



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS INSTITUTAS

Ieva Mickevičiūtė

**VALIKLIŲ, TURINČIŲ SIDABRO NANODALELIŲ, BŪVIO CIKLO
ĮVERTINIMAS**

Magistro darbas

Vadovė
prof. dr. Žaneta Stasiškienė

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS INSTITUTAS

**VALIKLIŲ, TURINČIŲ SIDABRO NANODALELIŲ, BŪVIO CIKLO
ĮVERTINIMAS**

Baigiamasis magistro darbas
Aplinkos apsaugos vadyba ir švaresnė gamyba
Studijų programa 621H17002

Vadovė

Prof. dr. Žaneta Stasiškienė

Recenzentas

Doc. dr. Jolanta Dvarionienė

Darbą atliko

Ieva Mickevičiūtė

KAUNAS, 2015

Mickevičiūtė, I. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, būvio ciklo įvertinimas. Magistro baigiamasis darbas / vadovė prof. dr. Žaneta Stasiškienė; Kauno technologijos universitetas, Aplinkos inžinerijos institutas.

Kaunas, 2015. 38 p.

SANTRAUKA

Vis labiau plečiantis nanotechnologijų pagalba sukurtų produktų rinkai, svarbu įvertinti, kokią naudą ir žalą žmonėms ir aplinkai daro šie gaminiai. Sidabro nanodalelės dėl savo stipraus antibakterinio poveikio yra vienos iš plačiausiai vartojimo produktuose naudojamų nanomedžiagų. Atsižvelgiant į tai, šio tyrimo tikslas yra įvertinti sidabro nanodalelių turinčių valiklių poveikį aplinkai viso būvio ciklo metu. Tikslui pasiekti buvo numatyta išanalizuoti mokslinėje literatūroje pateikiamas sidabro nanodalelių savybes, apibūdinti valiklių, turinčių sidabro nanodalelių būvio ciklą, atlikti inventorinę analizę, „SimaPro“ programinės įrangos pagalba įvertinti poveikį aplinkai ir pateikti rekomendacijas šiam poveikiui sumažinti.

Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, būvio ciklą sudaro žaliavų gamyba (didžiausias dėmesys skiriamas nanodalelių gamybai), žaliavų transportavimas, valiklių gamyba įmonėje, produktų transportavimas, naudojimas (reikalinga šluostė ir vanduo jai išplauti) ir šalinimas. Galutiniame etape tuščia valiklio pakuotė šalinama pagal Lietuvoje būdingą pakuočių atliekų šalinimo scenarijų, o šluostės šalinamos sąvartyne.

Atliekant būvio ciklo įvertinimą, pasirinktas vertinti funkcinis vienetas – vienerių metų virtuvės valymas vienam namų ūkiui Lietuvoje. Apskaičiuota, kad per vienerius metus vienas namų ūkis sunaudos 12 purškiamų valiklio butelių (po 500 ml). Įmonėje pagaminti vieną butelį valiklio reikia 0,75 Wh elektros energijos, o 2,5 g koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo gamybai reikia 385,5 Wh elektros energijos.

Būvio ciklo poveikio vertinimas atskleidė, kad didžiausias sidabro nanodalelių turinčių valiklių būvio ciklo poveikis nustatytas klimato kaitos kategorijoje, siekiantis 49,9 kg CO₂ ekvivalento. Šios vertės 67,6 % sudaro produkto naudojimo fazės poveikis aplinkai, ypač panaudotų šluosčių šalinimas sąvartyne. Antrasis reikšmingas valiklių būvio ciklo poveikio indikatorius - toksiškumas žmonėms, siekia 45,9 kg 1,4-dichlorbenzeno ekvivalento. Palyginus įprasto valiklio ir valiklio su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo poveikį, įprastinio valiklio poveikis aplinkai didesnis. Klimato kaitos indikatorius įprastinio valiklio (65 kg CO₂ ekvivalento) būvio ciklo atveju yra 30,26 % didesnis už valiklio su nanodalelėmis.

Poveikiui sumažinti rekomenduojama sidabro nanodaleles gaminti panaudojant vynuogių kauliukų vandeninį ekstraktą. Sumažinti poveikį naudojimo etape gali tik vartotojai, kurie atsakingi už optimalaus valomojo skysčio kiekio naudojimą, taip pat ir tinkamą valiklio pakuotės pašalinimą. Aiškių naudojimo nurodymų pateikimas ant produkto pakuotės padėtų efektyviau naudoti valymo priemonę ir sumažinti poveikį aplinkai.

Mickevičiūtė I. *Life Cycle Assessment of Cleaners Containing Silver Nanoparticles*. Master's Thesis in Environmental Management and Cleaner Production Study Programme 621H17002. Supervisor prof. dr. Žaneta Stasiškienė. Kaunas University of Technology, Institute of Environmental Engineering.

Kaunas, 2015. 38 p.

SUMMARY

The increasing number of nanotechnology-based products reach the market and it has become very important to assess the benefits and risks associated with these products. Silver nanoparticles, because of their strong antibacterial activity, are one of the most widely used nanomaterials in consumer products. In this context, the study aims to evaluate the environmental impact of life cycle of cleaners containing silver nanoparticles. In order to achieve this aim, it was planned to analyse the scientific literature available on silver nanoparticle properties, describe the life cycle of cleaners containing silver nanoparticles, carry out the inventory analysis, estimate the impact on the environment using SimaPro software and provide recommendations on mitigating the impact.

The life cycle of cleaner containing silver nanoparticles consists of raw materials production (focus on nanoparticle production), transportation of raw materials, cleaners production in the factory, products transportation, use (cloth and water is needed for rinsing) and disposal. In the final stage, empty packaging of cleaners are disposed by packaging waste disposal scenario specific to Lithuania and cloths are disposed in a landfill.

Selected functional unit for this life cycle assessment – one year kitchen cleaning per household in Lithuania. It is estimated that during the year, each household consumes 12 spray cleaner bottles (500 ml). The manufacture of one bottle of cleaner requires 0.75 Wh of electricity, and the production of 2.5 g of colloidal silver nanoparticles solution requires 385.5 Wh of electricity.

The life cycle impact assessment has revealed that the strongest impact of life cycle of cleaners containing silver nanoparticles is 49.9 kg of CO₂ equivalent in climate change category. The biggest contribution (67.6 %) to this value is from product use phase impact on the environment, particularly the cloths disposal in a landfill. The second significant life cycle of cleaners containing silver nanoparticles impact indicator – human toxicity, the value is equivalent to 45.9 kg of 1,4-dichlorobenzene. The comparison between life cycle impact of conventional antibacterial cleaner and the cleaner with silver nanoparticles showed that conventional cleaner has a greater impact on the environment. Climate change indicator of life cycle of conventional cleaner (65 kg of CO₂ equivalent) is 30.26 % higher than the cleaner's with nanoparticles.

Recommendation concerning the production of silver nanoparticle is to use an aqueous grape seed extract as a reduction agent in the process. Reducing the impact of the life cycle use phase is difficult, however clear usage instructions on product packaging could promote the right use of cleaner and reduce environmental impact.

TURINYS

LENTELIŲ SĄRAŠAS	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	6
PRIEDŲ SĄRAŠAS	6
ĮVADAS	7
1. SIDABRO NANODALELIŲ SAVYBIŲ ANALIZĖ.....	9
1.1. Sidabro nanodalelių savybės ir panaudojimas valikliuose	9
1.2. Sidabro nanodalelių gamyba.....	10
1.3. Sidabro nanodalelių poveikis organizmams	11
1.3.1. Sidabro nanodalelių patekimo į aplinką keliai	13
1.4. Nanomedžiagų teisinis reglamentavimas	16
2. METODIKA	17
2.1. Nanotechnologijų ir būvio ciklo įvertinimo suderinimas	20
2.2. Būvio ciklo įvertinimo taikymo iššūkiai	20
3. VALIKLIŲ, TURINČIŲ SIDABRO NANODALELIŲ BŪVIO CIKLO ĮVERTINIMAS	21
3.1. Tyrimo tikslų ir apimties apibrėžimas.....	21
3.2. Funkcinio vieneto apibrėžimas	23
3.3. Valiklių būvio ciklo inventorinė analizė	24
3.4. Valiklių būvio ciklo poveikio vertinimas	25
3.5. Rekomendacijos poveikiui aplinkai sumažinti	30
IŠVADOS	31
LITERATŪRA.....	32
PRIEDAI.....	36

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Rizikos lygiai susijęs su skirtingų agregatinių būsenų nanomedžiagų atliekomis	15
2 lentelė. „ReCiPe“ vidurio taškų indikatoriai	17-18
3 lentelė. Skirtingų valiklių apibūdinimas	22
4 lentelė. Koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo, reikalingo 1 valiklio buteliui, gamybai reikalingos medžiagos ir gamybos emisijos	24
5 lentelė. Valiklių su sidabro nanodalelėmis poveikio aplinkai indikatoriai	24-25
6 lentelė. Įprastinių valiklių poveikio aplinkai indikatoriai	28

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, pavyzdžiai	9
2 pav. Sidabro nanodalelių toksiškumo galimas pasireiškimo mechanizmas	12
3 pav. Galimi nanodalelių patekimo į aplinką keliai, transformacija ir toksiškumas	14
4 pav. Būvio ciklo įvertinimo struktūra	17
5 pav. „Mr. Clean“ („Procter & Gamble“) universalus valiklis	22
6 pav. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, būvio ciklas	23
7 pav. Valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo etapų procentinės įtakos toksiškumo žmonėms indikatoriui schema	26
8 pav. Valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo etapų procentinės įtakos klimato kaitos indikatoriui schema	27
9 pav. Valiklio su sidabro nanodalelėmis (horizontalūs brūkšniai) ir įprasto valiklio (vertikalūs brūkšniai) gamybos poveikio palyginimas (100 % siekia valiklio su sidabro nanodalelėmis poveikis)	29
10 pav. Valiklio su sidabro nanodalelėmis (horizontalūs brūkšniai) ir įprasto valiklio būvio ciklo (vertikalūs brūkšniai) poveikio palyginimas (šešiose kategorijose 100 % siekia įprasto valiklio būvio poveikis)	29

PRIEDŲ SĄRAŠAS

Priedas Nr. 1 Nanodalelių gamyba	36
Priedas Nr. 2 Valančiojo skysčio sudėtis ir gamyba	37
Priedas Nr. 3 Pirminės pakuotės sudėtinės dalys ir gamyba	37
Priedas Nr. 4 Antrinės pakuotės sudėtinės dalys ir gamyba	38
Priedas Nr. 5 Šluostės sudėtinės dalys ir gamyba	38

IVADAS

Produktų savo sudėtyje turinčių nanodalelių kasmet vis daugėja. Nanomedžiagų augantis naudojimas sukėlė mokslininkų ir visuomenė susirūpinimą dėl galimo šių medžiagų poveikio sveikatai ir aplinkai (Krug, Wick, 2011). Vis daugiau nanodalelių turinčių produktų pasiekus rinką 2005 m. įkurtas „Naujųjų nanotechnologijų projektas“ (angl. *The Project of Emerging Nanotechnologies*), kurio tikslas užtikrinti, kad nanotechnologijoms sparčiai progresuojant būtų mažinama su tuo susijusi rizika, viešasis susidomėjimas išliktų toks pat stiprus ir būtų suprasta naujų technologijų potenciali nauda. Projekto įgyvendinimo metu buvo sukurtas vartotojų produktų, kurių sudėtyje yra nenatūralių nanodalelių, sąrašas, į kurį įtraukti 1 824 produktai (Nanotech Project, 2015). Šis sąrašas atspindi tik labai mažą dalį produktų pagamintų nanotechnologijų pagalba, nes įmonės savanoriškai teikia informaciją apie savo gaminius. Į šį sąrašą įtraukti 438 produktai turintys sidabro nanodalelių ir palyginus su kitų medžiagų naudojimu, pastarosios yra labiausiai minimos produktų aprašymuose. Nors sidabro nanodalelių gamybos kiekiai nėra dideli, kasmet visame pasaulyje pagaminama daugiau nei 400 t šių nanodalelių, tačiau atsiranda vis daugiau jų turinčių vartojimo produktų ir naujų jų panaudojimo būdų (Keller, et al., 2013).

