

I nanomateriali e l'ambiente

Le nanotecnologie intendono ingegnerizzare la materia sfruttando le speciali proprietà che essa esibisce nella scala nanometrica per creare nuovi prodotti. Tali proprietà implicano una maggiore reattività chimica, una maggiore resistenza e conducibilità elettrica e, potenzialmente, una più accentuata attività biologica. Questa può avere non solo valenza positiva (attività antiossidante, penetrazione delle barriere cellulari per il rilascio di farmaci), ma anche negativa (ad es. tossicità, induzione di stress ossidativo o di disfunzione cellulare). Pertanto, oltre al grande interesse applicativo, le nanotecnologie hanno suscitato l'attenzione della comunità scientifica e delle autorità legislative per le specifiche interazioni che si possono generare con gli esseri viventi e con l'ambiente

DOI 10.12910/EAI2015-032

■ S. Manzo, G. Rametta, M. L. Miglietta, G. Di Francia

Con l'avvento dei nanomateriali si è aperto un nuovo fronte di sviluppo tecnologico: le nanotecnologie. Le nanotecnologie intendono ingegnerizzare la materia sfruttando le speciali proprietà che essa esibisce nella scala nanometrica per creare nuovi prodotti. Esse forniscono, pertanto, una base per l'innovazione in molti campi di attività, da quello farmaceutico a quello degli attrezzi ginnici, producendo un incremento esponenziale sia nello sviluppo delle tecnologie di prodotto sia nello sviluppo di nuovi materiali.

La quantità di prodotti in commercio contenenti nanoparticelle o nano fibre sta crescendo notevolmente: nel 2006 erano presenti sul mercato solo 212 prodotti, che sono diventati 609 nel 2008 ed infine 1.628 nell'ottobre del 2013 (Project on Emerging Nanotechnologies, 2014) [1].

In Tabella 1 sono riportati i settori na-

Categorie prodotti	2006	2008	2011	2013
Salute e fitness	120	369	738	788
Casa e giardino	25	69	209	221
Auto	10	35	126	142
Cibo e bevande	25	68	105	194
Prodotti trasversali	10	12	82	83
Elettronica e computer	30	51	59	61
Elettrodomestici	10	22	44	48
Beni per l'infanzia	5	17	30	29

TABELLA 1 L'incremento dei prodotti "nanotech" nelle varie categorie

Fonte: <http://www.nanotechproject.org/inventories/>

notecnologici più rilevanti ed il relativo numero di prodotti in commercio.

Il motivo dell'incremento nell'utilizzo dei nano materiali nei prodotti è legato principalmente alle peculiari caratteristiche fisico-chimiche dei materiali in dimensioni "nano", minori cioè di 100 nanometri, rispetto a materiali della stessa composizione ma non nano-strutturati (Figura 1).

Tali proprietà sono attribuibili

all'aumentata area superficiale per unità di massa delle nanoparticelle che implica una maggiore reattività chimica, una maggiore resistenza e conducibilità elettrica e, potenzialmente, una più accentuata attività

