

POTENCJAŁ APLIKACYJNY NANOMETALI W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Dagmara Malina¹

¹ Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, e-mail: dagmaramalina@chemia.pk.edu.pl

STRESZCZENIE

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie nanocząstkami metalicznymi, zarówno ze względu na ich nieograniczone możliwości aplikacyjne, a także z uwagi na niezwykle cechy biologiczne, chemiczne i fizyczne. Przewiduje się, że osiągnięcia nanotechnologii staną się głównym promotorem innowacji naukowych i technologicznych w najbliższych dekadach. Poszukując nowej i bezpiecznej alternatywy w stosunku do chemicznych pestycydów, duże nadzieje wiąże się właśnie z rozwojem nanotechnologii. Szczególnie przydatne mogą okazać się preparaty zawierające nanometryczne cząstki metali o silnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Co ważne, do otrzymywania nanocząstek nanometali można zastosować bezpieczne i nietoksyczne dla roślin komponenty pochodzenia biologicznego. Niniejszy artykuł jest opisem potencjalnych możliwości aplikacyjnych nanomateriałów w ochronie środowiska, które mają szansę stać się podstawą do opracowania nowych środków ochrony roślin o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych w stosunku do patogenów roślinnych oraz jednocześnie nietoksycznych dla organizmów wyższych.

Słowa kluczowe: nanotechnologia, nanocząstki metaliczne, ochrona środowiska, ochrona roślin

POTENTIAL APPLICATION OF NANOMETALS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

ABSTRACT

In recent years, great interest in metallic nanoparticles has been observed, both because of their unlimited application possibilities, and also because of the unusual biological, chemical and physical features. It is expected that developments in nanotechnology will become the main promoter of scientific and technological innovations in the coming decades. Searching for a new and safe alternative to chemical pesticides, high hopes are associated with nanotechnology development. Particularly useful may be preparations containing nanoscale metal particles with strong antimicrobial properties. Importantly, safe and non-toxic for the plant components of biological origin may be used in nanoparticles synthesis. This article is a description of the potential applications of nanomaterials in environmental protection, which may become the basis for developing of new protection plant products with antimicrobial properties relative to plant pathogens and non-toxic to higher organisms.

Keywords: nanotechnology, metallic nanoparticles, environmental protection, plants protection

WSTĘP

We współczesnym rolnictwie i ogrodnictwie podstawową metodą ochrony roślin jest metoda chemiczna wykorzystująca tzw. chemiczne środki ochrony roślin, czyli preparaty składające się z substancji biologicznie czynnych i wszelkich dodatków mających na celu nadanie im odpowiednich, wymaganych właściwości fizykochemicznych i użytkowych. Są one przeznaczone do ochrony roślin przed organizmami szkodliwymi lub do zapobiegania ich działaniu, zabezpieczania produktów roślinnych, a także wpływania na

procesy życiowe roślin uprawnych lub chwastów. Mogą służyć do niszczenia roślin niepożądanych lub ich części czy hamowania ich wzrostu [Rozporządzenie WE 1170/2009]. W nazewnictwie międzynarodowym dla wszystkich środków ochrony roślin przyjęła się ogólna nazwa pestycydy (nazwa wywodzi się od łacińskich słów: *pestis* – szkodnik oraz *cedeo* – niszczyć). Termin środki ochrony roślin jest pojęciem węższym niż pojęcie pestycydy, ponieważ dotyczy on tylko środków stosowanych w produkcji roślinnej [Wrzostek i in. 2009]. Chemiczna ochrona roślin wzbudza jednak obawy dotyczące ubocznego

wpływu pestycydów na środowisko oraz oddziaływania ich pozostałości na zdrowie człowieka, czego efektem jest wycofanie ze stosowania w rolnictwie wielu substancji aktywnych charakteryzujących się wysoką toksycznością oraz stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska [Sobczak-Kupiec i in. 2014].

