

NANOMATERIALI INGEGNERIZZATI ED ECOTOSSICITÀ

Giovanni Libralato (a), Giusy Lofrano (b), Francesco Aliberti (a), Marco Guida (a)

(a) Dipartimento di Biologia, Università Federico II, Napoli

(b) Dipartimento di Chimica e Biologia, Università di Salerno, Fisciano (SA)

Le nanotecnologie rappresentano uno dei campi di ricerca più innovativi dell'ultimo secolo, essendo in grado di modificare profondamente le proprietà fisico-chimiche della materia in funzione della relativa dimensione (Minetto *et al.*, 2016; Minetto *et al.*, 2014). A causa della maggiore superficie specifica in volume, i nanomateriali possono avere proprietà diverse rispetto allo stesso materiale privo delle caratteristiche di nanoscala, ottenendo ad esempio una maggiore efficienza catalitica, conduttività elettrica, durezza e resistenza. Secondo la *European Chemical Agency* (2018), i nanomateriali sono sostanze chimiche o materiali composti da particelle con almeno una delle dimensioni compresa tra 1 e 100 nanometri (nm). In particolare, sulla base della raccomandazione della Commissione Europea 2011/696/EU, con "nanomateriale" s'intende un materiale naturale, derivato o fabbricato contenente particelle allo stato libero, aggregato (es. particella composta da particelle fuse o fortemente legate fra loro) o agglomerato (es. insieme di particelle o aggregati con legami deboli in cui la superficie esterna risultante è simile alla somma delle superfici dei singoli componenti), e in cui, per almeno il 50% delle particelle nella distribuzione dimensionale numerica, una o più dimensioni esterne siano comprese fra 1 nm e 100 nm. In casi specifici, e laddove le preoccupazioni per l'ambiente, la salute, la sicurezza e la competitività lo giustifichino, la soglia del 50% della distribuzione dimensionale numerica può essere sostituita da una soglia compresa fra l'1% e il 50%. In deroga a questa definizione, però, anche i fullereni, i fiocchi di grafene e i nanotubi di carbonio a parete singola con una o più dimensioni esterne inferiori a 1 nm dovrebbero essere considerati nanomateriali.

Le nanotecnologie presentano un'ampia gamma di applicazioni comprendendo materiali nanostrutturati dalle singole particelle, alla funzionalizzazione delle superfici, sino alla produzione di materiali nanocompositi (es. nanocristalli, *nanocluster*, *quantum dot*, nanofili, nanotubi, matrici di nanoparticelle, superfici e film sottili) e sono in rapida espansione sul mercato europeo, dove è già presente un gran numero di prodotti contenenti nanomateriali (es. batterie, rivestimenti, indumenti antibatterici, cosmetici e prodotti alimentari).

Tuttavia, se da un lato i nanomateriali offrono opportunità tecniche e commerciali di grande interesse, dall'altro possono comportare rischi per l'ambiente e sollevare preoccupazioni per la salute e la sicurezza dell'uomo e degli animali.

Le definizioni che li contraddistinguono sono utilizzate primariamente per identificare i materiali che necessitano di particolari precauzioni, ad esempio, in merito alla valutazione del rischio e alla composizione da indicare in etichetta. Queste disposizioni non sono parte della definizione, ma di legislazioni specifiche nelle quali la definizione di nanomateriali può essere utilizzata come nel caso dei cosmetici (Regolamento CE 1223/2009). Attualmente, a livello europeo sono presenti varie norme e guide tecniche che fanno riferimento ai nanomateriali. Al fine di assicurare una relativa conformità normativa, qualora i nanomateriali siano utilizzati in vari contesti, l'obiettivo delle raccomandazioni è di assicurare riferimenti trasversali coerenti, anche nei vari settori di applicazione. Se un materiale è presente in forma nanoscopica nell'ambito di un certo settore produttivo, sarà trattato come tale anche negli altri settori applicativi. La tabella di marcia dell'UE in merito ai modelli di rilascio-trasporto-destino dei nanomateriali prevede: la

definizione e prioritizzazione dei processi di rilascio attraverso delle simulazioni a scala laboratorio e una comprensione della modalità dei processi; il miglioramento e validazione dei modelli di rilascio per l'esposizione in ambito lavorativo, i consumatori, la popolazione e l'ambiente più in generale, incluse le emissioni diffuse entro il 2020, e il miglioramento e validazione dei modelli di trasporto ambientale includendo l'interazione dei nanomateriali con l'ambiente nonché le loro trasformazioni chiave in tutti i comparti ambientali entro il 2025 (Savolainen, 2013).

