien azbestowych. CNT cechują się wydłużonym kształtem i wysokim stosunkiem długości do średnicy, a najbardziej niebezpieczną drogą narażenia jest inhalacja. Badania wykazują, że nanorurki mogą powodować stany zapalne, na skutek stresu oksydacyjnego, prowadząc przede wszystkim do zmian w płucach (np. zwłóknienia). Wykazano, że po narażeniu inhalacyjnym nanorurki węglowe mogą pozostawać w płucach nawet przez wiele miesięcy [31]. Podobnie jak w przypadku azbestu, najbardziej toksycznymi są nanorurki węglowe o wysokiej sztywności i długości powyżej 5  $\mu\text{m}$ . Krótsze lub splecione CNT są uważane za mniej szkodliwe, ponieważ są łatwiej usuwane, zwykle przez mechanizmy ochronne płuc [31]. Jednakże niektóre badania wykazały, że krótsze włókna (poniżej 2  $\mu\text{m}$ ) mogą nadal mieć niekorzystne skutki dla zdrowia człowieka. Ponadto, dodatkowe czynniki, takie jak obecność metali ciężkich (pozostałości z procesu produkcyjnego) mogą zwiększyć toksyczność nanorurek, ale obecność takich zanieczyszczeń lub innych defektów może również powodować, że CNT są bardziej rozpuszczalne i mniej trwałe biologicznie, co potencjalnie zmniejsza ich ryzyko. Stopień, w jakim CNT są agregowane ma istotny wpływ na potencjalną toksyczność [7].

Istnieją także dowody sugerujące, że cząstki ditlenku tytanu mogą być toksyczne podczas wdychania [7]. Międzynarodowa Rada ds. Zarządzania Ryzykiem (International Risk Governance Council) stwierdza, że narażenie skóry na działanie  $\text{TiO}_2$  prawdopodobnie nie wpływa na zdrowie człowieka, lecz istnieje możliwość wpływu w przypadku penetracji przez uszkodzoną skórę. Zatem niebezpieczeństwo związane ze stosowaniem  $\text{TiO}_2$  tak samo jak w przypadku CNT głównie wiąże się z zagrożeniami dla zdrowia w wyniku przedostania się tych materiałów drogą inhalacji. Długotrwałe badania toksyczności sugerują, że wysokie dawki mogą powodować umiarkowane działanie zapalne [7]. Niemniej jednak, wiele wyników badań jest sprzecznych. Toksyczność  $\text{TiO}_2$  jest silnie zależna od stosowanej odmiany polimorficznej. Badania wykazały, że  $\text{TiO}_2$  w postaci anatazy (stosowany najczęściej jako fotokatalizator) jest bardziej toksyczny niż w postaci rutylu [32]. Ponadto, nie można wykluczyć także jego działania rakotwórczego [33]. Toksyczność  $\text{TiO}_2$  wzrasta wraz ze spadkiem rozmiaru cząstek. Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (NIOSH) w Stanach Zjednoczonych zaleca maksymalny poziom narażenia w miejscu pracy, który wynosi jedną ósmą poziomu narażenia dla „nie-nanometrycznego” ditlenku tytanu [7].

Nanokrzemionka ( $\text{SiO}_2$ ) stosowana jako domieszka do kompozytów cementowych ma zwykle formę amorficzną, przez co cechuje się o wiele niższą potencjalną toksycznością niż krystaliczna krzemionka. Amorficzna nanokrzemionka uzyskiwana syntetycznie jest rozpuszczalna w wodzie oraz nietoksyczna, a ryzyko toksyczności dla ludzi zbliżone jest do takiej, jaka ma amorficzny pył krzemionkowy. Jednakże, w zależności od stosowanej metody produkcji, amorficzna krzemionka może być zanieczyszczona krzemionką krystaliczną, co w zależności od stopnia krystaliczności ma wpływ na toksyczność całej próbki. Oddziaływanie krystalicznej nanokrzemionki na środowisko jest znane, a efektem inhalacji jest pylica krzemowa [32]. Zatem ze względu na możliwą różnicę w składzie

nanokrzemionki nie ma wystarczających dowodów, aby uznać wszystkie formy nanokrzemionki za „bezpieczne”, szczególnie ze względu na szeroką ofertę firm oferujących ten produkt [7, 34].