Poszukując nowej i bezpiecznej alternatywy, duże nadzieje wiąże się z rozwojem nanotechnologii. Szczególnie przydatne mogą być preparaty zawierające cząstki nanometali charakteryzujące się o wiele wyższą aktywnością biochemiczną niż struktury makrometryczne i dzięki temu efektywniejszym oddziaływaniem na bakterie czy grzyby [Wzorek i Konopka 2007, Rai i in. 2009, Malina i in. 2010, Nair i in. 2010]. Co ważne, do syntezy nanometali można zastosować bezpieczne i nietoksyczne dla roślin komponenty takie jak surowce roślinne. Wstępne, jak dotąd, dane literaturowe z ostatnich kilku lat wskazują na możliwość wykorzystania suspensji zawierających nanocząstki metaliczne w ochronie roślin.

NANOTECHNOLOGIA – TECHNOLOGIA NIEOGRANICZONYCH MOŻLIWOŚCI

Nanotechnologia jest szybko rozwijającą się, interdyscyplinarną dziedziną wiedzy łączącą osiągnięcia m.in. chemii, biologii, fizyki, mechaniki i inżynierii, dla której nie opracowano dotychczas jednolitej, ogólnie przyjętej klasyfikacji. Termin „nanotechnologia” został po raz pierwszy użyty w 1974 r. – w ten sposób japoński naukowiec Norio Taniguchi określił techniki wytwarzania struktur mniejszych od 1 μm [Nelson i Shipbaugh 1995]. Obecnie nanotechnologiami nazywa się techniki i sposoby tworzenia struktur i systemów, które posiadają w co najmniej jednym wymiarze od 0,1 do 100 nanometrów, a ich właściwości różnią się w istotny sposób od cech charakterystycznych w większych skalach wymiarowych [Nelson i Shipbaugh 1995, Ranter i Ratner 2003, Kelsall i in. 2008]. Materiały zbudowane z elementów o rozmiarach nanometrycznych zachowują właściwości fizykochemiczne charakterystyczne dla skali makro, a także posiadają szereg nowych cech [Kelsall i in. 2008, Panigrahi i in. 2004, Kurzydłowski i Lewandowska 2010].

W ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie nanocząstkami, zarówno ze względu na ich nieograniczone możliwości aplikacyjne, a także z uwagi na niezwykle cechy biologicz-

ne, chemiczne i fizyczne. Produkty zawierające nanocząstki stosowane są w elektronice, optyce, przemyśle chemicznym, tekstylnym, jak również w farmacji, kosmetologii, medycynie, produkcji żywności i przemyśle opakowań, gdzie odgrywają istotną rolę jako substraty do syntez, materiały katalityczne, sensory, przewodniki, detergenty lub powłoki antybakteryjne. Możliwa jest również nanomodifikacja materiałów i surowców przez osadzanie nanocząstek na nośnikach lub pokrywanie nimi różnych powierzchni, tak, aby wykazywały właściwości biobójcze, dezodorujące, antystatyczne i impregnujące [Zhang i in. 2007, Xu i in. 2006, Siegrist i in. 2007, Chen i in. 2009, Lu i in. 2010, Malina i in. 2011]. Pierwsze komercyjne nanoprodukty są już od dawna dostępne na rynku – należą do nich między innymi nanokapsułki zawierające leki docierające do ściśle określonego miejsca, kremy zawierające nanocząstki pochłaniające promieniowanie UV i chroniące przed poparzeniem słonecznym, opatrunki, które dzięki nanocząstkom zapobiegają infekcjom i przyspieszają gojenie się ran, a także opakowania polimerowe do dłuższego przechowywania żywności oraz sprzęty AGD pokryte powłokami zawierającymi nanocząstki o działaniu przeciwdrobnoustrojowym [Makles 2005, Siegrist i in. 2007, Małecka 2007, Lu i in. 2010]. Nanokoloidalne srebro wykorzystywane jest do odkażania ran i w porównaniu z jonową formą nie wywołuje srebrocyty, za to zachowuje bardzo dobre właściwości antyseptyczne nawet przy niewielkich stężeniach rzędu ppm. Nanosrebro jest również składnikiem środków dezynfekujących do czyszczenia pomieszczeń szpitalnych, odkażania urządzeń i instalacji medycznych. W produktach kosmetycznych nanosrebro jest komponentem zapewniającym właściwości bakterio- i grzybobójcze, a tym samym przedłużającym trwałość produktów. Znane są również wyjątkowe właściwości katalityczne nanometali. Przykładowo nanocząstki srebra wykorzystane zostały w konstrukcji filtrów działających na zasadzie adsorpcji zanieczyszczeń a następnie ich katalitycznej neutralizacji. Opracowane zostały również systemy do oczyszczania wody ze szkodliwych pestycydów, które zawierały nanocząstki [Grisel i in. 2002, Schulenburg 2007, Pulit i in. 2011].

