

dr inż. DOROTA KONDEJ
 Centralny Instytut Ochrony Pracy
 – Państwowy Instytut Badawczy
 Kontakt: dokon@ciop.pl
 DOI: 10.5604/01.3001.0012.8510

Wpływ nanorurek węglowych występujących w powietrzu środowiska pracy na układ oddechowy człowieka

Fot. Svetazl/Bigstockphoto



Nanorurki węglowe stanowią ważną grupę nanomateriałów. W artykule przedstawiono ich krótką charakterystykę oraz występowanie w powietrzu środowiska pracy. Omówiono budowę układu oddechowego człowieka, który jest główną drogą narażenia zawodowego na nanorurki węglowe oraz mechanizmy jego oczyszczania ze zdeponowanych cząstek. Zaprezentowano wyniki badań wpływu wybranych nanorurek węglowych na właściwości powierzchniowe monowarstwy utworzonej z fosfatydylocholiny, która jest głównym składnikiem surfaktantu płucnego.

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, narażenie, surfaktant płucny, monowarstwa, fosfatydylocholina

Impact of carbon nanotubes in the air of work environment on human's respiratory system

Carbon nanotubes are an important group of nanomaterials. The article presents their short characteristics and their presence in the air of work environment. The structure of the human respiratory system that is the main way of occupational exposure to carbon nanotubes, and mechanisms of its purification from deposited particles were discussed. The results of research on the influence of selected carbon nanotubes on the surface properties of a monolayer formed from phosphatidylcholine, which is the main component of the pulmonary surfactant, are presented.

Keywords: carbon nanotubes, exposure, pulmonary surfactant, monolayer, phosphatidylcholine

Wstęp

Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się nanomateriały, definiowane jako naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał, zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie od 1 do 100 nm [1]. Są one stosowane m.in. w przemyśle chemicznym (produkcja farb, lakierów i kompozytów), kosmetycznym (np. w produktach chroniących przed słońcem), farmaceutycznym (np. jako nośnik leków) i motoryzacyjnym (katalizatory paliwa, panele nadwozia, tarcze hamulcowe) oraz budownictwie (zaprawy, cementy, betony, materiały wykończeniowe i izolacyjne), elektronice, biomedycynie i bioinżynierii. Nanomateriały dzięki swoim specyficznym właściwościom przyczyniają się do poprawy parametrów użytkowych wytwarzanych produktów, takich jak wytrzymałość, przewodność cieplna, przewodność elektryczna, bakteriostatyczność, bakteriobójczość.

Doniesienia literaturowe wskazują, że mogą oddziaływać niekorzystnie na organizm człowieka [2,3]. Pomimo intensywnych badań prowadzonych w wielu ośrodkach naukowych na świecie, zagrożenia związane z narażeniem na cząstki o wymiarach w skali nano nie są jeszcze dostatecznie poznane.

Celem artykułu jest przybliżenie zagadnienia wpływu nanorurek węglowych występujących w powietrzu środowiska pracy na układ oddechowy człowieka.

Nanorurki węglowe

Ważną grupę nanomateriałów stanowią nanorurki węglowe, które charakteryzują się bardzo dużym zróżnicowaniem pod względem struktury, kształtów i rozmiarów. Zbudowane są z jednej lub wielu cylindrycznie zwiniętych

warstw grafenu (nanorurki jedno-, dwu- lub wielościennie), przy czym wielościennie nanorurki węglowe mogą mieć strukturę zwiniętej w rulon pojedynczej warstwy grafenowej lub koncentrycznie ułożonych, zamkniętych rurek o różnych średnicach [4]. Średnica nanorurek może wynosić od mniej niż 1 nm do ponad 100 nm, a ich długość może osiągać nawet kilkadziesiąt mikrometrów. Ponadto nanorurki węglowe poddawane są często funkcjonalizacji, która prowadzi do istotnych zmian w ich zachowaniu fizykochemicznym (np. właściwości hydrofilowo-hydrofobowe, kwasowo-zasadowe), elektrochemicznym i katalitycznym [5].

Szacuje się, że rynek nanorurek węglowych ma około 28% udziału w rynku nanomateriałów ogółem. Światowy rynek nanorurek węglowych został wyceniony w 2018 r. na 4,55 mld USD i przewiduje się, że do roku 2023 osiągnie poziom dwukrotnie wyższy przy rocznym wskaźniku wzrostu w wysokości 16,7% [6].