Pasaulinė nanotechnologijų produktų rinka 2013 m. buvo verta 22,9 mlrd. JAV dolerių, per metus vertė išaugo 13,5 %. Prognozuojama, kad iki 2019 m. rinka turėtų pasiekti apie 64,2 mlrd. JAV dolerių, bendram metiniam augimo tempui esant 19,8 % (BCC, 2014). Esant tokioms prognozėms ir vystymuisi svarbu išsiaiškinti naujų technologijų poveikį aplinkai, įvertinti ar tam tikro produkto atnešama nauda nepadaro žalos aplinkai. Kuo naujesnė medžiaga, ar šiuo atveju forma apibrėžiama manometrais, tuo sunkiau įvertinti poveikį aplinkai. Sidabro nanodaleles galima laikyti santykinai seniai naudojamomis nanodalelėmis, pasižyminčiomis antimikrobinėmis savybėmis. Pirmasis įrašas apie sidabro nanodaleles pasirodė prieš 126 metus, 1889 m. M.C. Lea pranešė apie koloidinio sidabro stabilizuoto citratu sintezę. M.C. Lea naudotu metodu gautų dalelių skersmuo galėjo siekti nuo 7 iki 9 nm (Nowack, et al., 2011) ir galėjo būti vadintos nanodalelėmis.

Produktų poveikį aplinkai galima įvertinti naudojant būvio ciklo įvertinimo metodiką. Ji remiasi produktų poveikio vertinimu visame jo būvio cikle, nuo žaliavų išgavimo, gamybos, transportavimo, iki šalinimo ar perdirbimo. Nors yra daug literatūros įrodančios būvio ciklo įvertinimo tinkamumą nanomedžiagoms, tačiau praktinio šio metodo taikymo nanotechnologijų srityje trūksta. Būvio ciklo įvertinimas buvo taikytas sidabro nanodalelių turinčių marškinėlių (Walser, et al., 2011), kojinių (Meyer, et al., 2011) ir pleistrų (Pourzahedi, Eckelman, 2015) poveikiui aplinkai nustatyti. Tiriant marškinėlių ir kojinių poveikį aplinkai buvo analizuotos ne visos būvio ciklo dalys, šiais dviem atvejais šalinimas buvo neįtrauktas į vertinimą. Kadangi būvio ciklo įvertinimas dar netaikytas

valikliams su sidabro nanodalelėmis, todėl būtų naudinga nustatyti, kokį poveikį aplinkai visame būvio cikle turės šie produktai.

Darbo objektas – valiklių turinčių sidabro nanodalelių būvio ciklas.

Darbo tikslas – įvertinti sidabro nanodalelių turinčių valiklių poveikį aplinkai viso būvio ciklo metu.

Tiksliui pasiekti buvo numatyti šie uždaviniai:

1. Išanalizuoti sidabro nanodalelių savybes ir panaudojimą valikliuose.
2. Apibūdinti sidabro nanodalelių turinčių valiklių būvio ciklą.
3. Atlikti sidabro nanodalelių turinčių valiklių būvio ciklo inventorinę analizę.
4. Programinės įrangos „SimaPro“ pagalba įvertinti sidabro nanodalelių turinčių valiklių poveikį aplinkai.
5. Pateikti rekomendacijas, kurios padėtų sumažinti valiklių poveikį aplinkai.

1. SIDABRO NANODALELIŲ SAVYBIŲ ANALIZĖ

1.1. Sidabro nanodalelių savybės ir panaudojimas valikliuose

Plataus spektro antimikrobinės sidabro savybės skatina jo naudojimą biomedicinoje, vandens ir oro valyme, maisto gamyboje, kosmetikoje, aprangoje ir daugelyje kitų vartotojų produktų. Greitai vystantis nanotechnologijoms, sidabro naudojimas dar labiau išplito ir dabar nanosidabras yra labiausiai produktuose naudojama nanomedžiaga (Nanotech Project, 2015). Sidabro nanodalelės yra manometrų dydžio metalinio sidabro atomai, Ag^0 , pagaminti tam tikram praktiniam panaudojimui – dažniausiai naikinti bakterijas ir užtikrinti sterilias sąlygas.

Vartojamuose produktuose galima aptikti įvairių sidabro nanomedžiagų formų:

- metališkojo sidabro nanodalelių (Chi, et al., 2009),
- sidabro chlorido dalelių (Choi, et al., 2008),
- sidabru impregnuotų zeolito miltelių ir aktyvuotos anglies medžiagų,
- dendrimerinių sidabro kompleksų ir kompozitų,
- polimerinių sidabro nanodalelių kompozitų (Domènech, et al., 2013)
- sidabro ir titano dioksido kompozitų nanomiltelių (Wodka, et al., 2010),
- sidabro nanodalelėmis padengtų polimerų (poliuretano).

Visos šios paminėtos sidabro formos pasižymi antimikrobinėmis savybėmis dėl sidabro jonų patenkančių į aplinką, tačiau sidabro nanodalelės gali pasižymėti papildoma antimikrobine geba nebūdinga sidabrui ar joniniam sidabrui (Marambio-Jones, Hoek, 2010).

Valikliuose sidabro nanodalelės atlieka dezinfekavimo funkciją. Mokslininkų atlikti tyrimai su nanodalelėmis ir bakterijomis parodė, kad *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *S. epidermis*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella mobilis*, *K. pneumoniae*, *Enterococcus faecalis* ir *Pseudomonas aeruginosa* yra jautrios sidabro nanodalelių poveikiui (Ivask, et al., 2012).

Lietuvoje parduodami valikliai su sidabro nanodalelėmis – labai įvairūs, jais galima valyti tekstilę, odą, automobilių salonų plastikinius paviršius, virtuvės paviršius ir indus (1pav.). Valiklių aprašymuose pateikiama, kad sudėtyje esančios sidabro nanodalelės suformuoja apsauginį sluoksnį



1 pav. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, pavyzdžiai
(Šaltiniai: <http://www.pureauto.lt/index.php/lt/c/produktai> ir <http://en.tenzi.eu/artyku%C5%82y/assortment/nanotechnology/bobere-nano>)

nuo bakterijų, pelėsių, taip pat antistatinę plėvelę, apsaugo paviršius nuo pakartotinio purvo skverbimosi, nuo blogo kvapo atsiradimo. Valikliuose taip pat gali būti ne tik vienos rūšies nanodalelės, viename tokia gaminyje kartu su sidabro nanodalelėmis yra ir titano nanodalelių.

1.2. Sidabro nanodalelių gamyba

Sidabro nanodalelės yra gaminamos pasitelkiant įvairias technologijas, dėl kurių nanodalelės skiriasi forma, dydžiu ir panaudojimo galimybėmis. Šias technologijas galima suskirstyti į dvi grupes, tai yra, kai naudojamas kietosios fazės sidabras, kurio dalelės mechaniškai mažinamos iki norimo nanometrų skersmens, ir kai naudojamos sidabro druskos, iš kurių cheminių reakcijų metu išskiriamos sidabro nanodalelės. Mechaniškai gaunamos nanodalelės pasitelkiant specializuotas metodikas, tokias kaip litografija ir lazerinė abliacija¹. Naudojant kitą minėtą gamybos metodą, sidabro druska ištirpinama naudojant tirpiklį, pridedama redukuojančios medžiagos, dėl kurios pradeda skintis nanodalelės, ir tam, kad neįvyktų dalelių agregacija, dar papildomai naudojama stabilizuojanti medžiaga. Visi šiuose procesuose naudojami tirpikliai ir reduktoriai gali turėti įtakos tiek fiziniams tiek ir morfologiniams pagamintų sidabro nanodalelių charakteristikoms, kurios savo ruožtu sąlygos nanodalelių likimą, pernašą ir toksiškumą aplinkoje (Tolyamat, et al., 2010).

Didžiosios daugumos cheminių ir fizikinių sidabro nanodalelių gamybos būdų trūkumas yra brangus jų taikymas. Naudojant tokius gamybos metodus naudojamos toksiškos, pavojingos cheminės medžiagos, galinčios sukelti biologinę ir aplinkosauginę riziką. Dėl šios priežasties pradėta ieškoti kitų gamybos būdų, kurie būtų palankūs tiek aplinkosauginiu, tiek ekonominiu požiūriu.

Tokio metodo paieškos atvedė prie idėjos atkartoti gamtoje vykstančius procesus ir juos pritaikyti nanodalelių gamybai. Taip būtų naudojami biologiniai sidabro nanodalelių sintezės metodai. (Kalishwaralal, et al., 2008). Ištirta, kad sidabro nanodalelės gali būti biologiškai susintetintos pasitelkiant bakterijų, grybų ir augalų ekstraktų pagalbą. Sidabro nanodalelių biosintezės metodams dažniausiai būdingas „iš apačios į viršų“ požiūris, kuris apima redukcijos/oksidacijos reakcijas. Išgaunant norimas nanodaleles dažniausiai naudojami mikrobiniai (bakterijų) fermentai ar augalų fitocheminės medžiagos, pasižyminčios antioksidacinėmis ar redukuojančiomis savybėmis, kurios reaguoja su atitinkamais junginiais. Augalų ar jų ekstraktų taikymas nanodalelių gamyboje yra paprastesnis, palankesnis aplinkai ir ekonomiškai perspektyvesnis nei bakterijų ar grybų naudojimas sintezei. Naudojant pastaruosius reikalingi tokie sudėtingi procesai kaip viduląstelinė sintezė ir kelių žingsnių gryninimas, taip pat ląstelių kultūroms reikalinga priežiūra (Mishra, et al., 2015). Svarbiausi

¹ Lazerinė abliacija – tai lazerio šviesos panaudojimas pašalinti medžiagą iš kietojo kūno ir labai retais atvejais iš skysčio.

trys komponentai, be kurių negalėtų vykti nanodalelių biologinė sintezė, tai tirpiklio prisotinta terpė, aplinkai palankus redukuojantis agentas ir netoksiškas stabilizuojantis agentas.