W literaturze przedmiotu opisywanych jest wiele metod wytwarzania nanomateriałów metalicznych. Najogólniej metody te można podzielić na metody bottom-up wykorzystujące prekursorzy cząsteczkowe do budowania nanostruktur atom

po atomie oraz metody top-down wykorzystujące materiały lite w celu redukcji wymiarów, rozdrabniania cząstek [Sobczak-Kupiec i in. 2014a, 2014b]. W przypadku otrzymywania nanocząstek metali wyróżnia się trzy główne grupy metod syntezy nanocząstek metali: 1) metody chemiczne polegające na stosowaniu odpowiednio dobranych środków redukujących i stabilizatorów, jednakże niekiedy toksycznych; 2) metody fizykochemiczne wykorzystujące do otrzymania pożądanego produktu m.in. mikrofałę, ultradźwięki, naświetlanie i mechaniczne rozdrabnianie; 3) metody biochemiczne, zwane także biologicznymi, w których do syntezy nanocząstek stosuje się substancje pochodzenia naturalnego [Malina i in. 2010]. Te ostatnie są bezpieczną i przyjazną środowisku alternatywą w stosunku do metod opisanych powyżej, w których do otrzymania nanocząstek wykorzystuje się naturalne wyciągi roślinne oraz grzybowe i bakteryjne ekstrakty zawierające różne substancje redukujące [Thakkar i in. 2010]. Zastosowanie naturalnych izolatów do syntezy nanocząstek ma wiele zalet, m.in. dostępność materiału biologicznego, łagodne warunki syntezy, brak konieczności stosowania szkodliwych substancji oraz brak produktów ubocznych. Brak konieczności wprowadzania do układu reakcyjnego dodatkowych związków chemicznych przekłada się na niższy koszt syntezy, w porównaniu z tradycyjnymi metodami. Ponadto biologiczne metody otrzymywania nanostrukturalnego srebra charakteryzują się prostotą prowadzenia procesu oraz bezodpadowością. Nanocząstki otrzymane drogą biologiczną charakteryzują się dobrą dyspersją, ponadto tempo syntezy, rozmiar i kształt nanocząstek można łatwo kontrolować poprzez dobór odpowiednich warunków reakcji (np. stężenie ekstraktu, stężenie soli, temperatura) [Song i Kim 2009, Shankar i in. 2004, Daizy 2010a]. W ostatnich latach ukażało się wiele przykładów „zielonej” syntezy nanocząstek srebra i złota. Nanocząstki odzyskuje się najczęściej z poza-komórkowych ekstraktów roślinnych, bakteryjnych i grzybowych (również z grzybów jadalnych) [Pruszyński i Podgórska 1994, Bar i in. 2009, El-Aziz i in. 2012, Roy i in. 2013], ale też do syntezy wykorzystuje się m.in. miód, wyizolowane białka, gumę arabską i inne naturalne substancje [Yoshimura 2006, Deng i in. 2009, Daizy 2010b, Kora i in. 2010, Inbakandan i in. 2010].