Nanorurki węglowe w powietrzu środowiska pracy

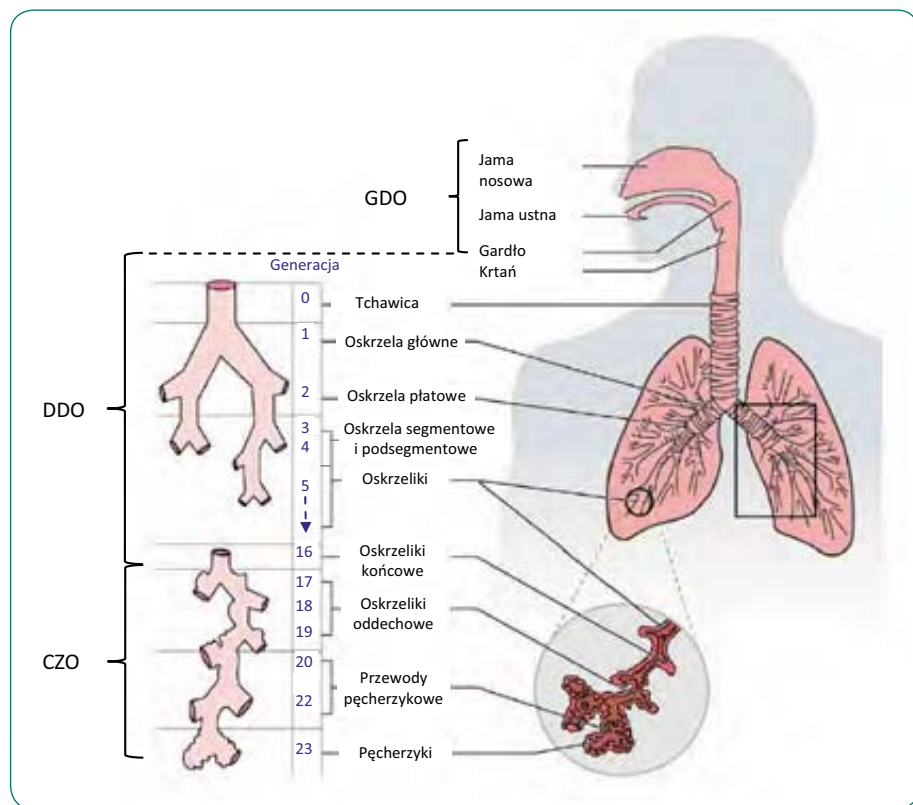
Ze względu na coraz większe wykorzystanie nanorurek węglowych w pracach badawczo-rozwojowych, jak i w praktyce przemysłowej, rośnie również liczba narażonych osób, pracujących przy ich wytwarzaniu, obróbce czy użytkowaniu [7]. Narażenie zawodowe może więc występować zarówno w laboratoriach prowadzących badania nad nanomateriałami, jak i w zakładach je produkujących lub przetwarzających.

Z uwagi na niską gęstość nanorurki węglowe są uwalniane i przedostają się do powietrza stanowisk pracy przede wszystkim w wyniku przenoszenia, ważenia i mieszania [8]. Doniesienia wskazują, że zakres stężeń nanorurek węglowych zawieszonych w powietrzu środowiska pracy może być bardzo szeroki. Han i wsp. [9] badali narażenie inhalacyjne w laboratorium badawczym, w którym wytwarzano i przetwarzano wielościennie nanorurki węglowe. Stwierdzili, że stężenie nanorurek podczas procesu ważenia wynosiło $37 \mu\text{g}/\text{m}^3$, natomiast podczas mieszania $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Z kolei Maynard i wsp. [10] prowadzili pomiary stężeń jednościennych nanorurek węglowych w zakładzie produkcyjnym, w którym nanorurki były wytwarzane z wykorzystaniem techniki ablacji laserowej (ang. *laser ablation*, LA) oraz techniki wysokociśnieniowego dysproporcjonowania tlenku węgla (ang. *high-pressure carbon monoxide*, HiPco). Wykazali, że stężenie nanorurek węglowych podczas przenoszenia materiału do dalszej obróbki wynosiło od $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (LA) do $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (HiPco). Analiza SEM wykazała, że większość nanorurek występowała w postaci aglomeratów i agregatów.