Sidabro nanodalelėms pagaminti yra atrasta daug ir įvairių metodų. Fizikiniams ir cheminiams sintezės metodams reikia tiek stiprių tiek ir silpnų cheminių redukuojančių agentų, apsauginių agentų (natrio borohidrido, natrio citrato, alkoholių). Dauguma šių agentų toksiški, degūs ir sunkiai pašalinami be žalos aplinkai.

Kita vertus, taikant biologinius metodus atsiveria didelė įvairovė šaltinių, kurių pagalba galima pagaminti sidabro nanodaleles. Biologinių agentų vykdoma sidabro jonų redukcija vyksta greičiau nei cheminių, taip pat reakcija vyksta ir esant normalioms aplinkos temperatūros ir slėgio sąlygoms. Pasirinkus organizmus, nesvarbu, ar tai paprastos sandaros bakterijos ar daugialąsčiai organizmai (grybai, augalai), galima pagaminti norimos formos ir dydžio nanodaleles. Iš kitų organizmų naudojamų biologinėje sintezėje išsiskiria augalai: jų biomasės tvarkymas paprastesnis, šalinimas vyksta be neigiamų padarinių aplinkai. Įvertinus anksčiau aprašytus biologinės sintezės bruožus, galima teigti, kad tai palankesnė aplinkai ir mažiau kaštų reikalaujanti nanodalelių gamyba nei fizinė ar cheminė.

1.3. Sidabro nanodalelių poveikis organizmams

Vokietijos federacinės aplinkos agentūros (vok. *Umweltbundesamt*) užsakymu buvo atlikta plataus masto ilgalaikių tyrimų su nanomedžiagomis analizė, kurios tikslas buvo identifikuoti toksiškumo indikatorius ir galimus kancerogeniškumo pirmtakus. Analizuojant skirtingas nanomedžiagas, pačiomis toksiškiausiomis pripažintos sidabro nanodalelės (Schröder, et al., 2014).

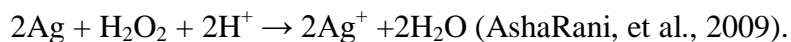
Sidabro nanodalelių toksiškumas aplinkoje priklauso nuo jų cheminės formos ir laisvų sidabro jonų buvimo. Patekusios į aplinką dalelės pasklinda skirtingais keliais, kurie pakeičia jų savybes, pernešimą, likimą ir toksiškumą (1 lentelė). Labiausiai tikėtina, kad sidabro nanodalelės reaguos su sulfidu, chloridu ar kitom natūraliom medžiagom. Levard et al. (2013) nustatė, kad nanodalelių susijungimas su sulfidu žymiai sumažina jų toksiškumą, nes sidabro sulfidas silpnai tirpsta.

Ląstelėse sidabro nanodalelių sukiamas toksiškumas susijęs su šiais trim pagrindiniais procesais:

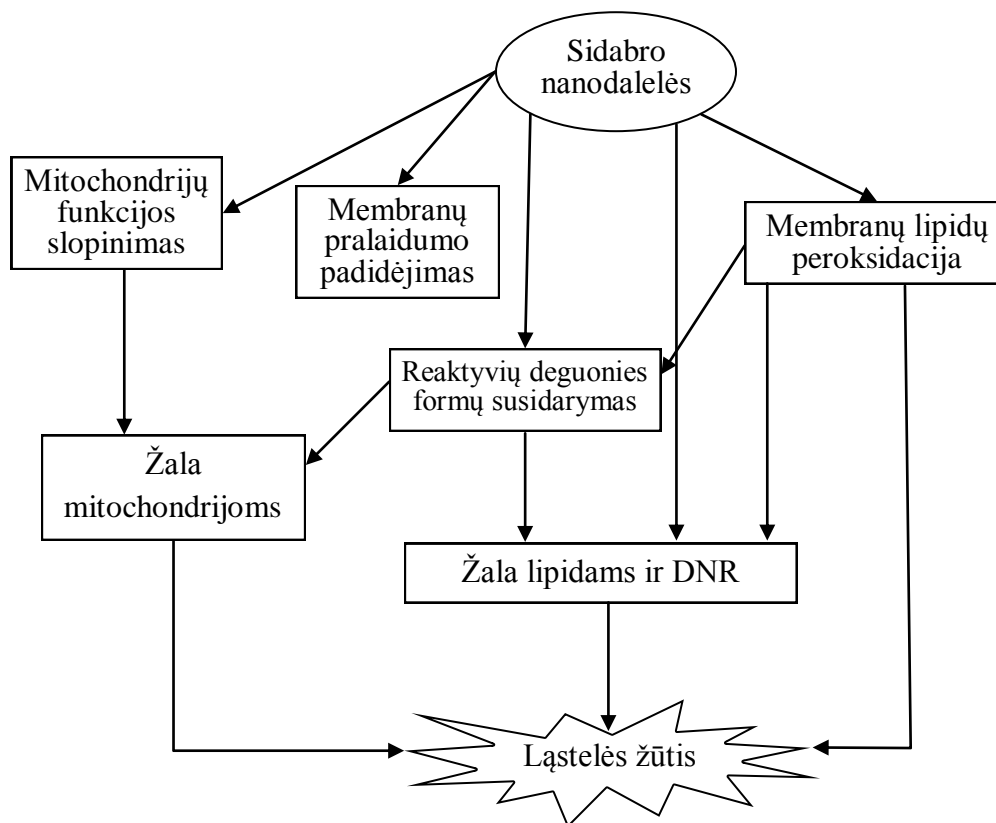
- sąveika tarp nanodalelių ir ląstelių,
- ląsteliniu įsisavinimu,
- ląstelės toksiniu atsaku.

Daugelyje ląstelių sidabro nanodalelių patekimas endocitozės būdu, kai įsigaubiant plazminei membranai susidaro pūslelė, kurios viduje yra pernešama medžiaga, priklauso nuo laiko, dozės ir

energijos, o pagrindiniai taikiniai – endosomos ir lizosomos (Zhang, et al., 2014). Nanodalelės gali tiesiogiai paskatinti reaktyvių deguonies formų (angl. *reactive oxygen species*) susidarymą, kai tik patenka į rūgštinę lizosomų terpę. Viena iš reaktyviųjų deguonies formų, vandenilio peroksidas (H_2O_2) reaguodamas su sidabro nanodalelėmis yra atsakingas už sidabro (Ag^+) katijono *in vivo* susidarymą. Tikėtina, kad sidabro katijonas susidaro pagal šią cheminę reakciją:



Reaktyviosios deguonies formos yra labai aktyvios ir dėl oksiduojančio poveikio pažeidžia ląstelių baltymus, DNR ir mitochondrijas. Sidabro nanodalelės ir Ag^+ labiau sąveikauja su tolio molekulių grupėmis esančiomis citoplazmoje, ląstelės membranoje ir vidinėje mitochondrijų membranoje, todėl gali įvykti lipidų peroksidacija ir padidėti ląstelės membranos pralaidumas. Dėl padarytos žalos membranai, pradeda į išorę tekėti citoplazmos turinys ir galiausiai įvyksta nekrozė ir ląstelės žūtis (Ahamed, et al., 2010). Apibendrintas sidabro nanodalelių sukeliama citotoksiškumo mechanizmas pateiktas 2 paveiksle.



2 pav. Sidabro nanodalelių toksiškumo galimas pasireiškimo mechanizmas (modifikuota pagal Ahamed et al., 2010)

Sidabro nanodalelių išvestinė ribinė poveikio nesukelianti vertė (ang. *derived no-effect level* (DNEL)) siekianti $0,098 \text{ mg m}^{-3}$ pasiūlyta Aschberger et al. (2011) yra žemesnė nei dabartinė nustatyta DNEL (sisteminė ilgalaikė inhaliacija darbuotojams) sidabru – $0,1 \text{ mg m}^{-3}$. Atsirandančios ir naujai nustatytos rizikos sveikatai mokslinis komitetas (ang. *Scientific Committee on Emerging and Newly*

Identified Health Risks) (SCENIHR, 2013) pateikia nuomonę, kad darbo aplinkos ore esančių sidabro ir sidabro dalelių poveikis darbuotojams nėra išsamiai ištirtas.

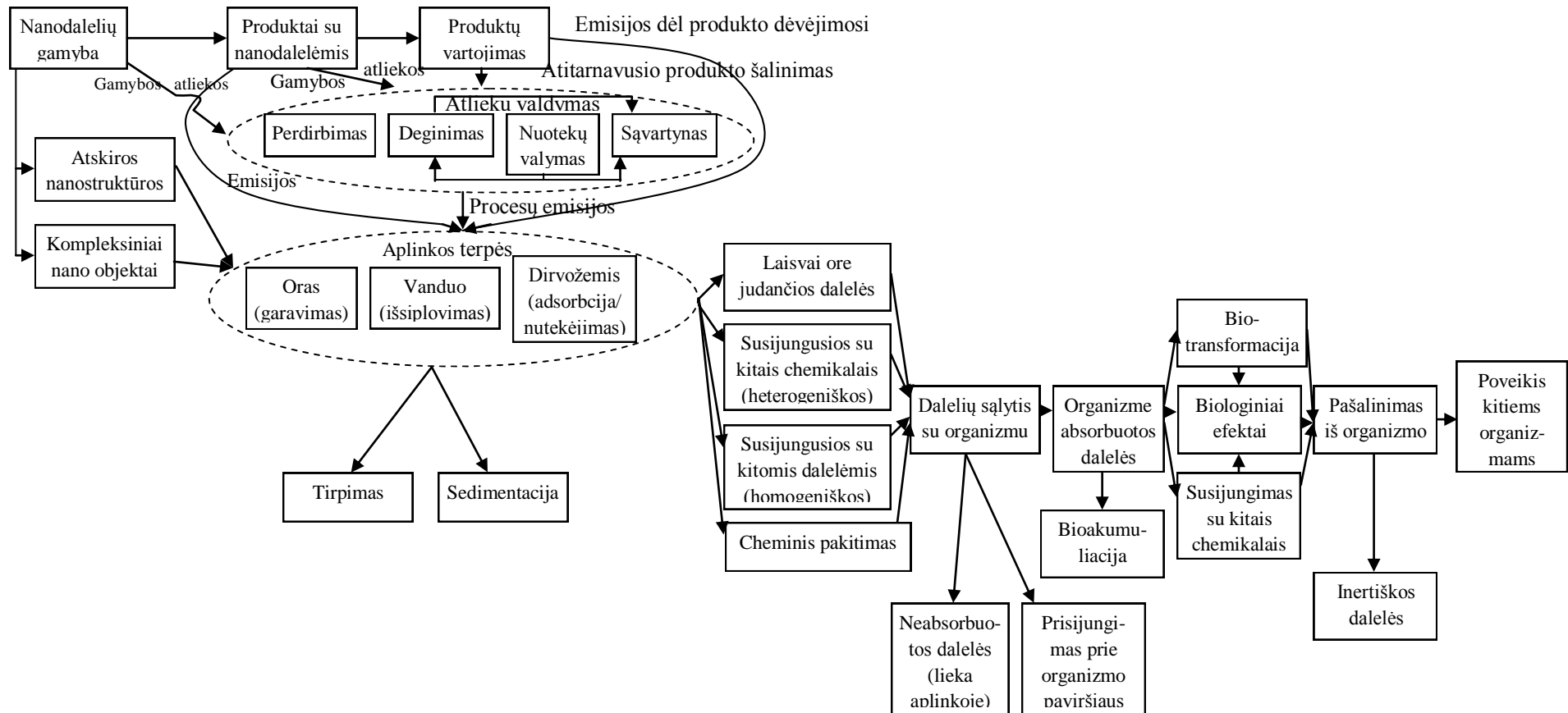
J.H. Lee et al. (2012) atliko darbuotojų, dirbančių sidabro gamybos įmonėje, sveikatos tyrimą. Buvo nustatyta, kad du vyrai dirbę 7 metus sidabro nanodalelių gamyboje buvo veikiami 0,35 ir 1,35 $\mu\text{g m}^{-3}$ sidabro koncentracijomis. Kraujo ir šlapimo mėginiuose rastos koncentracijos buvo 10 kartų mažesnės nei nustatytos darbo aplinkoje. Šis tyrimas parodė, kad darbininkai nebuvo paveikti didesnių nei nustatyta slenkstinės sidabro koncentracijos.