ZASTOSOWANIE NANOMETALI W OCHRONIE ŚRODOWISKA

Szacuje się, że roślinom uprawnym zagraża na świecie ponad 65 tysięcy szkodników, 50 tysięcy chorób oraz chwastów, z czego 5% są licznie występującymi i stanowiącymi poważne zagrożenie. Mimo stosowania wszystkich zabiegów ochrony roślin, traci się rocznie ok. 1/3 wszystkich upraw [Pruszyński i Podgórska 1994, Wrzostek i in. 2009]. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa niektórych nanometali może być bezpieczną alternatywą między innymi w ochronie roślin przed agrofagami. Szacuje się, że w zależności od metody aplikacji oraz warunków klimatycznych około 90% konwencjonalnych agrochemikaliów stosowanych w uprawie roli nie wywołuje pożądanego biologicznego odpowiedzi w określonym czasie i z założoną wydajnością. Stwarza to konieczność wielokrotnego powtarzania zabiegów z udziałem substancji aktywnych, co powoduje ich nagromadzenie w ekosystemie [Sobczak-Kupiec i in. 2014]. Sporządzenie odpowiedniej formułki agrochemikaliów pozwoliłoby skutecznie ograniczyć częstość tych działań. Obecnie brak jest doniesień literaturowych z zakresu otrzymywania preparatów agrochemicznych zawierających nanocząstki metali. We współczesnym rolnictwie ochrona roślin przed agrofagami realizowana jest głównie metodami chemicznymi, wykorzystującymi syntetyczne pestycydy. Wymagania stawiane obecnie środkom ochrony roślin sprawiły, że wycofano ze stosowania wiele substancji aktywnych charakteryzujących się wysoką toksycznością oraz stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. Poszukując nowej i bezpiecznej alternatywy, duże nadzieje wiąże się właśnie z rozwojem nanotechnologii. Szczególnie przydatne mogą okazać się preparaty zawierające nanometryczne cząstki metali o silnych właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Ważną cechą nanocząstek jest wysoki stosunek powierzchni do objętości, który jest tym większy im mniejsza jest średnica cząstki, przez co aktywność chemiczna wzrasta.

W poszukiwaniach nowych, bezpiecznych środków ochrony roślin zwraca się uwagę na nanocząstki srebra, które według danych literaturowych wykazują właściwości biobójcze. Wśród potencjalnych fungicydów na szczególną uwagę zasługuje nanosrebro charakteryzujące się wysoką aktywnością biobójczą. Biobójcze działanie srebra i złota znane jest

od starożytności. Właściwości lecznicze srebra opisywał już Hipokrates (IV wiek p.n.e.) – często stosować srebro do konserwacji żywności, wody i mleka, stosowano srebrne folie na rany i oparzenia oraz różne roztwory srebra przeciwdziałające zakażeniom grzybiczym. Nanometryczne rozmiary kryształów srebra posiadają o wiele silniejszą aktywność biochemiczną, dzięki czemu efektywniej zwalczają żyjącą materię organiczną taką jak bakterie, wirusy i grzyby. Działanie srebra nie dotyczy komórek ssaków, ponieważ nie zawierają one peptydoglikanów, z którymi w pierwszej kolejności reagują nanocząstki [Wzorek i Konopka 2007, Rai i in. 2009, Malina i in. 2010].

Udowodniono, że biobójcza aktywność nanocząstek zależna jest od rozmiaru i kształtu drobin, jednakże należy jednocześnie podkreślić, iż mechanizm dezaktywacji mikroorganizmów nie został jeszcze szczegółowo wyjaśniony. Przypuszcza się natomiast, że nanocząstki metaliczne niszczą komórkę bakterii etapowo w miarę penetracji jej wnętrza, otaczając bakterię szczelną warstwą, blokując wici, fimbrie i pile, przez co bakteria nie może się poruszać, kontaktować z innymi bakteriami w celu wymiany materiału genetycznego i w następstwie traci zdolność rozmnażania [Gibbins i Warner 2005, Banach i in. 2007, Prabhi i Poulouze 2012]. Udowodniono, iż cząstki mniejsze niż 10 nm reagują z komórką wywołując efekt elektryczny, który wzmacnia ich reaktywność. Cząstki w kształcie ostrosłupa powodują zahamowanie rozwoju bakterii przy zawartości srebra 1 µg natomiast sferyczne nanocząstki potrzebują na ten cel 12,5 µg srebra. Udowodniono, że srebro na poziomie atomowym katalizuje proces konwersji jonów tlenu i tlenu cząsteczkowego do tlenu atomowego. Tlen atomowy reaguje z „wystającymi” grupami tiolowymi cysteiny, które otaczają powierzchnię bakterii lub wirusów, usuwając z nich atomy wodoru i powoduje wytworzenie wiązań siarczkowych pomiędzy aminokwasami. Prowadzi to do degradacji ściany komórkowej i obumarciu bakterii [Sobczak-Kupiec i in. 2014]. Niszczona jest także błona komórkowa, która jest spolaryzowana – srebro jako doskonały przewodnik wpływa na potencjał błony komórkowej i zakłóca działanie pomp sodowo – potasowych, które są odpowiedzialne za transport materiałów odżywczych. Ponadto nanosrebro dezaktywuje również katalityczne działanie enzymów, reaguje z grupą -SH enzymów, przez co blokuje reakcje metaboliczne wewnątrz ko-