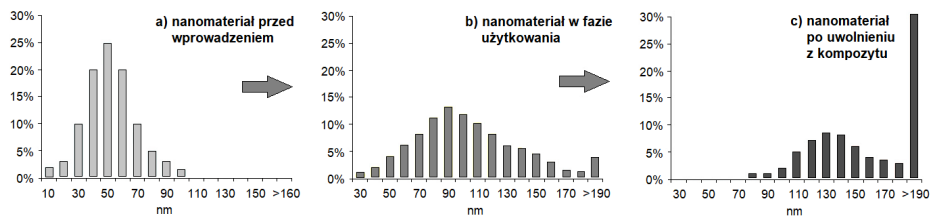
## **5. Problemy związane z oceną toksyczności nanomateriałów w kompozytach cementowych**

Toksyczność nanomateriałów potwierdzono laboratoryjnie, lecz jak omówiono w poprzednim rozdziale, problematyczne jest oszacowanie ryzyka związanego z uwalnianiem się nanomateriałów w warunkach rzeczywistych. Odzwierciedla to aktualna literatura naukowa [25,35], jak i najnowszy raport American Concrete Institute – ACI 241R-17 [36], w których potencjalna toksyczność nanomateriałów jest owszem zaznaczona, jednakże brakuje jakichkolwiek informacji szczegółowych, związanych z ich szkodliwością.

Oznaczenie potencjalnej toksyczności nanocząstek jest złożone i wiele czynników ma wpływ na ich końcową toksyczność. Wśród nich wyróżnić możemy: rozmiar, kształt, skład chemiczny, zdolność do agregacji, rozpuszczalność, pole powierzchni i ładunek powierzchniowy nanocząstek [27]. Zatem jednoznaczna ocena toksyczności danego nanomateriału jest wielce utrudniona. Boverhof i inni [37] zalecają, aby wszystkie badania związane z toksycznością nanomateriałów definiowały nanoobiekty na co najmniej dwanaście różnych sposobów, w tym: wielkość, kształt, ładunek powierzchniowy, czy cząstki są zagregowane lub zaglomerowane, szybkość ich rozpuszczania i rodzaj rozpuszczalnika, w którym są rozpuszczane. Zaobserwowano, że od 70 do 90% istniejących badań nie spełnia odpowiednich standardów w tym zakresie [7]. Sprawia to, że porównywanie badań jest trudne, a różnice w charakterystyce użytych cząstek mogą wyjaśniać interesujące wyniki wielu eksperymentach [7]. Najlepszym przykładem może być ocena toksyczności nanorurek węglowych. Wśród głównych zagrożeń nanomateriałów duże zainteresowanie skupia się na zastosowaniu nanorurek węglowych, które ze względu na swoją budowę mogą wykazywać działanie zbliżone do włókien azbestowych. Badania potwierdzają tego typu wnioski, niemniej jednak według [34] istnieje ponad 50 000 możliwych wariantów nanorurek węglowych, które mogą się różnić znacznie swoją toksycznością. Jak zauważa Świdwińska-Gajewska i inni [31], ze względu na zróżnicowaną budowę i rozmiar (jedno-, wielościenne), kształt (sztywne włókna, splątana nić), jak i właściwości nanorurek, a także olbrzymie możliwości modyfikacji, jak również obecność zanieczyszczeń katalizatorem metalowym, które mogą wpływać na toksyczność, ustalenie jednego normatywu dla tej grupy wydaje się nieosiągalne. Zatem sugeruje się, żeby każdy rodzaj nanorurek był traktowany niezależnie i wymaga osobnego szacowania jego toksyczności [32].