1.3.1. Sidabro nanodalelių patekimo į aplinką keliai

Išaugusios nanomedžiagų gamybos apimtys, atsirandantys vis nauji jų panaudojimo būdai suteikia pagrindą teigti, kad gali būti išaugęs ir šių medžiagų patekimas į aplinką. Metodai sukurti nustatyti nanomedžiagas aplinkoje padeda išmatuoti dalelių dydžio pasiskirstymą, koncentraciją, morfologiją, agregacijos būseną ir cheminę sudėtį (Tuccillo, et al., 2011). Pasirenkant tyrimo metodą ar metodus svarbu, kad jie turėtų, kuo mažesnes nanodalelių aptikimo ribas ir galėtų atskirti, ar rastos dalelės natūraliai gamtoje egzistuojančios, ar pagamintos.

Atsižvelgiant į tai, kad trūksta duomenų apie nanomedžiagų koncentracijas aplinkoje ir nesant efektyviai kaštus naudojančių, analitinių monitoringo aplinkos terpėse metodų, labai sunku įvertinti nanomedžiagų buvimą aplinkoje. Norint tai atlikti dažnai remiamasi įvairiais informacijos šaltiniais. Įvertinimui gali būti panaudojama informacija apie nanomedžiagų naudojimo kiekius komerciniuose produktuose ir ekspozicijos modeliavimas per visą šių produktų būvio ciklą. Tokiais duomenimis besiremdami F. Gottschalk et al. (2009) apskaičiavo numatomas pagamintų nanomedžiagų koncentracijas aplinkoje (ang. *predicted environmental concentration*). Šiame tyrime tarp kitų nanomedžiagų buvo modeliuota ir sidabro nanodalelių numatoma koncentracija Jungtinėse Amerikos Valstijose, Europoje ir Šveicarijoje. Didžiausia numatoma sidabro nanodalelių koncentracija dirvožemyje ($22,7 \Delta\text{ng kg}^{-1}\text{m}^{-1}$), nuotekų dumblu veiktame dirvožemyje ($1581 \Delta\text{ng kg}^{-1}\text{m}^{-1}$), ir paviršiniame vandenyje ($0,764 \text{ ng l}^{-1}$), buvo apskaičiuota Europoje. Šveicarijoje buvo apskaičiuota didžiausia sidabro nanodalelių numatoma koncentracija sedimentuose ($1203 \Delta\text{ng kg}^{-1}\text{m}^{-1}$) ir ore ($0,021 \text{ ng m}^{-3}$) iš visų trijų nagrinėtų regionų.

Benn et al. (2010) naudodami indukciškai sujungtos plazmos optinės emisijos spektrometriją (ang. *inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (ICP-OES)) tyrė sidabro koncentraciją plataus vartojimo produktuose (marškinėliuose, medicininėje kaukėje ir audinyje, dantų pastoje, šampūne, valymo skystyje, rankšluostyje, žaisliniame meškutyje, dviejuose drėkintuvuose) ir šio sidabro patekimą į vandentiekio vandenį, į ore pakibusius vandens lašelius ir į modeliuotą sąvartyno filtratą. Produktuose nustatyta sidabro koncentracija siekė nuo 1,4 iki 270 000 μg sidabro produkte. Sidabro patekimas į vandentiekio vandenį plaunant anksčiau išvardintus produktus siekė daugiau nei



3 pav. Galimi nanodalelių patekimo į aplinką keliai, transformacija ir toksiškumas (Šaltinis: adaptuota pagal Tolyamat, et al., 2015)

45 µg sidabro produkte. Tyrimo metu buvo nustatytas ir dalelių dydis, kurio vidutinė reikšmė siekė 100 nm. Panaudojus skenuojantį elektroninį mikroskopą (ang. *scanning electron microscope* (SEM)) daugelyje produktų ir vandens mėginių buvo nustatytos sidabro nanodalelės.

Norint įvertinti nanomedžiagų išsiskyrimą per viso produkto būvio ciklą, reikia atsižvelgti į produkto su nanodalelėmis agregatinę būseną. Skysčiuose esančios nanodalelės pasižymi didesne sklaidos geba nei įterptos kietuose produktuose. Kai tik nanodalelės patenka į aplinką, susijusi rizika priklauso nuo medžiagų mobilumo taip pat ir nuo potencialios žalos charakteristikos (1 lentelė). Sprendžiant, kokių veiksmų reikia imtis rizikai suvaldyti, padėtų sklaidos gebos analizės įtraukimas į svarstymus (Ganzleben, et al., 2011).

1 lentelė. Rizikos lygiai susijęs su skirtingų agregatinių būsenų nanomedžiagų atliekomis (adaptuota pagal Ganzleben, et al., 2011)

Žemas rizikos lygis		Aukštas rizikos lygis	
Kietos medžiagos su įterptomis nanomedžiagomis	Kietos medžiagos su paviršiuje fiksuotomis nanomedžiagomis	Nanomedžiagos suspenduotos skysčiuose	Sausos, aplinkoje pasklindančios pagamintos nanodalelės, aglomeratai ar agregatai
Nanomedžiagos laisvai nepasklinda	Nanomedžiagos gali ištirpti ir virsti tirpalu	Gali nutekėti Gali išgaruoti ir virsti nanomedžiagomis pakibusiomis ore Kontaktinė tarša	Mobilios ar pakibusios ore Aukščiausias taršos potencialas
Labai žemas taršos potencialas			
Nuosaikus valdymas		Griežtas valdymas	

Apibendrintai visus nanodalelių patekimo į aplinką kelius, transformaciją ir toksiškumą apibūdina 3 paveikslas. Pateikta schema yra pakankamai sudėtinga. Nanodalelės gali patekti į aplinką esant dviem skirtingom nanostruktūros formoms (OECD, 2012; Nowack, et al., 2012): kai nanostruktūra yra atskiras objektas ir kai nanostruktūra integruota didesniame objekte (pvz., labai plono sluoksnio danga). Šio tyrimo metu sidabro nanodalelės yra pavienės, neintegruotos ant kitos medžiagos paviršiaus. Pasiekdamos tam tikrą aplinkos terpę dalelės gali pakisti, įvykti jų oksidacija, agregacija, jos gali būti adsorbuotos ant biologinių makromolekulių ir visi šie procesai labai paveikia jų tolimesnį kelią aplinkoje (Levard, et al., 2012).

1.4. Nanomedžiagų teisinis reglamentavimas

Europos komisija 2011 m. pateikė rekomendaciją dėl nanomedžiagų apibrėžties. Joje nurodoma, kad nanomedžiagomis galima laikyti gamtinę, šalutinę ar dirbtinai sukurtą medžiagą, kurioje yra nesusietų dalelių, jų agregatų ar aglomeratų ir kurios dalelių dydžio skirstinyje yra 50 % ar daugiau dalelių su bent vienu išorės matmeniu siekiančiu 1-100 nm (Komisijos rekomendacija, 2011).

Cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų (REACH) (angl. *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) reglamentas buvo priimtas tam, kad būtų apsaugota žmonių sveikata, sumažinta rizika aplinkai, kurią gali sukelti įvairios cheminės medžiagos, taip pat pagerinti Europos Sąjungos cheminės pramonės konkurencingumą. Šis reglamentas taip pat taikomas ir nanomedžiagoms. Pagal kito reglamento cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo (CLP) (angl. *Classification, Labelling and Packaging*) reikalavimus reikia pranešti apie formas, kuriomis medžiaga pateikiama rinkai, taip pat ir nanomedžiagas, kurios atitinka pavojingumo klasifikavimo kriterijus, nepriklausomai nuo kiekio išreikšto tonomis.

REACH reglamentas reikalauja, kad medžiagos pagamintos ar importuotos į Europos Sąjungą būtų užregistruotos Europos cheminių medžiagų agentūroje (ECHA). Keletas sidabro junginių jau užregistruota ir pramonės atstovai (Brangiųjų metalų ir renio konsorciumas) vis peržiūri prieinamą mokslinę informaciją norėdami atnaujinti dabartinę REACH sidabro registraciją, kad būtų patikslintos savybės ir rizika susijusi su sidabro nanoformomis. Išanalizavus 50 tyrimų susijusių su nanosidabro ekotoksiškumu, elgesiu ir likimu aplinkoje, prieita prie galutinės išvados, kad sidabro jonai yra pavojingesni už sidabro nanodaleles, nepriklausomai nuo dalelių morfologijos, dalelių dydžio pasiskirstymo ar dalelėmis padengto sluoksnio panaudojimo būdo (Simpson, et al., 2013).

2. METODIKA

Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, poveikiui aplinkai įvertinti naudota būvio ciklo įvertinimo metodika. Tai metodas leidžiantis nustatyti ir išmatuoti išteklių sunaudojimą ir poveikį aplinkai susijusį su visu produkto būvio ciklu, nuo žaliavų išgavimo ir įsigijimo, energijos ir medžiagų gamybos ir apdirbimo, vartojimo, iki perdirbimo ir galutinio pašalinimo. Poveikis aplinkai ir ištekliams gali pasireikšti klimato kaita, stratosferos ozono sluoksnio plonėjimu, toksikologiniu stresu ekosistemoms ir žmonių sveikatai, išteklių mažėjimu, vandens sunaudojimu ir daugeliu kitų.