mórki. Nanocząstki podobnie działają na grzyby zakłócając ich gospodarkę wodną. Wykazano, że obecność nanostruktur hamuje rozwój grzybów na etapie przekształcenia pojedynczych komórek w formy niezbędne do zainfekowania gospodarza, przez co prawidłowy rozwój grzyba zostaje zahamowany i nie może on się rozprzestrzenić, w celu zaatakowania tkanek gospodarza. Kontakt nanocząstek z błoną komórkową grzybów prowadzi do zaburzeń w przepuszczalności powodując wyciek jonów oraz innych składników komórki, a także zahamowanie cyklu komórkowego prowadząc do unicestwienia mikroorganizmu. Z kolei w wirusach obecność nanocząstek powoduje katalityczny rozkład płaszcza lipidowo – białkowego [Martinez-Castañón i in. 2008, Zawrah i El-Moez 2011, Prabhi i Poulouze 2012].

O możliwości wykorzystania go w ochronie roślin przed chorobami roślin powodowanymi przez grzyby świadczą dane literaturowe oraz wyniki wstępnych badań prowadzonych na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Temat ten stał się m.in. przedmiotem realizacji grantów, prac dyplomowych oraz prac prowadzonych w ramach współpracy z innymi jednostkami naukowymi [Sobczak-Kupiec i in. 2012, 2014, Wolny-Koładka i in. 2013]. Nadzrędnym celem badań jest opracowanie technologii produkcji nanocząstek metali szlachetnych w celu stworzenia nowej generacji bioaktywnych preparatów zwalczających patogeny glebowe roślin, określenie spektrum działania oraz próba wykorzystania otrzymanych zawiesin w ochronie roślin przed chorobami z zastosowaniem komercyjnych testów oraz prób wazonowych. Przedstawione zagadnienie ma znaczący wpływ na ochronę środowiska oraz przypuszcza się, że poprzez rozwój nanobiotechnologii, możliwe stanie się wyeliminowanie fungicydów i innych chemicznych środków ochrony roślin.

OCENA ZAGROZEŃ ZWIĄZANYCH ZE STOSOWANIEM NANOMETALI

Do niedawna istniało przekonanie, że nanocząstki srebra oraz innych metali nie wywierają negatywnego wpływu na komórki ssaków, ryb czy roślin. Przeprowadzono wiele badań nad toksycznym wpływem nanomateriałów na organizmy wyższe ze względu na różnorodność dróg wnikania w ciała organizmów [Malina i in. 2010, Arora i in. 2012]. Okazało się,

że nie można jednoznacznie stwierdzić braku negatywnego wpływu na organizmy wyższe. Warto jednak zaznaczyć, że cząstki o wymiarach poniżej 100 nm są otrzymywane nie tylko w procesach przemysłowych, również natura wzbogaca środowisko w różnego rodzaju nanocząstki. Są one generowane podczas wybuchów wulkanów, pożarów lasów, są też składowymi spalin samochodowych, a także powstają w innych procesach spalania [Navarro i in. 2008, Hallock i in. 2009, Bystrzejewska-Piotrowska i in. 2009].

W przypadku nanosrebra, doniesienia z ostatniej dekady wskazują na toksyczny wpływ na zdrowie, z kolei inne pokazują, że nie wywołują żadnych negatywnych konsekwencji [Goodman i in. 2004, Hyun i in. 2008, Alkilany i Murphy 2010, Daniel i in. 2010, Lasagna-Reeves i in. 2010, Khlebtsov i Dykman 2011, Cui i in. 2012].

Należy jednak podkreślić, że stosowane w badaniach modele *in vitro* są uproszczeniem warunków naturalnych, jednak każdy uzyskany wynik może być podstawą do dalszej oceny potencjalnego ryzyka narażenia. Przy obecnym stanie wiedzy nie można jednoznacznie stwierdzić czy nanometryczne srebro, cechujące się wysoką aktywnością biochemiczną oraz inne nanomateriały, są szkodliwe dla organizmów żywych. Potencjalne ryzyko stosowania nanocząstek metalicznych i innych nanomateriałów jest obecnie przedmiotem szeregu badań prowadzonych przez różne instytucje zajmujące się gromadzeniem danych na temat realizowanych projektów badawczych i wyników badań [Friedrichs i Schulte 2007, Hoyt i Mason 2008].