Kolejnym aspektem, który uniemożliwia ograniczanie się do wyników laboratoryjnych, jest zróżnicowany rozkład ziaren na różnych etapach produkcyjnych kompozytu cementowego. Nanocząstki przed wprowadzeniem posiadają bardzo często satysfakcjonujący stopień dyspersji, natomiast w trakcie wprowadzania nanocząstek do kompozytu zachodzi aglomeracja nanomateriału, przyczyniająca się do zmiany uziarnienia. Następnie w momencie uwalniania nanomateriału uwalnianie są aglomeraty bądź nanocząstki wraz z matrycą (rys. 3). Na etapie produkcji rozkład wielkości proszku będzie w dużej mierze w zakresie nanometrycznym (rys. 3a), podczas wprowadzania do nanoproduktu wielkość cząstek może ulec zmianie w wyniku reakcji aglomeracji lub funkcjonalizacji (rys. 3b). Natomiast po uwolnieniu z kompozytu większość nanomateriału zostanie

zaglomerowana, zagregowana lub przytwierdzona do cząstek, które nie znajdują się już w „nano-zakresie” (rys. 3c). Toksyczność nanomateriałów ściśle powiązana jest z rozmiarem nanostruktur, przy czym aglomeraty nanomateriału cechują się mniejszą toksycznością [25].

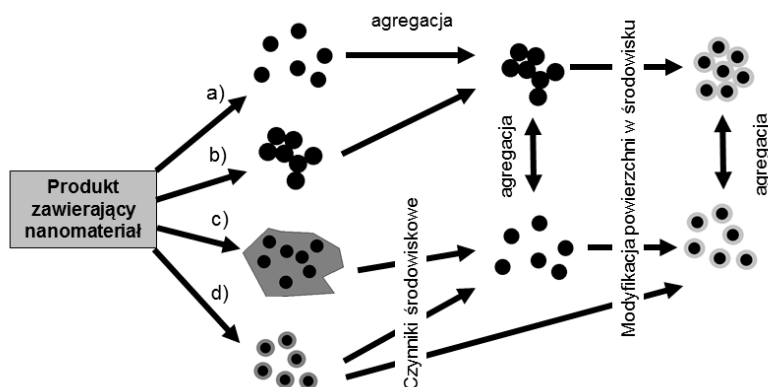


Rys. 3. Różnice w rozkładzie wielkości nanomateriałów w całym ich cyklu życia; na podstawie [38]

Pomimo, że dostępna literatura wykazuje toksyczność nanostruktur w przypadku ich prawidłowego zdyspersgowania, tak w przypadku wprowadzania ich do kompozytów cementowych uzyskanie pełnej dyspersji jest wyjątkowo skomplikowane. Spowodowane jest to ograniczoną ilością wody (zarobowej), w której przed wprowadzeniem do kompozytu cementowego może być rozproszony nanomateriał, a także nieskomplikowanym procesem mieszania. Ponadto, stosowanie surfaktantów poprawiających stopień dyspersji jest także ograniczone ze względu na fakt, że środki chemiczne mogą mieć negatywny wpływ na kinetykę procesu hydratacji cementu. W związku z tym najczęściej poprawę dyspersji nanocząstek uzyskuje się tylko poprzez dodanie plastyfikatorów bądź superplastyfikatorów. Badania przeprowadzone przez Sikora i inni [39] wykazały, że stopień dyspersji uzyskiwany przy zastosowaniu popularnej metody stosowanej do wprowadzenia nanocząstek do kompozytu cementowego (mieszanie mechaniczne wraz z rozbijaniem nanocząstek ultradźwiękami) jest tak ograniczony, że toksyczność nanocząstek nawet przed wprowadzaniem do kompozytu cementowego jest zminimalizowana.

Kolejnym wyzwaniem związanym z pytaniem – „jak bezpieczne są nanomateriały?“, jest sposób ich uwalniania się z kompozytu cementowego. Ze względu na zróżnicowane procesy uwalniania nie jest możliwe pełne przewidzenie, w jaki sposób nanomateriał się uwolni, a następnie jaki będzie jego dalszy los (rys. 4). Materiały mogą ulec dyspersji w środowisku bądź aglomeracji. Czynniki środowiskowe (światło, mikroorganizmy) powodować mogą powstawanie wolnych nanocząstek, które mogą następnie zaglomerować. Ponadto, modyfikacja powierzchni nanostruktur może wpływać na charakter agregacji. Przykładem może być wpływ wody morskiej na poszczególne nanomateriały. Zaobserwowano, że niektóre nanomateriały takie jak  $\text{SiO}_2$  lub tlenki metali mają silną tendencję do aglomeracji w środowisku wody morskiej i w kontakcie z wodą morską gwałtownie aglomerują [40–41]. Ponadto, duża powierzchnia właściwa nanocząstek może wpływać na ich reaktywność i właściwości adsorpcyjne, w związku z tym na nanocząstkach osadzać się mogą różne substancje (drobiny metali i związki organiczne), którą mogą być bardziej toksyczne niż same nanocząstki [27]. Kontakt nanocząstek ze środowiskiem może także wpłynąć na degradację bądź modyfikację powierzchni nanocząstek. Kolejnym aspektem może być częściowa degradacja nanostruktur (np. core-shell), w których jeden z elementów ulega degradacji np. w środowisku kwasowym [24].