Contact person: Sonia Manzo
sonia.manzo@enea.it

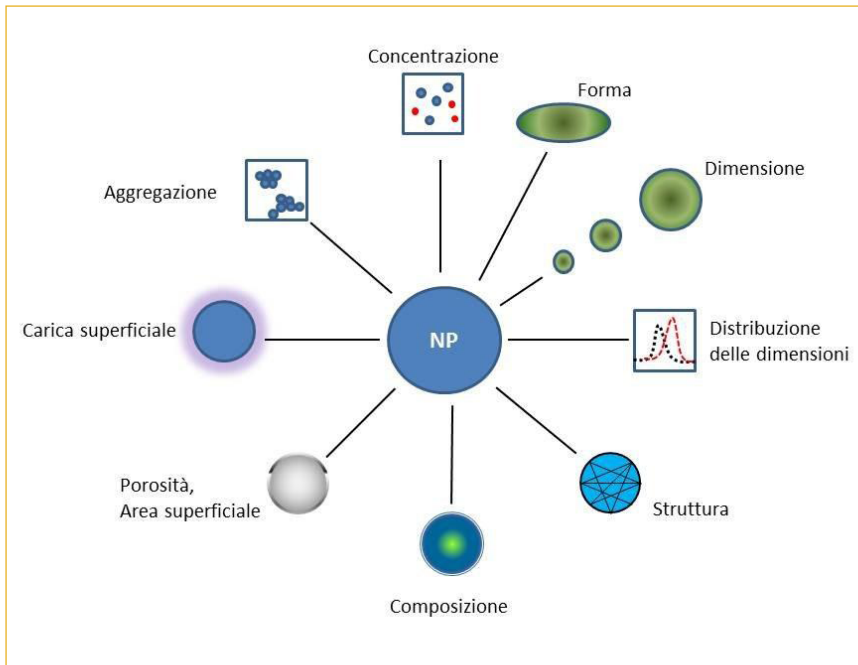


FIGURA 1 Caratteristiche chimico-fisiche delle nanoparticelle di particolare rilievo

biologica [2]. Questo incremento potenziale dell'attività biologica può avere non solo valenza positiva (attività antiossidante, penetrazione delle barriere cellulari per il rilascio di farmaci), ma anche negativa (ad es. tossicità, induzione di stress ossidativo o di disfunzione cellulare). Pertanto, oltre al grande interesse applicativo, le nanotecnologie hanno suscitato l'attenzione della comunità scientifica e delle autorità legislative per le specifiche interazioni che si possono generare con gli esseri viventi e con l'ambiente. Poiché la produzione globale e l'uso dei nano materiali (NM) aumenta progressivamente ed è proiettato a crescere ad oltre mezzo milione di tonnellate nel 2020, il loro rilascio in ambiente deve essere seriamente

considerato così come anche il loro impatto. Pertanto negli ultimi anni accanto ai numerosi studi riguardanti gli effetti dei NM sugli uomini si è sviluppato un interesse crescente sulla diffusione, sul destino e sugli effetti indesiderati dei NM una volta rilasciati in ambiente. Uno degli obiettivi che ne deriva è trovare il modo per rendere tale progresso ecosostenibile. Sebbene i NM siano presenti naturalmente in ambiente (per esempio minerali, molecole, e prodotti di batteri) e siano stati utilizzati intenzionalmente per secoli (per esempio coloranti metallici) la loro produzione sistematica risale agli ultimi decenni. Le nano particelle ingegnerizzate sono composte da un'ampia varietà di materiali e si presentano in forme e taglie diffe-

renti rispetto ai materiali naturali, pertanto la comunità scientifica ha ritenuto necessaria la valutazione dell'impatto delle particelle in nanoscala sull'ecosistema nel campo emergente della nano eco tossicologia.

La nanoecotossicologia

L'ecotossicologia è la scienza che studia gli effetti dei contaminanti sui costituenti della biosfera. Sebbene sia un campo relativamente nuovo, la ricerca ecotossicologica si sta evolvendo rapidamente soprattutto a causa dell'interesse suscitato dall'incremento del settore produttivo industriale. L'ecotossicologia sta diventando pertanto una parte importante nella valutazione del rischio ambientale ed ecologico e nella definizione delle politiche ambientali.

Di fatto, diversamente dall'approccio chimico analitico, la valutazione ecotossicologica integra gli effetti derivanti da vari input di contaminazione. L'introduzione, quindi, di criteri di valutazione basati anche sulla ecotossicità nelle politiche attualmente adottate potrebbe permettere di avere una comprensione più approfondita del rischio ambientale.

In particolare la valutazione ecotossicologica assume importanza strategica nel caso di nuovi contaminanti, quali possono essere i NM. Abbiamo visto che la riduzione della dimensione delle particelle nella scala dei nanometri modifica in modo sostanziale le caratteristiche chimico-fisiche del materiale ed in particolare la reattività superficiale.

Queste caratteristiche ne influenzano e determinano quindi una nuova e spesso imprevista modalità di interazione con l'ambiente e quindi con gli organismi viventi rispetto allo stesso composto non nano.

È infatti comunemente accettato che l'elevata area superficiale genera una reattività potenziata dei NM, che può spesso condurre ad una maggiore biodisponibilità e tossicità. Pertanto accurate caratterizzazioni dei nanomateriali sono essenziali per produrre le basi per la conoscenza delle proprietà in dotte dalla nanostruttura e del loro effetto biologico.