PODSUMOWANIE

Zakłada się, iż produkty nanotechnologii mogą być bezpieczną alternatywą między innymi w ochronie roślin przed agrofagami. Jednakże, przy obecnym stanie wiedzy nie można jednoznacznie stwierdzić czy nanometryczne srebro cechujące się wysoką aktywnością biochemiczną wynikającą z małego stosunku masy cząstek do ich powierzchni i inne nanomateriały są szkodliwe dla organizmów żywych. Ze względu na duże zainteresowanie nanosrebrem i innymi nanotechnologiami w ostatnich latach oraz ich możliwościami aplikacyjnymi, dalsze badania mające na celu ulepszanie nanomateriałów i uwalnianie ich od toksyczności są niezbędne. Podsumowując, należy podkreślić, że nanotechnologia stwarza

nieograniczone możliwości aplikacyjne, dlatego też opracowanie skutecznych metod syntezy nanomateriałów wydaje się być niezwykle ważnym elementem rozwoju tej dziedziny wiedzy. Jednocześnie należy pamiętać, że praktyczne wykorzystanie nanomateriałów nie będzie możliwe bez przeprowadzenia szczegółowych analiz na temat oceny ryzyka ich stosowania i wpływu na organizmy wyższe. Ponadto problematyka nanoodpadów i możliwych dróg ich unieszkodliwiania pozostaje wciąż zagadką.

Podziękowania

Badania finansowane ze środków przyznanych w ramach Działalności Statutowej – rozwój młodych naukowców (DS-M), numer umowy: C-1/278/2016/DS-M.

BIBLIOGRAFIA

1. Alkilany A.M., Murphy C.J.: Toxicity and cellular uptake of gold nanoparticles: what we have learned so far? *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, vol. 12, 2313–2333.
2. Arora S., Rajwade J.M., Paknikar K.M.: Nanotoxicology and *in vitro* studies: The need of the hour. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2012, vol. 258, 151–165.
3. Banach M., Kowalski Z., Wzorek Z.: Nanosrebro – wytwarzanie, właściwości bakteriobójcze, zastosowanie. *Chemik*, 2007, nr 9, 435–438.
4. Bar H., Bhui D.K., Sahoo G.P., Sarkar P., De S.P., Misra A.: Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 339, 134–139.
5. Bystrzejewska-Piotrowska G., Golimowski J., Urban P.L.: Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*, 2009, vol. 29, 2587–2595.
6. Chen D., Qiao X., Qiu X., Chen J.: Synthesis and electronic properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, 1076–1081.
7. Cui W., Li J., Zhang Y., Rong H., Lu W., Jiang L.: Effects of aggregation and the surface properties of gold nanoparticles on cytotoxicity and cell growth. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 2012, vol. 8, 46–53.
8. Daizy P.: Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosasinensis*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2010a, vol. 42, nr 5, 1417–1424.