Ze względu na matrycę cementową, spoiwo, którym jest cement umożliwiającą stabilne wbudowanie nanomateriału w kompozyt cementowy (matrycę cementową) nie jest pewne, w jaki sposób uwalniać się będą nanocząstki do środowiska. Ponadto, aktualne dowody sugerują, że nanocząstki lub włókna uwalniane w ten sposób, często są nadal przyłączone do fragmentów matrycy (i dlatego jest mało prawdopodobne, aby były bardziej toksyczne niż matryca), ale liczba badań w tym obszarze pozostaje ograniczona [7].



Rys. 4. Uwalnianie nanomateriału (zamierzone i niezamierzone) z produktu: a) uwalnianie pojedynczych nanocząstek, b) uwalnianie agregatów, c) uwalnianie nanocząstek związanych z matrycą, d) uwalnianie funkcjonalizowanych nanocząstek; na podstawie [24]

Kolejnym problemem w ocenie toksyczności nanomateriałów jest brak ustalonych procedur i metod badawczych, przez co porównanie toksyczności i porównywanie uzyskanych wyników badań jest ograniczone. Nie został opracowany sposób oznaczania toksyczności i uwalniania nanomateriałów z kompozytów cementowych, zatem większość dostępnych badań jest eksperymentalna, opracowana przez autorów prac bądź zaadaptowana z innych dziedzin nauki (np. polimerów).

## 6. Sposoby poprawy bezpieczeństwa stosowania nanomateriałów w kompozytach cementowych

Według dostępnej literatury, aktualne wyniki badań wykazują, że w sektorze budowlanym obecne narażenie kadry technicznej na nanomateriały jest stosunkowo niskie. Natomiast występowanie zagrożeń w wyniku oddziaływania innych materiałów budowlanych (np. rozpuszczalniki w polimerach) jest na ogół zbliżone do ryzyka związanego ze stosowaniem nanomateriałów, a środki zalecane w celu ochrony przed istniejącym ryzykiem w budownictwie (np. stosowanie środków ochrony indywidualnej, wentylacja) w większości zagadnień powinny być na tyle skuteczne by zabezpieczać przed ekspozycją na uwalnianie nanomateriałów [34]. Niemniej jednak należy mieć na uwadze, że ilość nanomateriałów stosowanych w budownictwie będzie wzrastać, co przyczyniać się będzie do wzrostu źródeł zagrożeń o potencjalnej toksyczności. W związku z tym zasadnym wydaje się podjęcie odpowiednich kroków celem zmniejszenia ewentualnego uwalniania

nanomateriałów z kompozytów cementowych. Zgodnie z podstawowym założeniem, przy tworzeniu bezpiecznych miejsc pracy, w przypadku braku znajomości ryzyka, należy materiał traktować jako potencjalnie niebezpieczny oraz opracować i stosować procedury do zredukowania narażenia (dyrektywa 98/24/EG – art. 5; 89/391/EEG) [25, 42].

Jak wspomniano w poprzedniej części referatu, najniebezpieczniejszym źródłem toksyczności wydaje się być inhalacja, zatem najważniejsze jest stosowanie środków ochrony, m.in. w postaci odpowiedniej wentylacji, która, jak wynika z badań prowadzonych na stanowiskach pracy, jest niezbędna, żeby zminimalizować potencjalne ryzyko niekorzystnego wpływu nanorurek węglowych na zdrowie pracowników oraz środków indywidualnych [31].