Gli studi ecotossicologici si propongono di descrivere la tossicità delle nanoparticelle in sistemi di laboratorio o in piccoli mesocosmi utilizzando procedure e metodi derivanti dall'ecotossicologia classica.

Ci si è posti subito il dubbio sull'opportunità di tale utilizzo e pertanto una parte della ricerca si è indirizzata alla stesura di metodi appositi. Accanto all'ampio utilizzo di metodi non standard nella comunità scientifica, esistono molti metodi standardizzati per la valutazione ecotossicologica delle sostanze chimiche come le procedure OECD ed i protocolli ASTM, US EPA. Tutti questi test standardizzati, tuttavia, sono stati stabiliti e validati utilizzando le sostanze chimiche tradizionali. In conseguenza anche se esiste un generale consenso su tali procedure si rende sempre più evidente la necessità di modifiche ed ottimizzazioni dei protocolli esistenti per renderli utilizzabili con i NM. Negli ultimi anni molteplici iniziative sono state avviate in tal senso, a partire dal "the OECD programme (2010)"

[3] al progetto Nanoreg (2012-2016) [4], con l'obiettivo generale di "testare i test" per arrivare a protocolli condivisi utili per definire la "safety" dei NM.

Le principali problematiche che devono essere studiate e considerate quando si deve testare la ecotossicità di un NM riguardano la esposizione (mantenere la concentrazione durante il test), la caratterizzazione del mezzo di coltura durante l'esperimento, l'utilizzo di agenti e processi per permettere la dispersione dei NM come anche la corretta interpretazione dei risultati.

Sebbene il numero di prodotti commercializzati contenenti nanoparticelle sta crescendo e nuovi nanomateriali si stanno continuamente sviluppando, solo alcuni NM sono attualmente utilizzati in un ampio numero di prodotti o in un ampio

volume, pertanto solo un piccolo subset di essi saranno rilasciati in ambiente nei prossimi decenni in grandi quantità. Questi includono argento, ossido di titanio, ossido di zinco, silicio e materiali a base di carbonio (quali nano tubi di carbonio e fullereni) pertanto questi materiali costituiscono il focus della ricerca e degli studi in nanoecotossicologia.

Input di nanomateriali in ambiente

Di fatto la produzione e l'utilizzo di prodotti contenenti NM comporta un certo rilascio in aria, in acqua, nei suoli (Figura 2).

L'entità di tale rilascio dipenderà dalla quantità di utilizzo di un certo prodotto, dalla modalità d'uso e dal-

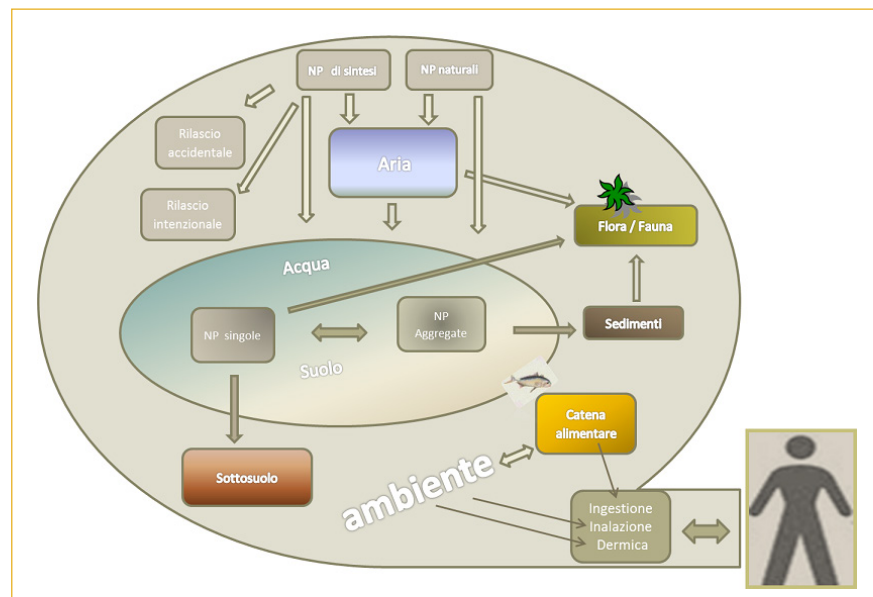


FIGURA 2 Rappresentazione schematica delle vie di diffusione ed esposizione delle nanoparticelle in ambiente