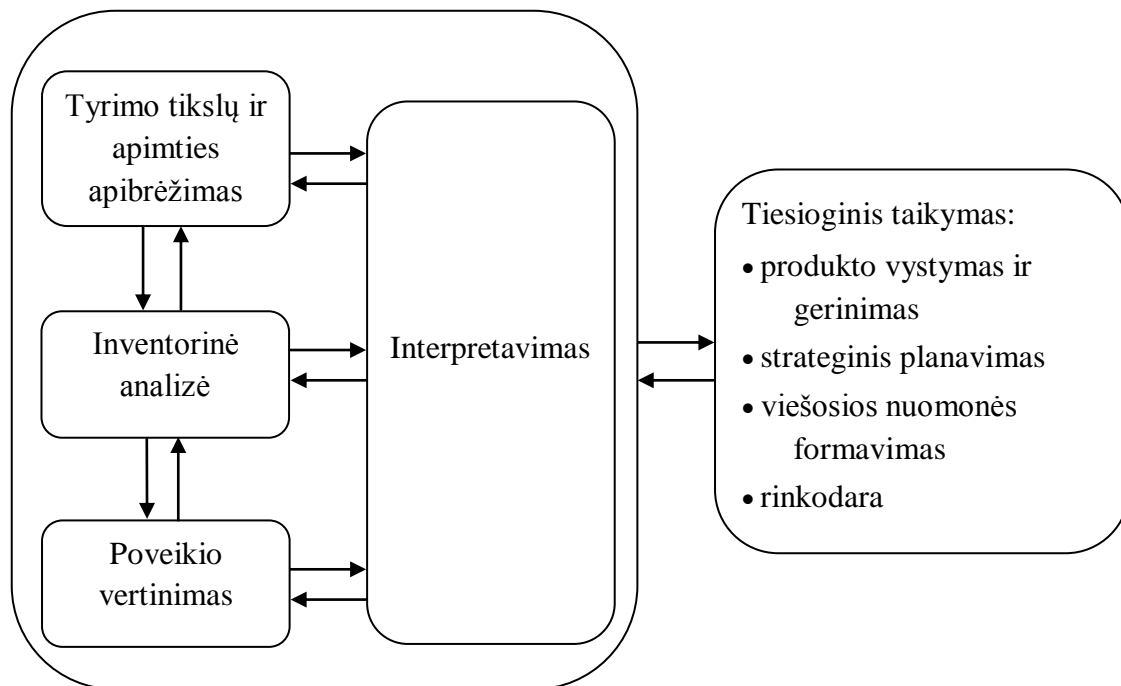
Tarptautinė standartizacijos organizacija (angl. *International Organization for Standardization*) sukūrė būtent būvio ciklo vertinimui apibrėžti ir atlikti skirtus standartus:

- ISO 14040:2006 – Aplinkos vadyba. Būvio ciklo įvertinimas. Principai ir sandara;
- ISO 14044:2006 – Aplinkos vadyba. Būvio ciklo įvertinimas. Reikalavimai ir nurodymai.

Lietuviškos šių standartų versijos turi tokius žymenis: LST EN ISO:14040:2007 ir LST EN ISO:14044:2007.

Paminėtame ISO 14040 standarte, nurodoma, kad būvio ciklo įvertinimas susideda iš keturių etapų (4 pav.):

- a) tikslo ir apimties apibrėžimo etapo;
- b) inventorinės analizės etapo;
- c) poveikio vertinimo etapo;
- d) interpretavimo etapo.



4 pav. Būvio ciklo įvertinimo struktūra (LST EN ISO 14040:2007)

Pirmas būvio ciklo etapas, tikslo ir apimties apibrėžimas leidžia apibūdinti produkto sistemą nurodant sistemos ribas ir funkcinį vienetą charakterizuojantį produkto sistemos funkciją. Atliekant būvio ciklo inventorinę analizę siekiama surinkti duomenis ir nustatyti skaičiavimo procedūras, kurias reikės taikyti norint skaitine išraiška įvertinti aktualius produkto sistemos įvedinius (pvz., medžiagų įvediniai) ir išvedinius (pvz., emisijos į atmosferą). Būvio ciklo poveikio vertinimo tikslas – susumuoti inventorinės analizės rezultatus ir įvertinti produkto galimo poveikio aplinkai reikšmę. Šis procesas apima inventorinės analizės duomenų sujungimą su specifinėmis poveikio aplinkai kategorijomis ir atitinkamos kategorijos indikatoriais, kaip pavyzdžiui, klimato kaitos indikatorius - visuotinio atšilimo potencialas. Paskutiniu būvio ciklo įvertinimo, interpretavimo etapu atsižvelgiama į inventorinės analizės ir poveikio vertinimo metu gautus rezultatus ir pateikiamos išvados ir rekomendacijos.

Valiklių poveikiui apskaičiuoti naudota „SimaPro 8“ programinė įranga. „Sima Pro 8“ – tai gerai pasaulyje žinoma būvio ciklo įvertinimo programinė įranga, kurią renkasi pramonės, mokslinių institutų atstovai, konsultantai daugiau nei iš 80 šalių. Programa yra profesionalus įrankis leidžiantis surinkti, analizuoti ir stebėti produktų ir paslaugų poveikį aplinkai. Sudarant valiklių būvio ciklą naudoti duomenys iš „Ecoinvent v3.1“ duomenų bazės, kuri yra integruota į „SimaPro“ aplinką.

Po to, kai jau apibrėžtas tikslas ir apimtis, duomenys surinkti, skaičiuojami inventorinės analizės rezultatai. Šie rezultatai, tai ilgas sąrašas sunaudotų išteklių, emisijų, kitų reikšmingų procesų, todėl interpretavimas, kai tiek daug duomenų, labai sudėtingas. Padėti, tai atlikti yra sumodeliuota speciali būvio ciklo poveikio vertinimo procedūra, „ReCiPe“ metodas (Goedkoop, et al., 2013).

„ReCiPe“ metodo pagrindinis uždavinys – transformuoti ilgą būvio ciklo inventorinės analizės rezultatų sąrašą į ribotą indikatorių reikšmių skaičių. Indikatorių reikšmės nurodo, kokio santykinio sunkumo poveikis sudaromas tam tikrai poveikio aplinkai kategorijai. Taikant „ReCiPe“ metodą, indikatoriai vertinami dviem lygiais:

- pirmasis lygis – aštuoniolika vidurio taškų indikatorių (2 lentelė);
- antrasis lygis – trys galutinių taškų indikatoriai.

2 lentelė. „ReCiPe“ vidurio taškų indikatoriai

Santrumpa	Pavadinimas anglų kalba	Pavadinimas	Matavimo vnt.
CC	Climate change	Klimato kaita	kg (CO ₂)
OD	Ozone depletion	Ozono sluoksnio plonėjimas	kg (CFC-11)
TA	Terrestrial acidification	Sausumos rūgštėjimas	kg (SO ₂)
FE	Freshwater eutrophication	Gėlo vandens eutrofikacija	kg (P)
ME	Marine eutrophication	Jūrų eutrofikacija	kg (N)
HT	Human toxicity	Toksiškumas žmonėms	kg (1,4-DB)
POF	Photochemical oxidant formation	Fotocheminių oksidantų susidarymas	kg (NMVOC)

2 lentelės tęsinys. „ReCiPe“ vidurio taškų indikatoriai

PMF	Particulate matter formation	Kietųjų dalelių susidarymas	kg (PM10)
TET	Terrestrial ecotoxicity	Ekotoksiškumas sausumos organizmams	kg (1,4-DB)
FET	Freshwater ecotoxicity	Ekotoksiškumas gėlo vandens organizmams	kg (1,4-DB)
MET	Marine ecotoxicity	Ekotoksiškumas jūrų organizmams	kg (1,4-DB)
IR	Ionising radiation	Jonizuojantis pinduliuotė	kBq (U235)
ALO	Agricultural land occupation	Žemės ūkio žemės naudojimas	m ² /metus
ULO	Urban land occupation	Urbanizuotos žemės naudojimas	m ² /metus
NLT	Natural land transformation	Natūralios žemės kaita	m ²
WD	Water depletion	Vandens kiekio mažėjimas	m ³
MD	Metal resource depletion	Metalo išteklių mažėjimas	kg (Fe)
FD	Fossil fuel depletion	Iškastinio kuro mažėjimas	kg (nafta)

Modeliuojant neapsieinama be neapibrėžtumų, todėl sumodeliuoti ryšiai atspindi netikslų suvokimą apie aplinkos mechanizmus veikiančius klimato kaitą, rūgštėjimą ir t.t. „ReCiPe“ metode grupuojami skirtingi neapibrėžtumų ir skirtingų pasirinkimų šaltiniai į tris perspektyvas/scenarijus:

- individualistinį (I), pagrįstą trumpalaikiu poveikiu, neginčijamais poveikio modeliais (pvz., 20 metų laikotarpis klimato kaitos, sausumos rūgštėjimo kategorijose);
- hierarchistinį (H), pagrįstą bendrais elgsenos principais atsižvelgiant į laikotarpį (pvz., 100 metų laikotarpis klimato kaitos ir sausumos rūgštėjimo kategorijose), kitas problemas;
- egalitarinį² (E), taikantį labiausiai išpėjančią perspektyvą per ilgiausią laikotarpį (pvz., 500 metų laikotarpis klimato kaitos ir sausumos rūgštėjimo kategorijose).

„ReCiPe“ poveikio vertinimas buvo vykdytas naudojant vidurio taškų hierarchistinę perspektyvą ir normalizaciją Europai siekiant įvertinti aplinkai palankiausią nanodalelių gamybos metodą (Pati, et al., 2014). Atsižvelgus, kad toks metodo rinkinys jau taikytas nanodalelėms, šiam tyrimui jis taip pat pasirinktas.

Išanalizavus tyrimo metodiką, susipažinus su programinės įrangos galimybėmis, toliau kitame poskyryje pateikiama nanotechnologijų būvio ciklo požiūrio taikymo apžvalga. Žinant, kad naujos greitai plintančios technologijos gali sudaryti sunkumų taikant būvio ciklo vertinimą jų pagalba pagamintiems produktams, teikiamoms paslaugoms, naudinga iš anksto pasiruošti galimoms kliūtims.

² Egalitarinis – (pranc. égalitaire < égalité – lygybė), išlyginamasis, sulyginamasis, lygiavinis (Tarptautinių žodžių žodynas, 2010).

2.1. Nanotechnologijų ir būvio ciklo įvertinimo suderinimas

Nanotechnologijų srityje sisteminis būvio ciklo požiūris ir tarptautiniu mastu standartizuotas būvio ciklo įvertinimo metodas gali padėti nustatyti taršos prevencijos galimybes, sumažinti išteklių sunaudojimą atsižvelgiant į visą nanoproductų būvio ciklą ir atitinkamas technologijas.

Ankstyvoje naujų nanotechnologijų vystymosi stadijoje atlikti būvio ciklo vertinimą labai sunku, nes trūksta kiekybinių duomenų apie medžiagų ir energijos srautus. Taip pat lyginant jau gerai žinomas technologijas su dar besivystančiomis reikia nepamiršti, kad pastarųjų plėtojimas dar gali atskleisti reikšmingą efektyvumo padidėjimą. Dėl nanotechnologijų tarpdiscipliniškumo, literatūroje galima rasti labai daug įvairių nanodalelių ir produktų, turinčių nanomedžiagų gamybos būdų. Didelę gamybos būdų įvairovę lemia ir patys produktai, kurie gali skirtis savo nanometrinių matmenų bazine struktūra, kuri gali būti (Steinfeldt, 2011):

- dalelių pavidalo (pvz., nanokristalai, nanodalelės, molekulės),
- linijinė (pvz., nanovamzdeliai, nanolaidai, nanotranšėjos),
- sluoksninė (nanosluoksniai),
- kitos struktūros (nanoporos).