9. Daizy P.: Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles *Spectrochimica Acta Part A*, 2010b, vol. 75, 1078–1081.
10. Daniel S.C.G.K., Tharmaraj V., Sironmani T.A., Pitchumani K.: Toxicity and immunological activity of silver nanoparticles. *Applied Clay Science*, 2010, vol. 48, 547–551.
11. Deng Q.Y., Yang B., Wang J.F., Whiteley C.G., Wang X.N.: Biological synthesis of platinum nanoparticles with apoferritin. *Biotechnology Letters*, 2009, vol. 31, 1505–1509.
12. El-Aziz A.R.M., Al-Othman M.R., Al-Sohaibani S.A., Mahmoud M.A., Sayed S.R.M.: Extracellular biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Aspergillus niger* isolated from Saudi Arabia (Strain KSU-12). *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2012, vol. 7, nr 4, 1491–1499.
13. Friedrichs S., Schulte J.: Environmental, health and safety aspects of nanotechnology – implications for the R&D in (small) companies. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, vol. 8, 12–18.
14. Gibbins B., Warner L.: The Role of Antimicrobial Silver Nanotechnology. *Medical Device & Diagnostic Industry*, 2005, vol. 8, 2–6.
15. Goodman C.M., McCusker C., Yilmaz T., Rotello V.M.: Toxicity of Gold Nanoparticles Functionalized with Cationic and Anionic Side Chains. *Bioconjugate Chemistry*, 2004, vol. 15, 897–900.
16. Grisel R., Weststrate K.-J., Gluhoi A., Nieuwenhuys E.: Catalysis by Gold Nanoparticles. *Gold Bulletin*, 2002, 35, 39–45.
17. Hallock M.F., Greenley P., Diberardinis L., Kallin D.: Potential risks of nanomaterials and how safety handle materials of uncertain toxicity. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2009, vol. 16, 16–23.
18. Hoyt V.W., Mason E.: Nanotechnology. Emerging health issues. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2008, vol. 15, 10–15.
19. Hyun J.-S., Lee B.S., Ryu H.Y., Sung J.H., Chung K.Y., Yu I.J.: Effects of repeated silver nanoparticles exposure on the histological structure and mucins of nasal respiratory mucosa in rats. *Toxicology Letters*, 2008, vol. 182, 24–28.
20. Inbakandan D., Venkatesan R., Khan A., Ajmal S.: Biosynthesis of gold nanoparticles utilizing marine sponge *Acanthella elongate* (Dendy, 1905). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, vol. 81, 634–639.
21. Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M.: *Nanotechnologie*, PWN Warszawa 2008.
22. Khlebtsov N., Dykman L.: Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, nr 3, 1647–1671.
23. Kora A.J., Sashidhar R.B., Arunachalam J.: Gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A template for the green synthesis and stabilization of silver nanoparticles with antibacterial application *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 82, 670–679.
24. Kurzydłowski K., Lewandowska M.: *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
25. Lasagna-Reeves C., Gonzalez-Romero D., Barria M.A., Olmedo I., Clos A., Sadagopa Ramanujam V.M., Urayama A., Vergara L., Kogan M.J., Soto C.: Bioaccumulation and toxicity of gold nanoparticles after repeated administration in mice. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2010, vol. 393, 649–655.
26. Lu W., Senapati D., Wang S., Tovmachenko O., Singh A.K., Yu H., Ray P.C.: Effect of surface coating on the toxicity of silver nanomaterials on human skin keratinocytes. *Chemical Physics Letters*, 2010, vol. 487, 92–96.
27. Makles Z.: *Nanomateriały – nowe możliwości, nowe zagrożenia. Bezpieczeństwo pracy – nauka i praktyka*, 2005, nr 2, 2–4.
28. Malina D., Sobczak-Kupiec A., Kowalski Z.: Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy, *Czasopismo Techniczne*, 2010, nr. 1-Ch, 183–192.
29. Malina D., Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z., Kowalski Z.: Nanotechnology in dentistry. *Inżynieria Stomatologiczna – Biomateriały*, 2011, tom 8, nr 1, 24–26.
30. Malina D., Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z.: Risk assessment for silver nanoparticles in environment. *Mineralia Slovaca*, 2010, vol. 42, 337–341.
31. Małecka B.: *Nanotechnologie i nanoprodukty. Wszechświat*, 2007, nr 108, 112–115.
32. Martínez-Castañón G.A., Niño-Martínez N., Martínez-Gutierrez F., Martínez-Mendoza J.R., Ruiz F.: Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, vol. 10, 1343–1348.
33. Nair R., Varghese S.H., Nair B.G., Maekawa T., Yoshida Y., Kumar D.S.: Nanoparticulate material delivery to plants. *Plant Science*, 2010, vol. 179, nr 3, 154–163.
34. Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N.B., Filser J., Miao A.-J., Quigg A., Santschi P.H., Sigg L.: Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi. *Ecotoxicology*, 2008, vol. 17, 372–386.
35. Nelson M., Shipbaugh C.: *The potential of nanotechnology for molecular manufacturing*, Rand Monograph Report, Santa Monica 1995.
36. Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K., Nath S., Pal