la concentrazione dei NM all'interno del prodotto stesso. Ad esempio le creme solari e gli altri cosmetici come balsamo per capelli, gel corpo, latte idratante, creme da barba, lozioni e trucchi, ormai quasi sempre costituiti almeno in parte da NM, possono immettersi nelle acque superficiali e marine direttamente durante il nuoto o il bagno o indirettamente durante il lavaggio ed ogni giorno in Europa ne vengono consumati circa 2 milioni di tonnellate. La possibilità di sversamento dei NM non è solo accessoria all'utilizzo di determinati prodotti. Difatti l'uso di NM quali nanoparticelle di ferro zerovalente, nanopolimeri e nanoparticelle di ossido di zinco per la bonifica di acque sotterranee o di suoli contaminati mediante iniezione diretta nel sottosuolo è già una realtà (*nanoremediation*). L'immissione di queste nanoparticelle può quindi causare contaminazione secondaria o altri effetti ambientali sugli organismi del suolo e dell'acqua e ad oggi gli studi sulla valutazione del rischio connesso sono ancora in fase preliminare. I compartimenti ambientali interessati alla contaminazione da NM sono strettamente correlati ai vari tipi di prodotti impiegati, anche se esiste un notevole grado di incertezza legato alla mancanza di dati precisi sui quantitativi contenuti in ciascun prodotto. La natura dell'esposizione di ogni comparto ambientale dipende da una serie di processi di trasporto e di trasformazione che avvengono nei sistemi di trattamento o direttamente in acqua, aria, suolo. In particolare il destino dei NM emessi direttamente in atmosfera è molto complesso.

Essi possono fungere da nuclei di aggregazione e risultare quindi inglobati in particelle di dimensioni maggiori o in aerosol, depositarsi nei bacini idrici e nel suolo fino a risospendersi sotto forma di aerosol. Tra le principali vie di ingresso dei NM in ambiente acquatico, si annoverano le emissioni dagli impianti di trattamento reflui, l'ingresso diretto attraverso la *nanoremediation*, l'utilizzo di prodotti chimici spray per l'agricoltura, la lisciviazione da suoli contaminati, la deposizione atmosferica e l'ingresso attraverso il sistema fognario. Una volta introdotte in ambiente acquatico, le nanoparticelle vanno incontro ad una serie di processi di aggregazione, sedimentazione, degradazione biologica e dissoluzione che modificano il loro destino.

Concentrazione di NM in ambiente

Alcune delle difficoltà nella definizione delle concentrazioni di NM in ambiente sono dovute allo scarso numero di dati sulla presenza e sulla concentrazione dei NM nei

prodotti in commercio [5-6]. Inoltre le trasformazioni dei NM, come la dissoluzione, l'agglomerazione e la sedimentazione, possono modificare la distribuzione e l'estensione del rilascio ambientale.

Nonostante queste carenze, sono state fatte alcune stime approssimative delle concentrazioni ambientali previste (PEC) di alcuni NM, mediante dei modelli matematici per la valutazione del rischio, basate sulle attuali conoscenze delle trasformazioni e su alcuni approcci sperimentali per la definizione del destino ambientale.

Dall'osservazione della Tabella 2 e in particolare degli intervalli riportati per i singoli NM si evince che questi valori sono stati calcolati considerando talvolta le varie specie del materiale e talaltra considerando solo la specie predominante. Ciò mette in evidenza che la misura reale del rilascio ambientale necessita dello sviluppo di nuove metodiche e di avanzamenti tecnologici che permettano di avere a che fare da una parte con matrici complesse come quelle ambientali e dall'altra con materiali con caratteristiche primarie dinamiche, non statiche.