I nanomateriali non sono intrinsecamente pericolosi di per sé, ma vi è la necessità di effettuare delle specifiche valutazioni con un approccio del tipo “caso per caso” tanto da determinare la nascita dell’“eco-nanotossicologia”. Perciò la definizione sinora data ha come obiettivo quello di fornire dei criteri chiari per identificare i materiali da avviare all’analisi del rischio per valutare l’opportunità di intraprendere le azioni (ndr prescrizioni) più adeguate al caso. Dato il principio di precauzione e nell’ottica dell’ottimizzazione delle risorse, l’obiettivo del legislatore è quello di sostenere l’approccio del *safe-by-design*. L’obiettivo è integrare la conoscenza sui potenziali effetti avversi dei nanomateriali per la salute umana e l’ambiente nel processo di disegno e fabbricazione eliminando all’origine eventuali criticità. Questo approccio implica che funzionalità e sicurezza siano considerate in modo integrato sin dalle prime fasi dei processi di ricerca, sviluppo e innovazione (Schwarz-Plaschg *et al.*, 2017).

Tra i nanomateriali più diffusi a livello commerciale globale vi sono in ordine decrescente (di mediana) gli ossidi di silicio (SiO_2 , 5500 t/a), titanio (TiO_2) (5500 t/a), nanotubi di carbonio (*Carbon NanoTubes*, CNT, 300 t/a), gli ossidi di zinco (ZnO) (550 t/a), ferro (FeOx , 55 t/a), alluminio (AlOx , 55 t/a), cerio (CeOx , 55 t/a), il nano-argento (nAg, 55 t/a), i fullereni (0,6 t/a), e i quantum dot (QD, 0,6 t/a) (Piccinno *et al.*, 2012). La richiesta mondiale di nanomateriali ha subito un forte incremento negli ultimi dieci anni con uno spostamento della produzione e dei consumi dall’Europa verso il sud-est asiatico (Inshakova & Inshakov, 2017). Anche in campo alimentare e nei prodotti per la cura della persona, l’utilizzo dei nanomateriali è andato diffondendosi al punto tale da poter stimare un *Average Daily Intake* (ADI) per alcuni di essi, come nel caso del nano- TiO_2 che può raggiungere anche i 2 mg (kg peso/giorno) -1 tra i soggetti con età compresa tra 1,5 e 10 anni data la sua presenza specialmente in caramelle, panna, e glassa per dolci e con effetti ancora poco noti sul lungo termine (Weir *et al.*, 2012).

Dato l’utilizzo dei nanomateriali in vari settori, è attesa una loro presenza nelle matrici ambientali considerando possibili dispersioni durante il loro ciclo produttivo, il rilascio durante l’uso e la gestione dei prodotti contenenti nanomateriali a fine vita. Tre sono le principali vie di diffusione attese quali lo scarico delle acque reflue, il ciclo dei rifiuti solidi e l’aerosol atmosferico a cui possono seguire una serie di interazioni con le particelle di argilla presenti nel suolo/sedimento, il particolato sospeso in colonna d’acqua e d’aria, la sostanza organica naturale che ne condizionano la biodisponibilità e l’eventuale sequestro. Il rilascio intenzionale in ambiente è ancora limitato a casi isolati e generalmente associato a procedure di riqualificazione ambientale come nel caso delle bonifiche con ferro nano-zerovalente (Lofrano *et al.*, 2017). Particolare importanza riveste, quindi, la valutazione degli effetti dei nanomateriali ingegnerizzati rispetto al biota acquatico considerando la possibile persistenza, tossicità e bioaccumulabilità dei nanomateriali.

Rispetto ai tradizionali approcci di valutazione del rischio, i nanomateriali presentano delle caratteristiche tali da richiedere specifici approfondimenti al fine di determinare i parametri caratteristici come la concentrazione efficace mediana (*median Effective Concentration*, EC_{50}) ovvero la concentrazione a cui non è possibile osservare nessun effetto avverso statisticamente significativo rispetto al controllo negativo (*No Observed Adverse Effect Concentration*, NOAEC). Sovente, è necessario procedere alla comparazione dei nanomateriali con il materiale non nano-strutturato corrispondente (*bulk*), al fine di comprendere il ruolo che la nanoscala del materiale

medesimo potrebbe avere nella definizione delle sue possibili criticità ambientali. Inoltre, risulta imprescindibile valutare anche il ruolo di eventuali agenti di copertura (*coating*) o mezzi di dispersione.