Įvairovę taip pat padidina tai, kad medžiagos gali būti pagamintos iš dujinės, skystos ar kietos fazės taip, kad bent viena jų dydį apibūdinanti dimensija siektų nanometrus.

2.2. Būvio ciklo įvertinimo taikymo iššūkiai

Yra keletas iššūkių, kuriuos reikia įveikti taikant būvio ciklo vertinimą susijusį nanotechnologijoms. Atliekant inventorinę analizę, duomenys dažniausiai renkami trimis būdais (Theis, et al., 2011): bendradarbiaujant su gamintojais, kurie suteikia informacijos apie gamyboje ir procesų lygmenyje naudojamas medžiagas ir energiją, pagaminamų produktų ir susidarančių atliekų kiekius; studijuojant procesų ar tiekimo grandinės duomenų bazines, sudarytas iš viešų ir privačių šaltinių, kuriose duomenys sujungti į pagrindines produktų kategorijas; atliekant sąnaudų–išėigos ekonominę analizę, kuri sujungia duomenis surinktus iš gamybos sektoriaus atsižvelgiant pirkimus iš tiekėjų ir išmetamų teršalų kiekius.

Nanomedžiagų atveju, kiekvienu anksčiau minėtu būdu renkant duomenis susiduriama su tam tikrais sunkumais. Dauguma gamintojų nelinkę dalintis procesų lygmens informacija susijusia su moksliniais tyrimais imliomis naujomis medžiagomis, bijodami, kad konkurentai galės rasti konfidencialią informaciją apie medžiagas ar specifinį procesą viešai skelbiamose ataskaitose. Toks gamintojų susirūpinimas dėl informacijos konfidencialumo, sumažinamas, kai pateikiamos ataskaitos iš suvestinių duomenų gautų iš duomenų bazių, tačiau vis tiek išlieka. Naudojant ekonominę analizę

neišvengiamai naudojami praeities duomenys, kurie neatspindės pačių naujausių technologijų patobulinimų ar kitų pokyčių, kurie yra svarbūs norint suprasti sparčiai besivystančią sritį.

Būvio ciklo poveikio vertinimo metu analizuojami inventorizacijos metu surinkti cheminių medžiagų išsiskyrimo į aplinką visoje tiekimo grandinėje duomenys. Paprastai vertinimo rezultatas yra poveikio kategorijų aktualių tyrimui, tokių kaip globalus šiltėjimas ar toksiškumo žmonėms potencialas, sąrašas. Toliau seka charakterizacija – kiekvienos cheminės medžiagos kiekio perskaičiavimas į ekvivalentišką tos medžiagos, kuri nurodoma poveikio kategorijoje, kiekį (pvz., į kilogramus anglies dioksido, kai poveikio kategorija – klimato kaita). Nanomedžiagų atveju masės ekvivalentiškumo naudojimas gali būti netinkamas, nes nanomedžiagos gali būti geriau charakterizuojamos pagrindinės funkcinės savybės, kuri leidžia suprasti šių medžiagų formą, tiek produkte, tiek aplinkoje, ir jų išsiskyrimo greitį (Aufan, et al., 2009).

3. VALIKLIŲ, TURINČIŲ SIDABRO NANODALELIŲ BŪVIO CIKLO ĮVERTINIMAS

3.1. Tyrimo tikslų ir apimties apibrėžimas

Šio tyrimo tikslas – įvertinti valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, poveikį aplinkai. Tyrimo rezultatai gali suteikti naudingos informacijos valiklius gaminančioms įmonėms, žaliavų tiekėjams, vartotojams, nevyriausybinėms organizacijoms. Įprasto antibakterinio valiklio palyginimas su valikliu papildytu sidabro nanodalelėmis leis įvertinti, kurio daromas poveikis aplinkai mažesnis, atrasti tobulintinas vietas visame būvio cikle.

Tyrimas apima sidabro nanodalelių koloidinio tirpalo gamybą, valiklio gamybą, transportavimą, produkto vartojimui reikalingų priemonių gamybą, perdirbimą ir šalinimą.

Produkto detalizavimas. Analizuojamas produktas yra hipotetinis. Šio produkto valomojo skysčio sudėtinės dalys ir pakuotė pasirinktos panašios į „Mr. Clean“ universalaus valiklio (5 pav.) (Procter & Gamble, 2015), nebuvo galima rinktis tikslios sudėties, kadangi ne visos medžiagos buvo rastos būvio ciklo duomenų bazėse ir šio valiklio procentinė kompozicija taip pat nebuvo pateikta. Neradus tam tikros sudėtinės dalies būvio ciklo duomenų bazėse parinkta panaši, tą pačią funkciją atliekanti medžiaga. Kadangi „Mr. Clean“ valiklis jau yra antibakterinis, todėl kuriant valiklio su sidabro nanodalelėmis sudėtį, atsisakyta natrio hidroksido, kuris dubliuotų sidabro nanodalelių poveikį. Valiklio procentinė kompozicija pritaikyta iš J.R. Musnicko knygos „Paviršinio aktyvumo medžiagos“ (2008).



5 pav. „Mr. Clean“ („Procter & Gamble“) universalus valiklis (Šaltinis <http://www.viewpoints.com/Mr-Clean-Multi-Surfaces-Antibacterial-Spray-Cleaner-with-Febreze-Freshness-reviews>)

Didžiausias dėmesys šiame tyrime skiriamas sidabro nanodalelėms ir valikliui turinčiam šių dalelių, tačiau siekiant palyginti poveikį aplinkai su įprasto antibakterinio valiklio poveikiu, sukurtas dar vienas hipotetinis produktas, pavadintas įprastu antibakteriniu valikliu. Detali informacija apie tyrime analizuotus abu valiklius pateikta 3 lentelėje.

3 lentelė. Skirtingų valiklių apibūdinimas

Produktas	Valiklis su sidabro nanodalelėm	Įprastas antibakterinis valiklis
Kiekis ir svoris	500 ml tūrio pakuotė, 520 g	500 ml tūrio pakuotė, 520 g
Valančiojo skysčio sudėtinės dalys	Dejonizuotas vanduo 320,8 g Alkylbenzeno sulfonatas 77,9 g Etoksilintas alkoholis 22,9 g Natrio karbonatas 22,9 g Riebiosios rūgštys 9,2 g Muilas 2,3 g Sidabro nanodalelių koloidinis tirpalas 2,5 g	Dejonizuotas vanduo 318,3 g Alkylbenzeno sulfonatas 77,9 g Etoksilintas alkoholis 22,9 g Natrio karbonatas 22,9 g Riebiosios rūgštys 9,2 g Muilas 2,3 g Natrio hidroksidas 5 g
Pirminė pakuotė	Polietilenas, aukšto tankio 37,5 g Polipropilenas 21,5 g Polietilenas, žemo tankio 1,1 g Plienas 0,9 g Popierius 0,7 g	
Antrinė pakuotė	Kartoninė dėžė 31,18 g Polietilenas 0,49 g	
Naudojimas	Šluostė 30 g (nusausti paviršiams) Vanduo 1000 g (šluostei išskalauti)	

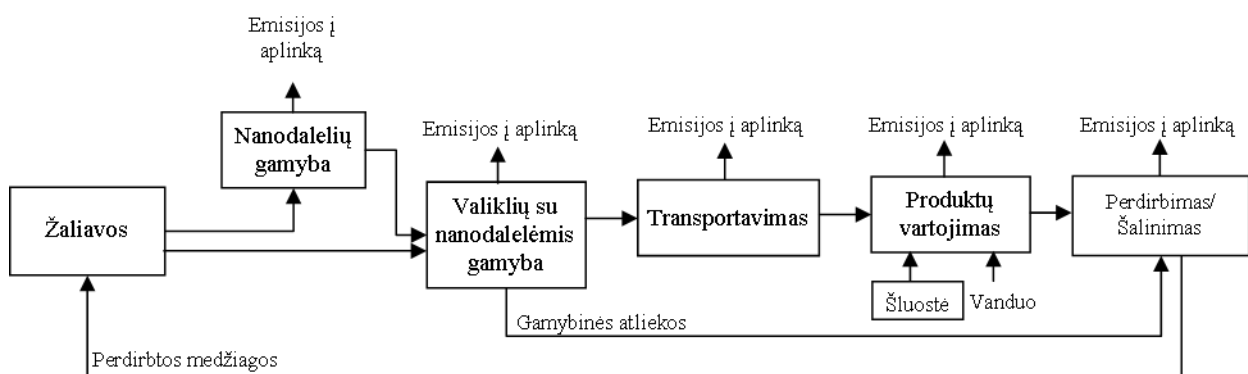
3.2. Funkcinio vieneto apibrėžimas

- Būvio ciklo įvertinime pasirinkta vertinti virtuvės paviršių valymo funkciją.
- Funkcinis vienetas – **vienerių metų virtuvės valymas vienam namų ūkiui Lietuvoje**. Valymas turėtų būti toks, kad nepriklausomų žmonių grupė įvertintų, kad virtuvės paviršiai yra pakankamai švarūs. Švarios virtuvės apibrėžimas gali skirtis nuo vidutinės švaros vidurinėsios klasės lietuvių virtuvės.
- Į funkcinis vieneta įeina visų virtuvės kietųjų paviršių valymas, išskyrus grindų, kadangi tam būtų reikalinga kita valymo priemonė. Valomi yra šie paviršiai: stalas, viryklės viršus ir dangtis, virtuvinės spintelės, šaldytuvas, šaldiklis, mikrobangų krosnelė, virtuvės kriauklė ir sienų plytelės.

Valiklio su sidabro nanodalelėmis vienerių metų išėiga yra 6049 ml, toks tūris pasirinktas įvertinus literatūroje pateiktą kiekį, reikalingą išvalyti virtuvę, gautą tyrimo Prancūzijoje metu (Dewaele, et al., 2004) ir eksperimentiniame bandyme sunaudotą kiekį. Per metus šio valiklio bus sunaudota 12 butelių.

Įprasto valiklio per metus bus sunaudota 18 butelių, kadangi jo valymo efektyvumas yra ne toks geras, kaip valiklio su sidabro nanodalelėmis, reikia dažniau valyti.

Sistemos ribos. Valiklio su sidabro nanodalelėmis būvio ciklas pavaizduotas 6 paveiksle. Ciklas prasideda nuo žaliavų, reikalingų sidabro nanodalelių ir valiklių gamybai, gamybos. Kitoje įmonėje pagamintas ir supakuotas sidabro nanodalelių koloidinis tirpalas transportuojamas į valiklių gamybos įmonę. Valiklių sudėtinės dalys sumaišomos, dozuojamos į plastikinius butelius, kurie užsukami kamščiais, užklijuojama etiketė ir supakuojama į kartoninę dėžę. Supakuoti gaminiai transportuojami į parduotuves, kuriose vartotojai juos įsigyja. Naudojant valiklius reikalinga šluostė, kuria nusausinami valyti paviršiai, po valymo šluostė skalaujama vandeniui. Pasibaigus valymo skysčiui, vartotojai turi rūšiuoti, t. y. plastikinę pakuotę išmesti į plastiko konteinerius, kad būtų galima ją perdirbti. Neperdirbamos medžiagos, šluostė, šalinama į sąvartyną.