Argento	0,088 ng/l acqua superficiale 0,0164-17 µg/l effluente impianto depurazione 1,29-39 mg/kg fanghi impianto depurazione	[7,8,9,10] [9,10] [9,10]
Ossido titanio	21-10000 ng/l acqua superficiale 1-100 µg/l effluente impianto depurazione 100-2000 mg/kg fanghi impianto depurazione	[7,8,9,11,12,15] [9,13,14] [9,12,13]
Ossido di zinco	1-10000 ng/l acqua superficiale 0,22-1,42 µg/l effluente impianto depurazione 13,6-64,7 mg/kg fanghi impianto depurazione	[9] [9] [9]
NM a base di carbonio	0,001-0,8 ng/l acqua superficiale 3,69-32,66 ng/l effluente impianto depurazione 0,0093-0,147 mg/kg fanghi impianto depurazione	[7,9] [9] [9]

TABELLA 2 Concentrazioni ambientali previste (PEC) di NM maggiormente utilizzati nei tre principali comparti ambientali

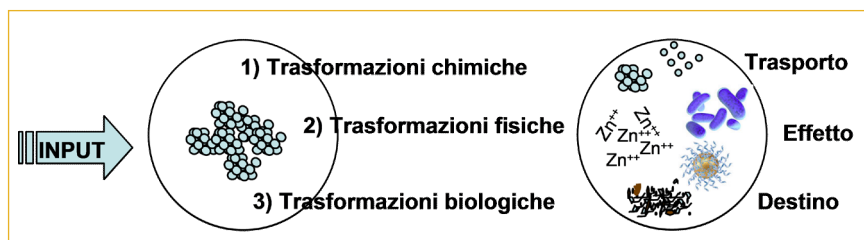


FIGURA 3 Possibili trasformazioni di nanomateriali a livello ambientale

Trasformazioni di nanomateriali in ambiente

Le nanoparticelle in seguito alla loro alta reattività vengono trasformate dal loro stato originale di sintesi indipendentemente dal tipo, dalla quantità o dal percorso di rilascio ambientale. Le trasformazioni sono il risultato di una miriade di processi chimico-fisici, incluso aggregazione/agglomerazione, reazioni redox, dissoluzione, scambi di gruppi funzionali e reazioni con biomolecole.

Queste trasformazioni modificano a loro volta il trasporto, il destino ambientale e la tossicità rendendo critico il comprendere e caratterizzare tale trasformazione. Ad esempio particelle metalliche di Ag, una volta rilasciate in ambiente, si ossideranno e diventeranno solforate. La solforazione cambia il loro stato di aggregazione, la chimica di superficie e cambia pertanto la loro capacità di rilascio di ioni Ag e la loro persistenza e tossicità [16,17]. Similmente l'interazione tra i NM e la sostanza organica naturale porta ad un rivestimento analogo alle proteine della corona dei sistemi dei mammiferi, che cambia completamente il loro stato di aggregazione, deposizione e la loro tossicità [18].

Risulta pertanto necessario per valutare il rischio ambientale connesso con l'utilizzo di tali NM allargare la nostra conoscenza e focalizzare gli studi sulle loro trasformazioni (Figura 3).

Trasformazioni chimiche

Riduzione e ossidazione sono processi accoppiati che avvengono in sistemi naturali e che prevedono il trasferimento di elettroni. Alcuni NM possono essere composti (es. metalli) o possono contenere costituenti che effettuano tali processi sia in ambiente acquatico che in ambiente terrestre. Le acque naturali ed i suoli areati sono ambienti prevalentemente ossidanti, mentre i sedimenti ricchi di carbonio e le acque sotterranee possono risultare fortemente riducenti. Negli ambienti di transizione è possibile anche incontrare NM con differenti stati di ossidazione.

Anche l'esposizione alla luce solare può catalizzare reazioni redox che possono condurre a sostanziali modificazioni del rivestimento, del loro stato di ossidazione e quindi della loro persistenza in ambiente acquatico.

Alcuni NM possono essere naturalmente fotoattivi e possono potenzialmente produrre Reactive Oxygen Species (ROS) quando

esposti alla luce solare. La dissoluzione e solforazione sono processi importanti che modificano la superficie dei NM soprattutto nel caso di elementi metallici come ad es. argento, zinco e rame.

Inoltre tali metalli risultano essere altamente reattivi con le biomolecole contenenti solfuri e con i solfuri contenuti nei sedimenti nel suolo e nell'aria. La formazione di un rivestimento relativamente insolubile di metallo e zolfo può indurre l'aggregazione e la precipitazione in matrici ambientali. Inoltre l'assorbimento di macromolecole organiche o inorganiche sulla superficie di NM può modificare sostanzialmente le caratteristiche chimiche della superficie e pertanto il comportamento in ambiente. Per esempio l'assorbimento di polimeri diminuisce la capacità di reazione di un NM con il silicio e quindi ne incrementa la mobilità nell'ambiente e magari ne riduce l'efficacia nell'utilizzo negli impianti di trattamento [19].