Da un punto di vista ecotossicologico i nanomateriali presentano delle singolarità tali da richiedere una “personalizzazione” del processo valutativo rispetto alle tradizionali sostanze chimiche avendo evidenziato sinora numerose criticità sperimentali a causa di fattori di confusione (es. *coating* come fonte alimentare per il target biologico o come tossico aggiuntivo, chelazione, effetti della fase ionica, aggregazione e sedimentazione) e dosaggi inaccurati delle concentrazioni valutate (Petersen *et al.*, 2014). Anche i processi di standardizzazione dei metodi per valutare da un punto di vista della tossicità i nanomateriali risultano essere in ritardo proprio per le criticità presentate e la costante accelerazione nella produzione di nuovi nanomateriali. Attualmente, esistono delle linee guida OECD (2014) per la valutazione dell’ecotossicità di nanomateriali ingegnerizzati e uno standard NIST (*National Institute of Standards and Technology*) per la preparazione di dispersioni di nano-TiO₂ per valutazioni ecotossicologiche (Taurozzi *et al.*, 2012).

Negli ultimi dieci anni, le conoscenze sulle sorgenti, il destino e gli effetti dei nanomateriali nell’ambiente sono progredite in modo significativo. A parte la necessità di considerare concentrazioni ambientalmente rilevanti (non mg/L, bensì µg/L o ng/L) e di valutare gli effetti sul modello biologico durante la fase espositiva, ci sono numerosi aspetti ancora da indagare in ambito eco-nanotossicologico soprattutto in riferimento alla loro interazione con le altre sostanze presenti in ambiente con riferimento agli effetti in miscela. Il comparto suolo, ad esempio, deve essere ancora adeguatamente investigato per comprendere come le sue proprietà possano influire sugli effetti dei nanomateriali presenti così come il ruolo dei *coating* che è ancora scarsamente trattato in letteratura. Infine, poco è ancora noto sugli effetti a livello di comunità ed ecosistema specialmente per quei nanomateriali che sono in grado di accumulare in certi comparti ambientali (es. sedimento) e di magnificare lungo la catena trofica. Osservazioni a lungo termine non sono ancora disponibili considerando le reti trofiche sia in senso verticale sia orizzontale (Bundschuh *et al.*, 2018).

Bibliografia

- Bundschuh M, Filser J, Lüderwald S, McKee MS, Metreveli G, Schaumann G E, Schulz R, Wagner S. Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environ Sci Eur* 2018;30(1):6.
- Inshakova E, Inshakov O. World market for nanomaterials: structure and trends. In: Guéhot S (Ed.). *MATEC Web of Conferences*. Les Ulis: EDP Sciences; 2017. p. 1-5.
- Lofrano G, Libralato G, Brown J. *Nanotechnologies for environmental remediation: applications and implications*. Cham: Springer International Publishing AG; 2017.
- Minetto, D, Volpi Ghirardini A, Libralato G. Saltwater ecotoxicology of Ag, Au, CuO, TiO₂, ZnO and C60 engineered nanoparticles: An overview. *Environ Int* 2016;92:189-201.
- Minetto D, Libralato G, Volpi Ghirardini A. Ecotoxicity of engineered TiO₂ nanoparticles to saltwater organisms: an overview. *Environ Int* 2014;66:18-27.
- Organisation for Economic Co-operation Development. *Ecotoxicology and environmental fate of manufactured nanomaterials: Test guidelines. Expert Meeting Report*. Paris: OECD; 2014. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials, No. 40. (ENV/JM/MONO(2014)1)
- Petersen EJ, Henry TB, Zhao J, MacCuspie RI, Kirschling TL, Dobrovolskaia MA, Hackley V, Xing B, White JC. Identification and avoidance of potential artifacts and misinterpretations in nanomaterial ecotoxicity measurements. *Environ Sci Technol* 2014;48(8):4226-46.

- Piccinno F, Gottschalk F, Seeger S, Nowak B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the World. *Journal of Nanoparticles Research* 2012;14(9):1109.
- Savolainen K, Backman U, Brouwer D, Fadeel B, Fernandes T, Kuhlbusch T, Landsiedel R, Lynch I, Pylkkänen L. *Nanosafety in Europe 2015-2025: Towards safe and sustainable nanomaterials and nanotechnology innovations*. Helsinki: Finnish Institute of Occupational Health; 2013.
- Schwarz-Plaschg C, Kallhoff A, Eisenberger I. Making nanomaterials safer by design? *NanoEthics* 2017;11(3):277-81.
- Taurozzi JS, Hackley VA, Wiesner MR. *Preparation of a nanoscale TiO₂ aqueous dispersion for toxicological or environmental testing*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology; 2012; NIST Special Publication. 2012; p. 1200-3.
- Weir A, Westerhoff P, Fabricius L, Hristovski K, Von Goetz N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environ Sci Technol* 2012;46(4):2242-50.