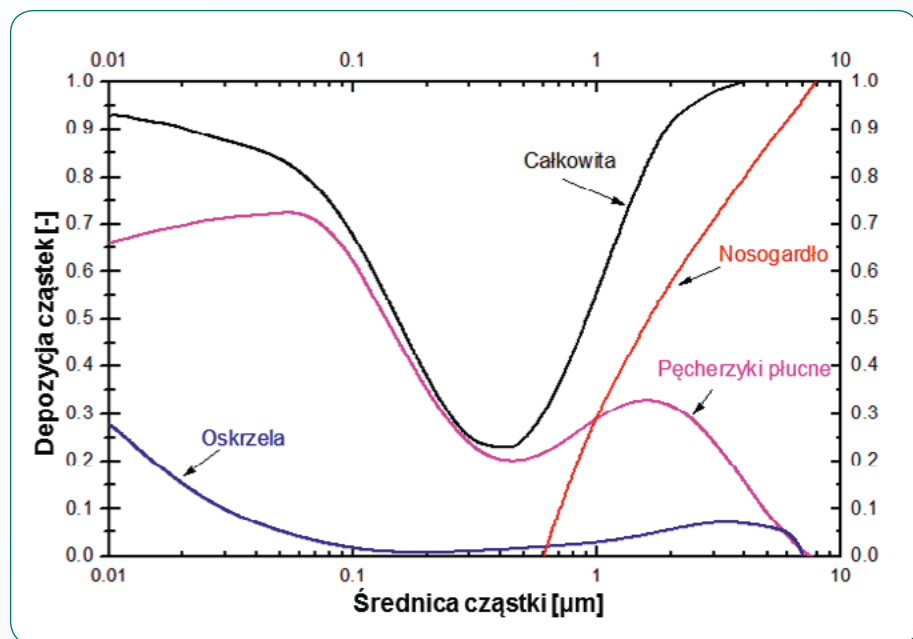
Zarys budowy układu oddechowego człowieka

Główną drogą narażenia zawodowego na nanorurki węglowe jest układ oddechowy. Cząstki aerozolowe zawieszane we wdychanym powietrzu przedostają się do organizmu człowieka przez nos i/lub usta, a następnie mogą

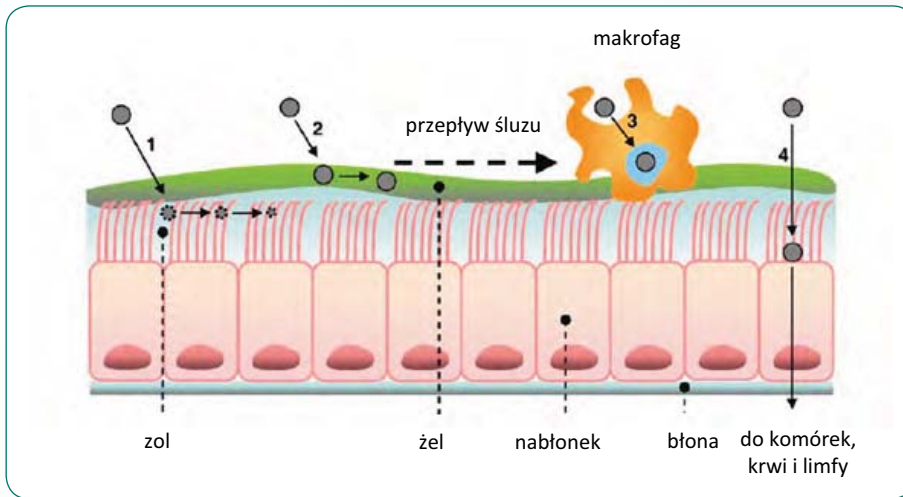
przemieszczać się przez kolejne rozgałęzienia drzewa oskrzelowego do płuc lub ulegać depozycji (osadzeniu) w poszczególnych rejonach układu oddechowego. Wdychany i kumulowany materiał stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka. Wykazano, że po narażeniu inhalacyjnym nanorurki węglowe mogą pozostawać w płucach nawet kilka miesięcy [11].



Rys. 1. Układ oddechowy (na podstawie [13], modyfikacja własna)
Fig. 1. Respiratory system (based on [13], original modification)



Rys. 2. Depozycja cząstek aerozolowych [15]
Fig. 2. Deposition of aerosol particles [15]



Rys. 3. Mechanizmy oczyszczania układu oddechowego: 1 – rozpuszczanie, 2 – oczyszczanie śluzowo-rzęskowe, 3 – fagocytoza, 4 – translokacja [16]

Fig 3. Respiratory system's clearance mechanisms: 1 – dissolution, 2 – mucociliary clearance, 3 – phagocytosis, 4 – translocation [16]

Transport cząstek aerozolowych oraz ich depozycja zależy m.in. od geometrii dróg oddechowych człowieka. Układ oddechowy tworzy system wielokrotnie rozwidlających się coraz drobniejszych przewodów, którymi powietrze dociera do pęcherzyków płucnych znajdujących się w obszarze wymiany gazowej. Szacuje się, że w płucach dorosłego człowieka znajduje się od 300 do 500 milionów pęcherzyków o powierzchni wynoszącej około 100 m² [12].