W związku z zagrożeniami związanymi z inhalacją coraz więcej dodatków do betonów i zaprawa cementowych zawierających nanocząstki są najczęściej dostarczane przez wytwórcę produktu w formie zawiesiny lub roztworu, gotowe do użycia. W przypadku gdy jest to niemożliwe (np. pył krzemionkowego do produkcji betonów o wysokiej wytrzymałości), gdzie dodatki muszą zachować postać proszku, opracowywane są inne rozwiązania w celu zapobiegania narażeniom, jak na przykład stosowanie materiałów opakowaniowych (dużych toreb) rozpuszczających się w wodzie i niemających wpływu na przewidywane właściwości produktu (betonu) [32]. Ponadto, w ostatnim czasie zainteresowaniem cieszy się także opracowywanie bezpiecznych (prostszych) metod wprowadzania nanocząstek do kompozytu cementowego zmniejszających udział człowieka w procesie produkcji [43]. A także pokrywanie nanomateriału potencjalnymi otoczkami neutralizującymi ich toksyczne działanie na etapie produkcji [43]. Przeprowadzono badania, które wykazały, że niewielkie modyfikacje CNT mogą znacznie ułatwić ich wydalanie przez organizm [7].

Odmiernym podejściem do zarządzania bezpieczeństwem jest aktywne projektowanie materiałów, których toksyczność jest mniejsza [7]. Proponuje się, aby dobrać typy bądź odpowiedniki nanocząstek o odpowiednim rozmiarze bądź odpowiednio zmodyfikowane powierzchniowo, które cechują się niższą toksycznością, nie zmieniając przy tym (nie osłabiając) pożądanych właściwości kompozytu. Donaldson i inni [45] zalecają stosowanie nanorurek węglowych o krótszej długości i większym stopniu splątania. Podobnie sugerują Bussy i inni [45] w przypadku grafenu, którego zmniejszenie rozmiaru płytek oraz stosowanie pojedynczych warstw powoduje zmniejszenie toksyczności i łatwiejsze wydalanie z organizmu, niż w przypadku cząstek o większym rozmiarze.

Natomiast w przypadku robót wyburzeniowych oraz składowania gruzu budowlanego, celem uniknięcia potencjalnego uwalniania bądź zneutralizowania toksyczności, proponuje się, aby przed rozbiórką neutralizować niebezpieczne odpady bądź elementy zawierające nanomateriał i składować je oddzielnie [46].

## **7. Podsumowanie**

W ostatnich dwóch dekadach wieku coraz większe zainteresowanie, jako domieszki i dodatki do produkcji kompozytów cementowych, zyskują nanomateriały, a na rynku pojawiły się już produkty zawierające w swoim składzie nanomateriały. Ze względu na relatywnie krótki czas rozwoju tej dziedziny nauki, wiele zagadnień związanych z zastosowaniem nanomateriałów pozostaje nierozpoznanych, w tym zagadnienia związane z ich toksycznością. Jednakże regulacje prawne, dotyczące wymagań i sposobu podawania informacji nt. stosowanych nanoproductów, nie są jeszcze w pełni uregulowane. W rezultacie firmy sprzedają swoje produkty z przedrostkiem „nano-” w celu przyciągnięcia

klientów lub uzyskania korzyści finansowej [32]. Efektem tego jest dezorientacja związana z faktem, że dostępne są na rynku produkty wytworzone przy użyciu nanotechnologii, ale niezawierające nanocząstek w produkcie finalnym, bądź produkty posiadające w nazwie „nano-“, które nie są w ogóle nanoproductami. Na aktualnym etapie rozwoju badań jesteśmy w stanie określić ich potencjalną toksyczność w skali laboratoryjnej i stwierdzić, który materiał cechuje się wyższą toksycznością, a który mniejszą. Natomiast wydaje się jeszcze dalekim stwierdzenie, czy materiały po wprowadzeniu do kompozytu będą toksyczne [7]. Jednakże generalizowanie i traktowanie nanostruktur danego rodzaju, np. nanorurek węglowych jako jednego produktu jest niemożliwe i ocena zagrożenia związana ze stosowaniem nanomateriałem powinna być analizowana jednostkowo. Zatem do pełnego oznaczenia zagrożeń środowiskowych i zawodowych, związanych ze stosowaniem nanodomieszek do produkcji kompozytów cementowych, niezbędne są dalsze badania, a w szczególności te przeprowadzone w skali rzeczywistej bądź z istniejących obiektów.

**Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2016/21/N/ST8/00095 (PRELUDIUM 11) finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki**

## **Literatura**

- [1] Andrew R.M. Global CO<sub>2</sub> emission from cement production. *Earth System Science Data* 10 (2018) 195-217
- [2] Silvestre J, Silvestre N, de Brito J. Review on concrete nanotechnology. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* (2015) 1-31.
- [3] Rashad AM. A synopsis about the effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and nano-clay on some properties of cementitious materials – A short guide for Civil Engineer. *Materials and Design* 52 (2013) 143–157.
- [4] Volde A. Nanotechnology: Towards a Molecular Construction Kit, STT60, (1998) Holandia.
- [5] Czarnecki L. Sustainable concrete; is nanotechnology the future of concrete polymer composites? *Advanced Materials Research* 687 (2013) 3–11.
- [6] Czarnecki L. Tendencje kształtujące przyszłość betonu, *Budownictwo, Technologie, Architektura*, 1 (2007) 50-55.
- [7] Gibb A, Jones W, Goodier C, Bust P, Song M, Jin J. Nanotechnology in construction and demolition: what we know, what we don't. Raport Naukowy IOSH Research Committee (2017). Loughborough, Wielka Brytania.
- [8] Stynoski P, Mondal P, Wotring E, Marsh C. Characterization of silica-functionalized carbon nanotubes dispersed in water. *Journal of Nanoparticle Research* 15 (1) (2013) 1396.
- [9] Sikora P, Cendrowski K, Markowska-Szczupak A, Horszczaruk E, Mijowska E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars. *Construction and Building Materials* 150 (2017) 738-746.
- [10] Bolhassani M, Sayyahmanesh M. A study on mechanical properties of cement paste using magnetite-silica nano-composites. *Advances in Cement Research* 27 (10) (2015) 571-580.
- [11] Zhu W, Bartos P, Porro P. Application of nanotechnology in construction. Summary of a state-of-the-art report, RILEM TC 197-NCM. *Materials and Structures*, 37 (2014) 649-658.
- [12] Czarnecki L. Nanotechnologia – wyzwaniem inżynierii materiałów budowlanych. *Inżynieria i Budownictwo* 9 (2006) 465-469.
- [13] Czarnecki L. Nanotechnologia w budownictwie. *Przegląd Budowlany* 1 (2011) 40-53.
- [14] Sanchez F, Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 2060-2071.
- [15] Hunger M, Husken G, Brouwers H.J.H. Photocatalytic degradation of air pollutants - From modeling to large scale application. *Cement and Concrete Research* 40(2) (2010) 313-320.
- [16] Janus M, Bubacz K, Zatorska J, Kusiak-Nejman E, Czyżewski A, Morawski A.W. Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plasters containing TiO<sub>2</sub> co-modified with nitrogen and carbon,