6 pav. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, būvio ciklas

Pakuotės šalinimo etapo scenarijuje pasirinkta, kad 43 % pakuočių bus perdirbama, o 57 % bus šalinami sąvartyne. Tokios proporcijos pasirinktos todėl, kad Aplinkos apsaugos agentūros (2015) duomenimis 2013 m. buvo sutvarkyta 42,9 % visų pateiktų vidaus rinkai, t.y. gaminiams pripildytų pakuočių, pakuočių atliekų.

Palyginus valiklio su sidabro nanodalelėmis būvio ciklą su įprasto valiklio, pastarajame nėra nanodalelių gamybos, o vietoj nanodalelių valomajame skystyje naudotas natrio hidroksidas. Naudojimo etape valiklio su sidabro nanodalelėmis sunaudojama 12 vienetų, šluosčių – 52 vienetai, vandens – 52 litrai, o naudojant įprastą valiklį – 18 vienetų valiklio, šluosčių – 78 vienetai ir vandens – 78 litrai. Šalinimo etapas abiejų valiklių – identiškas.

3.3. Valiklių būvio ciklo inventorinė analizė

Inventorinei analizei atlikti duomenys surinkti iš įvairių literatūros šaltinių, taip pat ir iš pramonės įmonės gaminančios įvairius valiklius.

Valiklių su sidabro nanodalelėmis svarbiausias procesas – nanodalelių gamyba. Pasirinkta sidabro nanodaleles pirkti iš įmonės Prahoje (Čekijoje). Kadangi valiklio gamyboje reikalinga sidabro nanodalelių suspensija, iš literatūros šaltinio (Šileikatė et al., 2006) paimta tokios gamybos technologija, kuri leistų gauti koloidinį sidabro nanodalelių tirpalą. 4 lentelėje pateikiamos nanodalelių gamybai reikalingos medžiagos, išsiskiriančios emisijos ir jų kiekiai. Gamyboje reikalingas elektros kiekis panaudotas iš Kück, et al. (2011) tyrimo, kuris lygus 385,5 Wh. Detalesnis sidabro nanodalelių gamybos procesas, kuris įvestas į „SimaPro“ programinę įrangą pateiktas priede Nr.1.

4 lentelė. Koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo, reikalingo 1 valiklio buteliui, gamybai reikalingos medžiagos ir gamybos emisijos

	Cheminė medžiaga	Kiekis (g)
Medžiagos	Sidabras	0,48
	Azoto rūgštis	2,04
	Vanduo	4,92
	Citrinos rūgštis	1,84
	Soda	2,44
Emisijos	Citrinos rūgštis	1,48
	Natrio nitratas	1,98
	Vandenilis	0,03
	Deguonis	0,3

Koloidinį sidabro nanodalelių tirpalą atvežus į Vilniuje (1131 km) valiklius gaminančią įmonę, jis papildo valomąjį skystį, kurio sudėtinės dalys pateiktos priede Nr. 2. Sumaišius valiklio sudėtinės dalis, mišinys išpilstomas į pirminę pakuotę, kurios sudėtinės dalys detalios pateiktos priede Nr. 3. Valikliai taip pat supakuojami į antrinę pakuotę, kuri skirta produktų transportavimui. Antrinės pakuotės sudėtinės dalys ir gamyba pateikta priede Nr. 4. Pagal įmonės duomenis, vieno butelio sudėtinių dalių maišymui, dozavimui, kamščiavimui, pakavimui reikia 0,75 Wh elektros energijos.

Valiklio naudojimo metu apskaičiuota, kad reikia 52 šluosčių ir 52 l vandens jų išskalavimui. Priede Nr. 5 pateikta detali šluostės gamyba. Kadangi valiklis yra purškiamas, aplinkoje gali pasklisti aerozolių pavidalo sidabro nanodalelių, kuriuos gali įkvėpti žmogus. Nustatyta, kad vieno papurškimo metu į orą gali patekti nuo 0,24 iki 56 ng sidabro aerozolio pavidalu ir atlikus modeliavimą apskaičiuota per visą produkto naudojimą į kvėpavimo takus patenkanti sidabro dozė, kuri siekia 70 ng (Quadros, Marr, 2011). Į programinę įrangą šie duomenys neįvesti, todėl, kad kiekiai palyginus labai maži ir duomenų bazėse nėra išskirtos sidabro nanodalelės.

3.4. Valiklių būvio ciklo poveikio vertinimas

Valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo poveikis, pagal didžiausią aplinkos indikatorius reikšmę, labiausiai pasireiškė klimato kaitos sustiprinimu (5 lentelė). Bendras viso būvio ciklo poveikis klimato kaitai lygus 49,9 kg CO₂ ekvivalento. Naudojimo etapo indėlis yra pats didžiausias iš visų būvio ciklo etapų ir sudaro 67,5 % klimato kaitos indikatorius reikšmės. Antrasis didžiausias valiklių su sidabro nanodalelėmis poveikio aplinkai indikatorius – toksiškumas žmonėms (45,9 kg 1,4-dichlorbenzeno (1,4-DB) ekvivalento). Šio indikatorius vertės didžiausią dalį (57 %) sudaro naudojimas, 37,25 % – valiklio gamyba ir mažiausią dalį – pakuotės atliekų šalinimas.

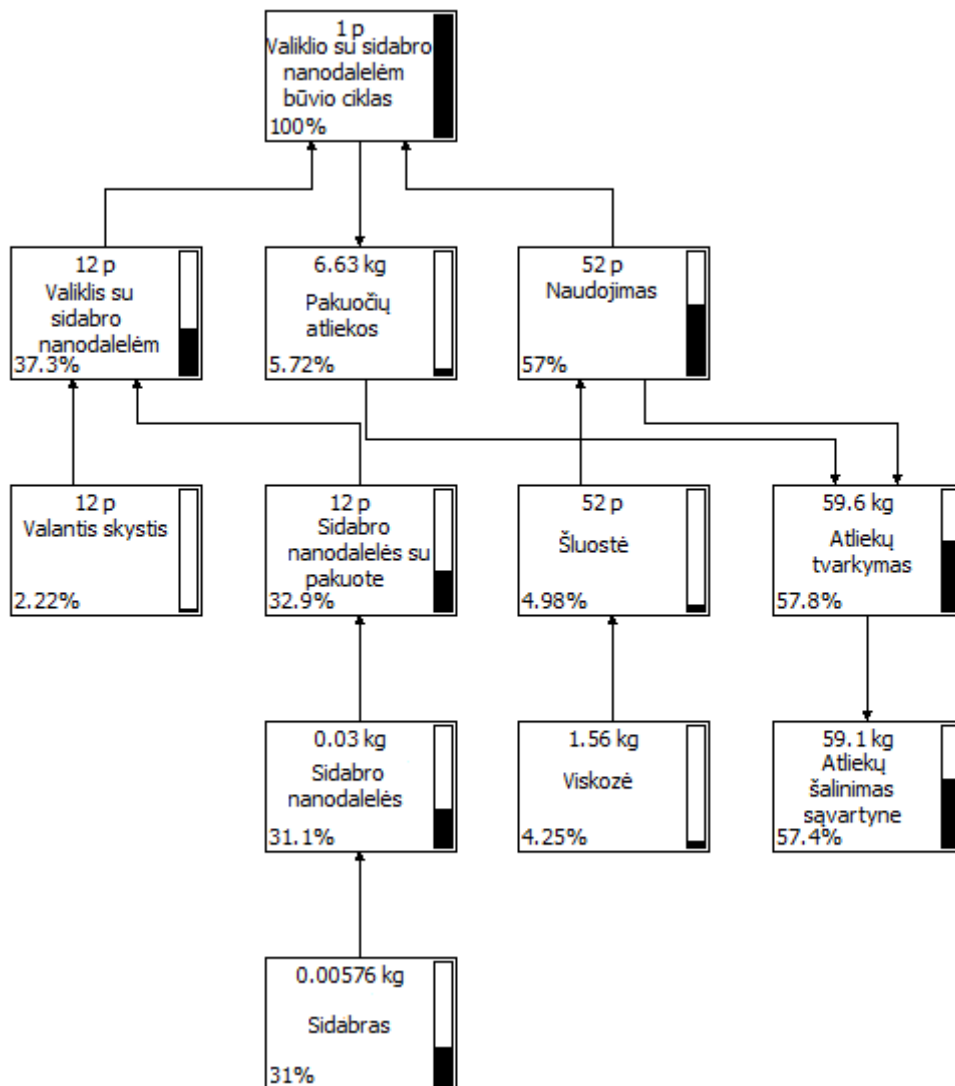
5 lentelė. Valiklių su sidabro nanodalelėmis poveikio aplinkai indikatorius

Pavadinimas	Matavimo vnt.	Suma	Valiklis su nanodalelėmis	Pakuočių atliekų šalinimas	Naudojimas
Klimato kaita	kg CO ₂ ekv.	49,9	13,7	2,47	33,7
Ozono sluoksnio plonėjimas	kg CFC-11 ekv.	2,73E-6	1,34E-6	2,34E-8	1,36E-6
Sausumos rūgštėjimas	kg SO ₂ ekv.	0,139	0,079	-0,000559	0,0605
Gėlo vandens eutrofikacija	kg P ekv.	0,0145	0,0114	7,25E-5	0,00303
Jūrų eutrofikacija	kg N ekv.	0,205	0,0278	0,0163	0,161
Toksiškumas žmonėms	kg 1,4-DB ekv.	45,9	17,1	2,62	26,2
Fotocheminių oksidantų susidarymas	kg NMVOC ekv.	0,106	0,0632	-0,000236	0,0427
Kietųjų dalelių susidarymas	kg PM10 ekv.	0,0508	0,0293	-0,000186	0,0217
Ekotoksiškumas sausumos organizmams	kg 1,4-DB ekv.	0,0286	0,0272	-2,97E-5	0,00145
Ekotoksiškumas gėlo vandens organizmams	kg 1,4-DB ekv.	10,3	0,446	0,938	8,93
Ekotoksiškumas jūrų organizmams	kg 1,4-DB ekv.	9,14	0,649	0,81	7,68
Jonizuojanti spinduliuotė	kBq U235 ekv.	2,56	2,13	-0,725	1,15

5 lentelės tęsinys. Valiklių su sidabro nanodalelėmis poveikio aplinkai indikatoriai

Žemės ūkio žemės naudojimas	m ² /m.	8,45	2,65	-0,053	5,86
Urbanizuotos žemės naudojimas	m ² /m.	0,563	0,248	0,0218	0,294
Natūralios žemės kaita	m ²	0,0125	0,0141	-0,000292	-0,00124
Vandens kiekio mažėjimas	m ³	-0,024	-0,113	-0,0177	0,107
Metalų išteklių mažėjimas	kg Fe ekv.	9,05	8,75	-0,00839	0,312
Išskastinio kuro mažėjimas	kg naftos ekv.	7,29	5,39	-0,363	2,27