W układzie oddechowym można wyróżnić kilka obszarów (rys. 1.):

- górne drogi oddechowe (GDO), tworzone przez jamę nosową, jamę ustną i gardło
- dolne drogi oddechowe (DDO), na które składają się krtań, tchawica i oskrzela
- część oddechową (CZO), tworzoną przez płuca, w których skład wchodzi m.in. oskrzeliki i pęcherzyki płucne.

Budowa dróg oddechowych jest bardzo skomplikowana. Wdychane cząstki aerozolowe przechodzą przez jamę nosową o stosunkowo dużym przekroju, zwężającym się w kierunku krtań. Następnie powietrze przepływa w kierunku tchawicy, która jest „pniem” drzewa oskrzelowego. Drzewo oskrzelowe składa się z sekwencji kolejno rozwidlających się przewodów o coraz mniejszych średnicach i długościach. Każde rozgałęzienie daje początek kolejnej generacji dróg oddechowych. Do właściwej części oddechowej, w której następuje wymiana gazowa zalicza się przewody pęcherzykowe stanowiące generację 20-22 oraz pęcherzyki płucne będące generacją 23. Pęcherzyk płucny kształtem przypomina kulę połączoną z cylindryczną częścią przewodu pęcherzykowego. Geometrię układu komplikuje ruch ścianek występujący podczas wdechu i wydechu powietrza [14].

Depozycja cząstek aerozolowych w układzie oddechowym jest uzależniona od wielu czynników, w tym m.in. od geometrii dróg

oddechowych, parametrów oddechowych (intensywność oddychania, objętość oddechowca), dynamiki przepływu powietrza, charakterystyki cząstek. Na rys. 2. przedstawiono zależność depozycji od średnicy cząstek w poszczególnych regionach układu oddechowego przy wentylacji minutowej wynoszącej 7,5 dm³.

Z wykresu wynika, że cząstki o rozmiarach submikronowych łatwo penetrują przez obszar nosogardła, który jest swoistym filtrem wstępnym i przenikają do dolnych dróg oddechowych i płuc.

Mechanizmy oczyszczania układu oddechowego człowieka

Układ oddechowy jest przygotowany pod względem anatomicznym i czynnościowym do obrony przed oddziaływaniem wdychanych zanieczyszczeń pyłowych.

W górnych drogach oddechowych cząstki są zatrzymywane już w nozdrzach przez zaczepienie na włoskach porastających nabłonek, a następnie wydalane przez kichanie lub wraz z wydzieliną nosową. Miejsca szczególnie intensywnej depozycji cząstek to również jama nosowa, tylna ściana gardła oraz krtań. Cząstki są wtedy usuwane głównie w wyniku mechanicznego oczyszczania przez kichanie, kasłanie, odkrztuszanie wraz ze śliną lub potykanie.

Cząstki deponowane w obrębie drzewa oskrzelowego podlegają transportowi śluzowo-rzęskowemu (rys. 3.).

Nabłonek w tym obszarze jest urzęsiony. Oskrzelka są powleczone warstwą śluzu składającego się z ciekłej warstwy zolu o małej lepkości (w pobliżu ściany przewodu oddechowego) i znacznie gęstszej warstwy żelu (od strony powietrza), w którym zatrzymują się zdeponowane cząstki. Rzęski nabłonek poruszają się rytmicznie w warstwie zolu i w ten sposób

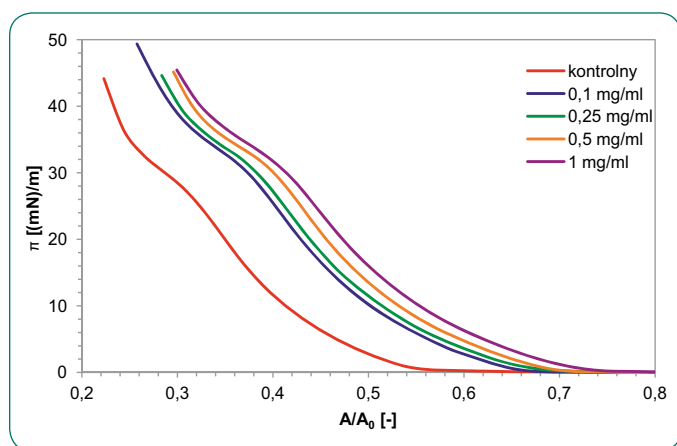
napędzają ruch warstwy śluzu. Przepływ śluzu odbywa się w kierunku wyższych partii układu oddechowego (tj. generacji o niższym numerze), dzięki czemu następuje transport cząstek osadzonych w drzewie oskrzelowym do tchawicy i górnych dróg oddechowych. Oczyszczanie śluzowo-rzęskowe jest procesem stosunkowo szybkim. Szacuje się, że czas przebywania (retencja) cząstek w oskrzelach wynosi od 20 do 40 godzin [17].