Trasformazioni fisiche

L'aggregazione di nanoparticelle riduce l'area di superficie e tale aggregazione modifica ovviamente il trasporto, la sedimentazione, la reattività e l'assorbimento. Di fatto in assenza di un agente che lo impedisca, tale processo risulta essere inevitabile. L'aggregazione può essere di due tipi: omo-aggregazione ed etero-aggregazione. La prima avviene tra particelle dello stesso materiale e la seconda invece avviene tra NM e altre particelle in ambiente. L'aggregazione può ridurre la superficie di NM disponibile riducendo, quando il meccanismo di tossicità presuppone una in-

terazione con la superficie come ad es. produzione di ROS e dissoluzione, la reattività e quindi la tossicità. D'altro canto la omo/etero aggregazione può ridurre la biodisponibilità per l'organismo, per esempio a causa della dimensione.

Trasformazioni biologiche

Le trasformazioni biologiche sono inevitabili nei tessuti degli organismi viventi e nelle matrici ambientali quali i suoli. Le reazioni redox sono fondamentali per la crescita in tutti i sistemi biologici, hanno luogo sia nel citoplasma sia in sede extra cellulare attraverso le azioni degli enzimi e dei citocromi. Tali trasformazioni agiscono modificando principalmente la superficie dei NM e quindi la loro disponibilità. Un esempio di tale meccanismo di interazione è dato dal rivestimento di proteine, anche conosciuto come proteine della corona, che si viene a formare per molte classi di NM nei fluidi biologici [20,21]. La corona è spesso di natura dinamica anche se talvolta molte proteine ed altre molecole sono legati in modo irreversibile e quindi diventano parte integrante delle caratteristiche del NM stesso e conseguentemente del suo comportamento ambientale e della risposta biologica. Le proteine adsorbite possono anche offrire

una via d'ingresso per i NM nelle cellule attraverso i processi di endocitosi mediata da recettori.

Similmente ai sistemi biologici, una volta rilasciati in ambiente, i NM saranno soggetti ad interazioni con le biomolecole naturalmente presenti in ambiente come proteine, polisaccaridi e sostanza organica (SO). Le interazioni tra NM e SO producono degli aggregati con un comportamento difficile da predire. Talvolta è possibile che favoriscano l'agglomerazione e talvolta la de-agglomerazione. Il rivestimento di sostanza organica sulla superficie dei NM ne modifica quindi le caratteristiche chimiche e fisiche in dipendenza sia delle caratteristiche originarie del NM che delle caratteristiche della SO. In tutti i casi la SO ha l'effetto di mascherare a sua volta l'effetto del NM o mediante la creazione di un rivestimento o talvolta minimizzando la sua dissoluzione.

Conclusione

I NM ingegnerizzati una volta rilasciati nei sistemi naturali sono soggetti ad un sistema - ambiente che può portare le particelle molto lontano dallo stato in cui sono state fabbricate, spesso verso dei materiali pressoché sconosciuti. Caratteriz-

zare e prevedere le trasformazioni ambientali risulta essere altamente problematico per molte ragioni.

Il tipo di trasformazione dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche dell'ambiente in cui avvengono ed anche piccole variazioni possono portare a risultati completamente differenti. Inoltre le trasformazioni possono essere estremamente dinamiche, ma non facilmente reversibili, pertanto modificano sostanzialmente il destino ambientale dei NM. In aggiunta si possono avere varie trasformazioni contemporaneamente. Pertanto rispondere alla domanda su come si comporta un certo NM una volta rilasciato in ambiente richiede una conoscenza molto approfondita dell'ambiente, della matrice ambientale e del NM stesso. Esistono degli studi che tendono a semplificare e quindi a simulare ciò che potrebbe accadere in ambiente, tuttavia non abbiamo ancora a disposizione una strumentazione sufficientemente adeguata per la misura di certe caratteristiche dei NM soprattutto *in situ* o *in vivo* per quelle che sono o potrebbero diventare concentrazioni rilevanti da un punto di vista ambientale. ●