- T.: General method of synthesis for metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2004, vol. 6, 411–414.
37. Prabhu S., Poulose E.K.: Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*, 2012, vol. 2, Article ID: 32.
 38. Pruszyński S., Podgórska B.: *Poradnik ochrony roślin: zasady bezpiecznego i skutecznego stosowania metod i środków ochrony roślin: praca zbiorowa*, Instytut Ochrony Roślin, Poznań 1994.
 39. Pulit J., Banach M., Kowalski Z.: Właściwości nanocząstek miedzi, platyny, srebra, złota i palladu. *Czasopismo Techniczne*, 2011, nr 2-Ch, 197–209.
 40. Rai M., Yadav A., Gade A.: Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 2009, vol. 27, 76–83.
 41. Ratner M., Ratner D.: *Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea*, Pearson Education Inc. New Jersey 2003.
 42. Roy S., Mukherjee M., Chakraborty S., Das T.K.: Biosynthesis, characterisation & antifungal activity of silver nanoparticles synthesized by the fungus *Aspergillus foetidus* MTCC8876. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2013, vol. 8, nr 1, 197–205.
 43. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG.
 44. Schulenburg M.: *Nanotechnologia. Innowacje dla świata przyszłości*, Komisja Europejska, Dykrecja Generalna ds. Badań Naukowych, Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF, Berlin 2007.
 45. Shankar S.S., Rai A., Ahmad A., Sastry M.: Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 275, 496–502.
 46. Siegrist M., Cousin M.-E., Kastenholz H., Wiek A.: Research report, public acceptance of nanotechnology foods and food packaging: the influence of affect and trust. *Appetite*, 2007, vol. 49, 459–466.
 47. Sobczak-Kupiec A., Burgiel Z.J., Wójcik A., Malina D., Wzorek Z.: Wpływ suspensji nanocząstek srebra i złota na wzrost wybranych fitopatogenicznych grzybów. *Przemysł Chemiczny*, 2012, tom 91, nr 9, 1816–1819.
 48. Sobczak-Kupiec A., Tyliczszak B., Bialik-Wąs K., Malina D., Burgiel Z.: Wybrane metody otrzymywania materiałów w skali nanometrycznej, W: Klimecka-Tatar D. *Inżynieria Stomatologiczna – Biomateriały, Materiały i technologie w inżynierii dentystycznej*, Ustroń 2014a.
 49. Sobczak-Kupiec A., Tyliczszak B., Bialik-Wąs K., Malina D., Burgiel Z.: Opis wybranych technik bottom up i metod biologicznych stosowanych w nanotechnologii, W: Klimecka-Tatar D. *Inżynieria Stomatologiczna – Biomateriały Materiały i technologie w inżynierii dentystycznej*, Ustroń 2014b.
 50. Sobczak-Kupiec A., Tyliczszak B., Burgiel Z.J., Malina D., Bialik-Wąs K., Wzorek Z.: Nanocząstki metaliczne jako składniki preparatów agrochemicznych. *Przemysł Chemiczny*, 2014, nr 93, 1730–1733.
 51. Song J.Y., Kim B.S.: Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2009, vol. 32, 79–84.
 52. Thakkar K.N., Mhatre S.S., Parikh R.Y.: Biological synthesis of metallic nanoparticle. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2010, vol. 6, 257–262.
 53. Wolny-Koładka K., Malina D., Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z.: Synteza i charakterystyka fizykochemiczna nanocząstek srebra oraz ocena ich toksyczności w stosunku do grzybów z gatunku *Fusarium culmorum* izolowanych z pszenicy ozimej. *Polish Journal of Agronomy*, 2013, vol. 15, 69–74.
 54. Wrzostek J., Gworek B., Maciaszek D.: Środki ochrony roślin w aspekcie ochrony środowiska. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2009, nr 39, 75–88.
 55. Wzorek Z., Konopka M.: Nanosrebro – nowy środek bakteriobójczy. *Czasopismo Techniczne*, 2007, nr. 1-Ch, 2007, 175–181.
 56. Xu J., Han X., Liu H., Hu Y.: Synthesis and optical properties of silver nanoparticles stabilized by gemini surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 273, 179–183.
 57. Yoshimura H.: Protein-assisted nanoparticle synthesis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, vol. 282–283, 464–470.
 58. Zawrah M.F., El-Moez S.I.: Antimicrobial activities of gold nanoparticles against major foodborne pathogens. *Life Science Journal*, 2011, vol. 8, nr 4, 37–44.
 59. Zhang W., Qiao H., Chen J.: Review. Synthesis of silver nanoparticles – Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. *Materials Science and Engineering B*, 2007, vol. 142, 1–15.