Depozyty znajdujące się na powierzchni pęcherzyków płucnych są usuwane na drodze fagocytozy i oczyszczania mechanicznego. Fagocytoza polega na wychwytywaniu i pochłanianiu zdeponowanego materiału przez komórki żerne – makrofagi. Makrofagi płucne mają zdolność identyfikacji obcych cząstek i migracji do nich na drodze chemotaksji. Cząstki są pochłaniane i przemieszczane wraz z makroflagami do węzłów limfatycznych [15].

Ważną rolę w usuwaniu cząstek z obszaru oddechowego przypisuje się surfaktantowi płucnemu, który oddziela wdychane powietrze od nabłonka pęcherzyków płucnych i m.in. przyczynia się do hydrodynamicznego samooczyszczania pęcherzyków płucnych i oskrzelików z depozytów aerozolowych [18]. Mechanizm ten związany jest z występowaniem gradientu napięcia powierzchniowego w pęcherzykach płucnych i oskrzelikach. W konsekwencji następuje częściowy wypływ cieczy pokrywającej nabłonek pęcherzyków do oskrzelików. Ciecz ta, niosąc ze sobą zanieczyszczenia i makrofagi (które wchłonęły część depozytów pęcherzykowych), dociera w ten sposób do tych części układu oddechowego, w których ma miejsce transport śluzowo-rzęskowy. Pomimo istnienia procesów samooczyszczania, pewna część zdeponowanych cząstek ulega translokacji do komórek nabłonka dróg oddechowych, krwiobiegu lub układu limfatycznego.

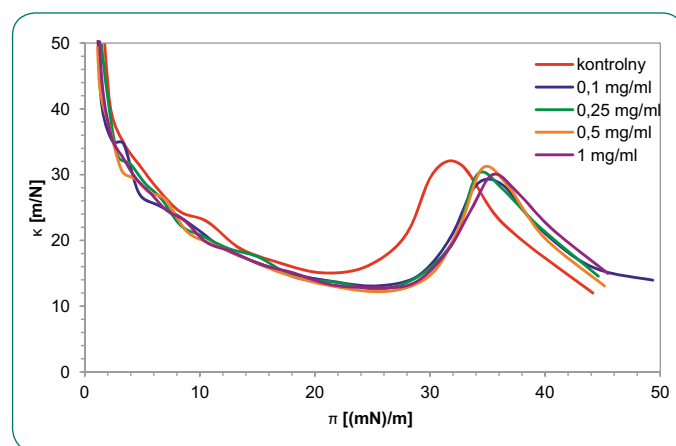
Wpływ nanorurek węglowych na właściwości powierzchniowe monowarstwy fosfolipidowej

Prace eksperymentalne prowadzono w układzie modelowym, badając wpływ wybranych nanorurek węglowych na właściwości powierzchniowe monowarstwy utworzonej z fosfatydylocholiny, która jest głównym składnikiem surfaktantu płucnego. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem wagi Langmuira-Wilhelmy'ego. Polegały one na wytworzeniu monowarstwy fosfolipidowej na powierzchni fazy wodnej przez naniesienie roztworu 1,2-dipalmito-3-sn-glicero-3-fosfocholiny (DPPC; Sigma-Aldrich) o stężeniu 1 mg/ml i odparowanie rozpuszczalnika, a następnie nakroplenie na powierzchnię monowarstwy zawiesiny badanych nanorurek i odparowanie fazy rozpraszającej. Zasadę metody pomiaru



Rys. 4. Izotermi kompresji monowarstwy fosfolipidowej z naniesionymi nanorurkami węglowymi MWS-10 o różnych stężeniach

Fig. 4. Compression isotherms of phospholipid monolayer with deposited carbon nanotubes MWS-10 in various concentrations



Rys. 5. Krzywe ściśliwości monowarstwy fosfolipidowej z naniesionymi nanorurkami węglowymi MWS-10 o różnych stężeniach

Fig. 5. Compressibility curves of phospholipid monolayer with deposited carbon nanotubes MWS-10 in various concentrations

szczegółowo przedstawiono w publikacji [19]. Deformację monowarstwy prowadzono w temperaturze $37 \pm 0,1^\circ\text{C}$ z szybkością kompresji powierzchni wynoszącą $1,25 \text{ cm}^2/\text{s}$. Badania prowadzono przy stężeniach badanych cząstek w nanoszonych zawiesinach w zakresie od $0,1 \text{ mg/ml}$ do 1 mg/ml . Wartości te odpowiadały szacowanym stężeniom badanych cząstek we wdychanym powietrzu w zakresie odpowiednio od $0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $1,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wyznaczonym przy wentylacji minutowej $7,5 \text{ dm}^3$ i skuteczności depozycji cząstek w pęcherzykach płucnych 60%.