Sonia Manzo, Gabriella Rametta, Maria Lucia Miglietta, Girolamo Di Francia
ENEA, Unità Tecnica Tecnologie Portici

- [1] <http://www.nanotechproject.org/inventories/>
- [2] A.E. Nel, L. Mädler, D. Velegol, T. Xia, E. Hoek, P. Somasundaran, F. Klaessig, V. Castranova, M. Thompson (2009), Understanding the biophysicochemical interactions at the nano–bio interface. *Nat. Mater.*, 8, 543–557
- [3] OECD, 2010, Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials OECD environment, health and safety Publications Series on the Safety of manufactured nanomaterials No 26.EVV/JM/mono (2010)
- [4] NANOREG Project. EU Framework 7 Programme, contract no 310584. www.nanoreg.eu
- [5] G.E. Batley, J.K. Kirby, M.J. McLaughlin (2013), Fate and risks of nanomaterials in aquatic and terrestrial environments. *Acc. Chem. Res.*, 19, 46(3):854–62
- [6] F. Gottschalk, T. Sonderer, R.W. Scholz, B. Nowack (2010), Possibilities and limitations of modelling environmental exposure to engineered nanomaterials by probabilistic material flow analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*, 29, 1036–48
- [7] N. C. Mueller, B. Nowack, (2008), Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4447–4453
- [8] S.J. Klaine, P.J.J. Alvarez, G.E. Batley, T.F. Fernandes, et al. (2008), Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27:1825–1851
- [9] F. Gottschalk, T. Sonderer, R.W. Scholz, B. Nowack (2009), Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂), ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for different regions. *Environ. Sci. Technol.*, 43:9216–22
- [10] S.A. Blaser, M. Scheringer, M. Macleod, K. Hungerbühler (2008), Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Sci Total Environ.*, 15,390 (2-3):396–409
- [11] R. Arvidsson, S. Molander, BA Sanden, M. Hasselov (2011), Challenges in Exposure Modeling of Nanoparticles in Aquatic Environments. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 17:245–262
- [12] A. Praetorius, M. Scheringer, K. Hungerbühler (2012), Development of environmental fate models for engineered nanoparticles—a case study of TiO₂ nanoparticles in the Rhine River. *Environ. Sci. Technol.* 46(12):6705–13
- [13] MA Kiser, P Westerhoff, T Benn, Y Wang, J Pérez-Rivera, K Hristovski (2009), Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.* 43(17):6757–63
- [14] P. Westerhoff, G. Song, K. Hristovski, A. Kiser, (2011), Occurrence and Removal of Titanium at Full Scale Wastewater Treatment Plants: Implications for TiO₂ Nanomaterials. *J. Environ. Monit.*, 13, 1195–1203
- [15] F. Gottschalk, B. Nowack, (2011), The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* 13: 1145–1155
- [16] G.V. Lowry, B.P. Espinasse, A.R. Badireddy, C.J. Richardson, B.C. Reinsch, L.D. Bryant, A.J. Bone, A. Deonarine, S. Chae, M. Therezien, B.P. Colman, H. Hsu-Kim, E.S. Bernhardt, C.W. Matson, M.R. Wiesner, (2012), Long-term transformation and fate of manufactured ag nanoparticles in a simulated large scale freshwater emergent wetland. *Environ. Sci. Technol.*, 46(13):7027–36
- [17] C. Levard, B. C. Reinsch, F. M. Michel, C. Oumahi, G. V. Lowry, G. E. Brown (2011), Sulfidation processes of PVP-coated silver nanoparticles in aqueous solution: Impact on dissolution rate. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 5260–5266
- [18] D. Li, D. Y. Lyon, Q. Li, P. J. J. Alvarez (2008). Effect of soil sorption and aquatic natural organic matter on the antibacterial activity of a fullerene water suspension. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 1888–1894
- [19] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton, G. V. Lowry, (2007). Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 284–290
- [20] T. Cedervall, I. Lynch, S. Lindman, T. Berggard, E. Thulin, H. Nilsson, K. A. Dawson, S. Linse (2007) Understanding the nanoparticle protein corona using methods to quantify exchange rates and affinities of proteins for nanoparticles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104:2050–2055
- [21] I. Lynch, K. A. Dawson, (2008). Protein-nanoparticle interactions. *Nano Today*, 3 : 40–47