- Polish Journal of Chemical Technology, 17 (2) (2015).
- [17] Joško I. Toksyczność nanomateriałów i ich losy w środowisku. On-line: <http://www.rsi2004.lubelskie.pl>
- [18] Hincapie I, Caballero-Guzman A, Nowack B. Nanomaterials in Landfills Module 3: Nanomaterials in Construction Waste, EMPA, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology, St. Gallen 2015
- [19] Marcin Jurewicz. Kontrowersje wokół definicji nanomateriału w ujęciu prawa Unii Europejskiej. *Chemik* 68 (12) (2014) 1090–1095.
- [20] ISO/TS 80004-2:2015 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 2: Nano-objects
- [21] ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies -- Methodology for the classification and categorization of nanomaterials
- [22] Sharifi S, Behzadi S, Laurent S, Forrest ML, Stroeve, P, Mahmoudi M. Toxicity of nanomaterials. *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 2323–2343.
- [23] Rajasree R, Kuma G, Abraham S, Inbakandan D. Studies on the toxicological effects of engineered nanoparticles in environment – A review. *International Journal of Applied Bioengineering*. 4:2 (2010).
- [24] Nowack B, Bucheli D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 150 (2007) 5-22
- [25] Pacheco-Torgal F, Jalali S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 582–590
- [26] Springer Handbook of Nanomaterials. Ed. Robert Vajtai. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG (2013) Berlin, Niemcy
- [27] Snopczyński T, Góralczyk K, Czaja K, Struciński P, Hernik A, Korcz W, Ludwicki JK. Nanotechnologia – możliwości i zagrożenia. *Rocznik PZH* 60 (2) (2009) 101 – 111.
- [28] Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, Simmler H, Brunner S, Vonmont H, Burkhardt M, Bollner M. Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment, *Environmental Pollution* 156 (2008) 233–239.
- [29] Thio BJR, Zhou DX, Keller AA. Influence of natural organic matter on the aggregation and deposition of titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 556–563.
- [30] Aiken GR, Hsu-Kim H, Ryan JN. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 3196–3201.
- [31] Świdwińska-Gajewska AM, Czerczak S. Nanorurki węglowe – charakterystyka substancji, działanie biologiczne i dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego. *Medycyna Pracy* 68(2) (2017) 259–276.
- [32] F.A. van Broekhuizen, J.C. van Broekhuizen -Nanotechnologie w budownictwie europejskim – stan wiedzy na rok 2009 – streszczenie. Europejskiej Federacji Pracowników Budowlanych i Przemysłu Drzewnego (EFBWW) – Amsterdam, 2009
- [33] Lidia Zapór, *Nanometryczne struktury metali i tlenków metali w środowisku pracy*. CIOP PIB, 2013, Warszawa
- [34] Jones W, Gibb A, Goodier C, Bust P, Song M, Jin J. Nanomaterials in construction – what is being used, and where? *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Construction Materials* (2016) 1600011.
- [35] Kobeticova K, Cerný R. Ecotoxicology of building materials: A critical review of recent studies. *Journal of Cleaner Production* 165 (2017) 500-508.
- [36] ACI 241R-17 Report on Application of Nanotechnology and Nanomaterials in Concrete Reported by ACI Committees 236 and 241. American Concrete Institute, USA, 2017
- [37] Boverhof DR, David RM. Nanomaterial characterization: Considerations and needs for hazard assessment and safety evaluation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 396(3) (2010) 953-961.
- [38] Caballero-Guzman A, Nowack B. A critical review of engineered nanomaterial release data: Are current data useful for material flow modeling? *Environmental Pollution* 213 (2016) 502-517
- [39] Paweł Sikora, Adrian Augustyniak, Krzysztof Cendrowski, Paweł Nawrotek and Ewa Mijowska. Antimicrobial Activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and ZnO Nanoparticles in Scope of Their Further Application in Cement-Based Building Materials. *Nanomaterials* 2018, 8(4), 212
- [40] Keller AA, Wang H, Zhou D, Lenihan HS, Cherr G, Cardinale BJ, Miller R, Ji Z. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Environmental Science and Technology* 44(6) (2010) 1962–1967.
- [41] Chen D, Zheng A, Ma C. The aggregation and sedimentation of nano-ZnO and nano-SiO<sub>2</sub> in seawater. *Advances in Engineering Research* 104 (2016) 710–716.
- [42] Lidia Zapór. Bezpieczeństwo i higiena pracy a rozwój nanotechnologii. *Bezpieczeństwo pracy*, 01/2012 4-7
- [43] de la Rubia MA, de Lucas-Gil E, Reyes E, Rubio-Marcos F, Torres-Carrasco M, Fernández JF, Moragues A. Viability Study of a Safe Method for Health to Prepare Cement Pastes with Simultaneous Nanometric Functional Additions. *Advances in Materials Science and Engineering* (2018) 7805248.

- [44] Donaldson K, Poland CA, Murphy FA, MacFarlane M, Chernova T, Schinwald A. Pulmonary toxicity of carbon nanotubes and asbestos - similarities and differences. *Advanced Drug Delivery Reviews* 65(15) (2013) 2078-2086.
- [45] Bussy C, Ali-Boucetta H, Kostarelos K. Safety considerations for graphene: Lessons learnt from carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research* 46(3) (2012) 692-701.
- [46] Jaesang Lee, Shaily Mahendra, and Pedro J. J. Alvarez. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano* 4(7) (2010) 3580-3590.