Analizie poddano przebiegi izoterm kompresji (tj. zależności ciśnienia powierzchniowego π od pola powierzchni A przypadającego na jedną cząsteczkę fosfatydylocholiny) i krzywych ściśliwości (tj. zależności ściśliwości monowarstwy κ od ciśnienia powierzchniowego π) wyznaczonych przy różnych stężeniach nanorurek węglowych w odniesieniu do przebiegu tych krzywych wyznaczonych w warunkach kontrolnych (bez dodatku badanych cząstek). Przeprowadzona analiza umożliwiła określenie wpływu badanych nanorurek na organizację cząsteczek w monowarstwie fosfolipidowej poprzez zmianę położenia obszarów stanu gazowego (G), stanu cieczy rozprężonej (LE), stanu przejściowego (I) oraz stanu cieczy skondensowanej (LC) oraz ocenę wpływu badanych cząstek nanostrukturalnych na właściwości powierzchniowe monowarstwy fosfolipidowej.

Na rys. 4. i 5. przedstawiono odpowiednio izotermi kompresji i krzywe ściśliwości monowarstwy fosfolipidowej wyznaczone przy różnych stężeniach nanorurek węglowych MWS-10. Zgodnie z informacjami dostawcy (Nanocyl SA, Belgia) MWS-10 były nanorurkami wielościennymi o średniej liczbie ścian od 7 do 9. Średnica zewnętrzna nanorurek wynosiła ok. 9 nm , natomiast długość ok. $1,5 \mu\text{m}$. Analiza mikroskopowa SEM potwierdziła zadekla-

rowane przez dostawcę wymiary cząstek. Powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET wynosiła $286 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$.

W opisywanych badaniach kompresję monowarstwy rozpoczynano przy polu powierzchni przypadającym na jedną cząsteczkę DPPC wynoszącym ok. 118 \AA^2 . Przebieg izotermi kompresji wyznaczonej w warunkach kontrolnych pokazuje, że stan gazowy (G) występuje w szerokim zakresie pola przypadającego na jedną cząsteczkę DPPC i dopiero przy powierzchni ok. 68 \AA^2 ma miejsce przejście ze stanu gazowego (G) w stan cieczy rozprężonej (LE). Wraz z postępem kompresji zmniejsza się powierzchnia przypadająca na jedną cząsteczkę DPPC i sposób organizacji cząsteczek na powierzchni międzyfazowej cieczy-powietrze. Stan przejściowy (I) występuje w zakresie pola powierzchni wynoszącej od ok. 29 \AA^2 do ok. 38 \AA^2 . Poniżej pola powierzchni wynoszącego ok. $29 \text{ \AA}^2/\text{cząst.}$ rozpoczyna się kondensacja powierzchni, a więc przejście do fazy cieczy skondensowanej (LC). Przy niskich wartościach ciśnienia powierzchniowego, a więc w stanie gazowym (G) monowarstwy, ściśliwość powierzchni jest bardzo wysoka, gdyż oddziaływania międzycząsteczkowe na powierzchni są słabe wskutek znacznego oddalenia cząsteczek od siebie.

W miarę wzrostu ciśnienia powierzchniowego zmniejszają się odległości międzycząsteczkowe, oddziaływania są silniejsze i wartość ściśliwości zmniejsza się do wartości minimalnej κ_{min} wynoszącej $15,6 \pm 0,8 \text{ mN}$. Występuje ona przy ciśnieniu powierzchniowym wynoszącym $20,8 \pm 0,2 \text{ mN/m}$. Dalszy wzrost ściśliwości odpowiada obszarowi przejścia fazowego w monowarstwie DPPC od stanu cieczy rozprężonej (LE) do fazy cieczy skondensowanej (LC). Środek obszaru stanu przejściowego (I) jest zdefiniowany przez położenie lokalnego maksimum ściśli-

wości κ_{max} wynoszącego $31,1 \pm 0,4 \text{ mN}$, które występuje przy ciśnieniu powierzchniowym wynoszącym $32,2 \pm 0,1 \text{ mN/m}$. Postępująca kompresja prowadzi do dalszego wzrostu ciśnienia powierzchniowego i spadku ściśliwości. Może doprowadzić również do załamania monowarstwy (ang. *collapse*). W momencie załamania monowarstwy traci ciągłość wskutek zmniejszania powierzchni międzyfazowej do wielkości niewystarczającej do pomieszczenia na niej wszystkich cząsteczek DPPC. Kompresję monowarstwy prowadzono do uzyskania ciśnienia powierzchniowego o wartości 50 mN/m i w tym zakresie kompresji nie zaobserwowano występowania stanu załamania monowarstwy (C).

Nanorurki węglowe MWS-10 wywoływały zmiany w położeniu izoterm kompresji w stosunku do izotermi kontrolnej i ich przesunięcie w kierunku wyższych wartości ciśnienia powierzchniowego. Przy kompresji monowarstwy do wartości względnej powierzchni wynoszącej $0,5$, cząsteczki w monowarstwie w badanych układach znajdowały się w stanie cieczy rozprężonej (LE). Przy tym stopniu kompresji nanorurki MWS-10 o stężeniu $0,1 \text{ mg/ml}$ powodowały wzrost ciśnienia powierzchniowego o ok. $6,4 \text{ mN/m}$ w stosunku do warunków kontrolnych oraz o ok. $14,8 \text{ mN/m}$ przy stężeniu $0,5 \text{ mg/ml}$. Przy kompresji do uzyskania powierzchni względnej wynoszącej $0,3$, monowarstwy w układzie kontrolnym znajdowała się w stanie przejściowym (I), natomiast monowarstwy z naniesionymi na nie nanorurkami MWS-10 we wszystkich badanych stężeniach znajdowały się w stanie cieczy skondensowanej (LC). Przy tym stopniu kompresji nanorurki MWS-10 o stężeniu $0,1 \text{ mg/ml}$ powodowały wzrost ciśnienia powierzchniowego o ok. $9,5 \text{ mN/m}$, natomiast przy stężeniu $0,5 \text{ mg/ml}$ o ok. $14,9 \text{ mN/m}$ w stosunku do warunków kontrolnych.



Banorurki węglowe MWS-10 powodowały również zmiany w położeniu krzywych ściśliwości i ich przesunięcie w kierunku wyższych wartości ciśnienia powierzchniowego. Stwierdzono, że wartości minimalnej i maksymalnej ściśliwości wyznaczone w obecności badanych nanorurek były obniżone w stosunku do wartości kontrolnych.

Podsumowanie

Cząstki o budowie nanostrukturalnej, ze względu na swoje właściwości, mają coraz szersze zastosowanie w praktyce gospodarczej. Pomimo intensywnych badań zagrożenia związane z narażeniem na cząstki o wymiarach nanometrowych nie są jeszcze dostatecznie poznane. Badania modelowe przeprowadzone w odniesieniu do deformowalnej warstwy fosfolipidowej, utworzonej na powierzchni wody, pozwalają na śledzenie aktywności powierzchniowej modelowego surfaktantu płucnego w warunkach zmieniającej się wielkości powierzchni ciecz-gaz oraz przewidywanie potencjalnych skutków wdychania cząstek nanostrukturalnych zawieszonych w powietrzu stanowisk pracy.

Badania te wykazały, że nanorurki węglowe MWS-10 powodują zmianę właściwości powierzchniowych monowarstwy fosfolipidowej. Ich obecność wywołuje przesunięcie izoterm kompresji i krzywych ściśliwości w kierunku wyższych wartości ciśnienia powierzchniowego i większych wartości pola powierzchni przypadającego na jedną cząsteczkę fosforydylocholiny oraz zmiany w występowaniu obszarów, które charakteryzują się różną organizacją cząsteczek w monowarstwie: stanu gazowego (G), stanu cieczy rozprężonej (LE), stanu przejściowego (I) oraz stanu cieczy skondensowanej (LC). Ponadto stwierdzono obniżenie wartości maksymalnej i minimalnej ściśliwości monowarstwy oraz wzrost odpowiadających im wartości ciśnienia powierzchniowego w układach zawierających nanorurki węglowe. Zmiana właściwości powierzchniowych monowarstwy świadczy o zaburzeniu

elastyczności błony fosfolipidowej w obecności badanych nanorurek węglowych, co może mieć negatywny wpływ na proces hydrodynamicznego samooczyszczania pęcherzyków płucnych i usuwania depozytów z obszaru wymiany gazowej.

W celu zapewnienia bezpiecznych warunków pracy z tymi nanomateriałami wskazane jest przeprowadzanie oceny ryzyka zawodowego i dobór odpowiednich do jego poziomu środków zapobiegawczych [20,21].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczącej definicji nanomateriału (tekst mający znaczenie dla EOG) (2011/696/UE). Dz.U. UE L 275/38 z dn. 20 października 2011 r.
- [2] Dobrovol'skaia M.A., Shurin M., Shvedova A.A. *Current understanding of interactions between nanoparticles and the immune system*. "Toxicology and Applied Pharmacology", 2016, 299:78-89
- [3] Gehr P. *Interaction of nanoparticles with biological systems*. "Colloids and Surfaces B: Biointerfaces" 2018, 172:395-399
- [4] Świdwińska-Gajewska A.M., Czerczak S. *Nanorurki węglowe – charakterystyka substancji, działanie biologiczne i dopuszczalne poziomy narażenia zawodowego*. „Medycyna Pracy” 2017,68,2:259-276
- [5] Walczyk M., Biniak S. *Elektrochemiczne zachowanie wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych amoniakiem*. „Inżynieria i Ochrona Środowiska” 2013,16,2: 235-243
- [6] *Carbon Nanotubes (CNT) Market by Type (Single, Multi Walled), Method (Chemical Vapor Deposition, Catalytic Chemical Vapor Deposition, High Pressure Carbon Monoxide), Application (Electronics, Chemical, Batteries, Energy, Medical) – Global Forecast to 2023*. "Markets and Markets". (23.11.2018) <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/carbon-nanotubes-139.html>
- [7] Castranova V., Schulte P.A., Zumwalde R.D. *Occupational nanosafety considerations for carbon nanotubes and carbon nanofibers*. "Accounts of Chemical Research" 2013,46:42-49
- [8] Oberdörster G., Castranova V., Asgharian B., Sayre P. *Inhalation Exposure to Carbon Nanotubes (CNT) and Carbon Nanofibers (CNF): Methodology and Dosimetry*. "Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews" 2015,18,3-4:121-212
- [9] Han J.H., Lee E.J., Lee J.H., So K.P., Lee Y.H., Bae G.N. *Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility*. "Inhalation Toxicology" 2018, 20,8:741-749
- [10] Maynard A.D., Baron P.A., Foley M., Shvedova A.A., Kisin E.R., Castranova V. *Exposure to carbon nanotube material: Aerosol release during the handling of unrefined single-walled carbon nanotube material*. "Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A" 2004, 67,1:87-107
- [11] Mercer R.R., Scabilloni J.F., Hubbs A.F., Battelli L.A., Mc-Kinney W., Friend S. *Distribution and fibrotic response following inhalation exposure to multi-walled carbon nanotubes*. "Particle and Fibre Toxicology" 2013;10:33
- [12] Nahar K., Gupta N., Gauvin R., Absar S., Patel B., Gupta V., Khademhosseini A., Ahsan F. *In vitro, in vivo and ex vivo models for studying particle deposition and drug absorption of inhaled pharmaceuticals*. "European Journal of Pharmaceutical Sciences" 2013,49:805-818
- [13] Hussain M., Madl P., Khan A. *Lung deposition predictions of airborne particles and the emergence of contemporary diseases. Part – I*. "The Health" 2011,2,2:51-59
- [14] Sosnowski T.R. *Aerozole wziewne i inhalatory*. WICHIP PW, Warszawa 2012
- [15] Gradoń L., Majchrzycka K. *Efektowna ochrona układu oddechowego przed zagrożeniami pyłowymi*. CIOP, Warszawa 2001
- [16] Zhang J., Wu L., Chan H.K., Watanabe W. *Formation, characterization, and fate of inhaled drug nanoparticles*. "Advanced Drug Delivery Reviews" 2011,63,6:441-455
- [17] Sosnowski T.R. *Efektowna dynamika w układach ciecz-gaz z aktywną powierzchnią międzyfazową*. Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej, t.XXX, z.2., Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006
- [18] Gradoń L., Podgórski A. *Hydrodynamical model of pulmonary clearance*. "Chemical Engineering Science" 1989,44,3:741-749
- [19] Kondej D., Sosnowski T.R. *Metoda badania wpływu nanocząstek na właściwości powierzchniowe monowarstwy głównego składnika surfaktantu płucnego (DPPC) w układzie wagi Langmuira-Wilhelmy'ego*. „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” 2013,2,76: 143-153
- [20] Pośniak M., Dobrzyńska E., Szewczyńska M. *Projektowane nanomateriały w środowisku pracy. Narzędzia do oceny ryzyka*. „Przemysł Chemiczny” 2012,4:588-593
- [21] Zapór L. *Nanomateriały ceramiczne – potencjalne czynniki ryzyka zawodowego*. „Bezpieczeństwo Pracy. Nauka i Praktyka” 2016,532,1:18-21

Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.