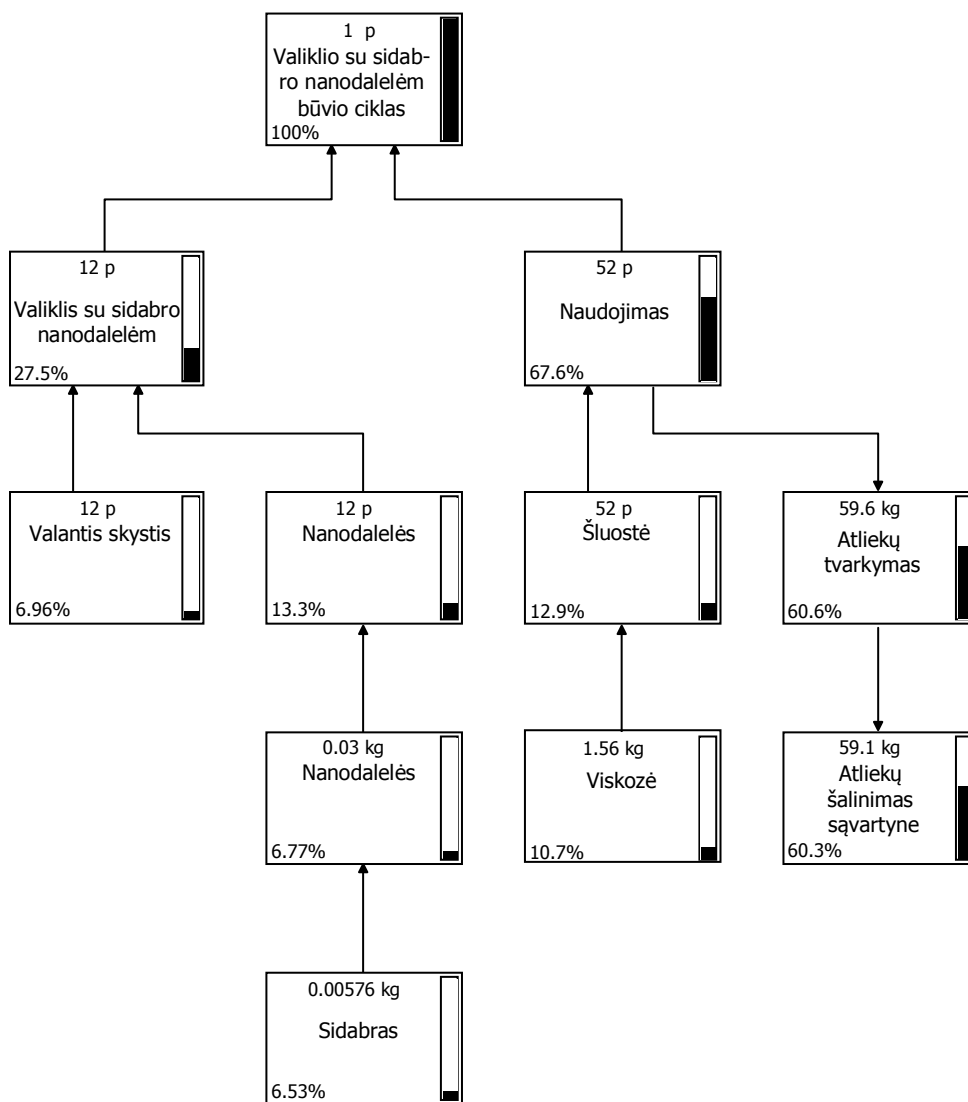
Iš 5 lentelėje pateiktų duomenų galima išrinkti valiklių pačius aktualiausius indikatorius kiekvienam būvio ciklo etape. Gaminant valiklius stipriausias poveikis pasireiškia toksiškumo žmonėms (17,1 kg 1,4-DB ekv.) ir klimato kaitos (13,7 kg CO₂ ekv.) kategorijose. Pakuotės atliekų šalinimo etape taip pat didžiausias poveikis nustatytas šiose dvejose kategorijose: toksiškumas žmonėms lygus 2,62 kg 1,4-DB ekv., klimato kaitos indikatorius – 2,47 kg CO₂ ekv. Naudojimo etape stebimas didžiausias poveikis jau ne toksiškumo žmonėms, bet klimato kaitos kategorijoje – 33,7 kg CO₂ ekv., toksiškumo žmonėms indikatorius mažesnis 22,26 % (26,2 kg 1,4-DB ekv.).



7 pav. Valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo etapų procentinės įtakos toksiškumo žmonėms indikatoriui schema

7 paveiksle pavaizduota grafiškai, kiek prie galutinės toksiškumo žmonėms indikatorius reikšmės prisideda kiekvienas valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo procesas. Matoma, kad sidabro naudojimas gamyboje indikatorius reikšmę padidina 31 %, atliekų šalinimas dar reikšmingesnis šiam indikatorius, nes dėl jo poveikis šioje kategorijoje išauga 57,8 %.

Analizuojant klimato kaitos indikatorius, taip pat sudaryta schema vaizduojanti valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo procesų įtaką (8 pav.) šiam indikatorius. Sidabro naudojimas gamyboje nesudaro didelio poveikio klimato kaitai, kadangi jo indėlis šioje kategorijoje siekia 6,53 %. Pats svarbiausias, didžiausią poveikį darantis procesas yra atliekų šalinimas. Susidariusių atliekų per visą valiklių būvio ciklą šalinimas sudaro 60,6 % klimato kaitos indikatorius vertės.



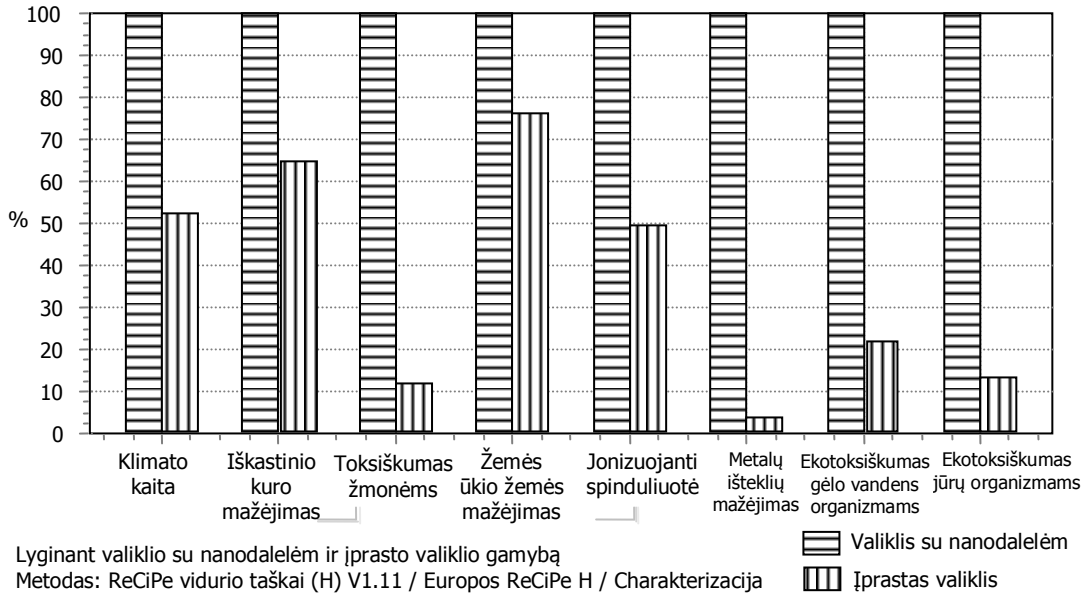
8 pav. Valiklių su sidabro nanodalelėmis būvio ciklo etapų procentinės įtakos klimato kaitos indikatorius schema

Siekiant palyginti valiklių, turinčių sidabro nanodalelių poveikį su įprastų antibakterinių valiklių poveikiu aplinkai, apskaičiuoti aštuoniolikos poveikio kategorijų indikatoriai, kurių reikšmės pateiktos 6 lentelėje. Įprasto valiklio gamybos etape, taip pat naudojimo etape didžiausios indikatorių reikšmės nustatytos klimato kaitos kategorijoje, antrasis didžiausias indikatorius – toksiškumas žmonėms. Pakuočių atliekų šalinimo etape apskaičiuotas didžiausias poveikio indikatorius – toksiškumas žmonėms (3,96 kg 1,4-dichlorbenzeno ekv.).

6 lentelė. Įprastinių valiklių poveikio aplinkai indikatoriai

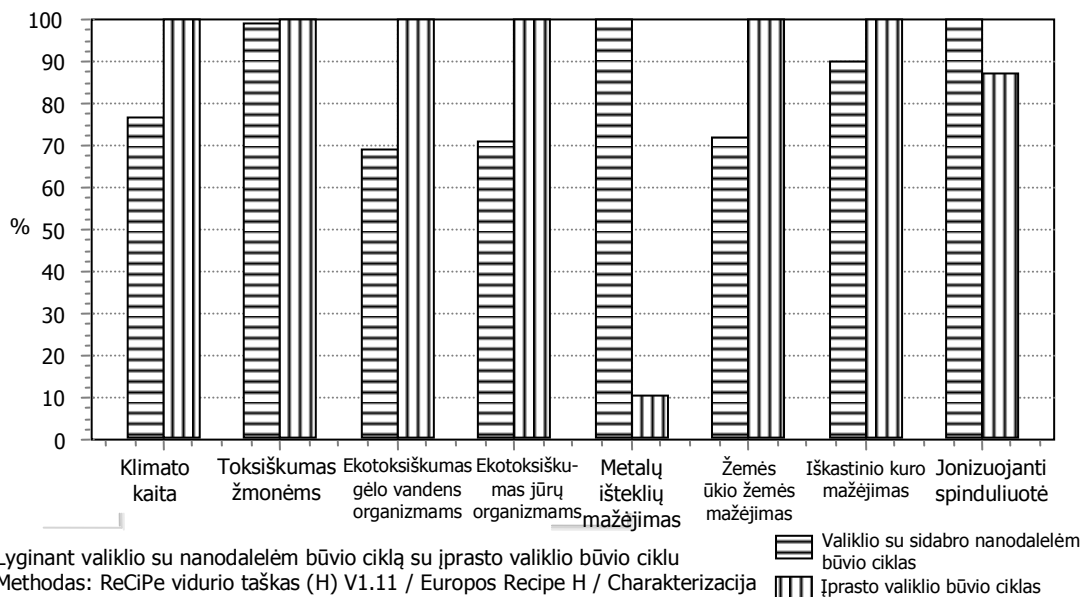
Pavadinimas	Matavimo vnt.	Suma	Valiklis su nanodalelėmis	Pakuočių atliekų šalinimas	Naudojimas
Klimato kaita	kg CO ₂ ekv.	65,03345	10,71504	3,731602	50,58681
Ozono sluoksnio plonėjimas	kg CFC-11 ekv.	2,96E-06	8,76E-07	3,51E-08	2,05E-06
Sausumos rūgštėjimas	kg SO ₂ ekv.	0,134006	0,044071	-0,00082	0,09076
Gėlo vandens eutrofikacija	kg P ekv.	0,007681	0,003025	0,000109	0,004547
Jūrų eutrofikacija	kg N ekv.	0,296377	0,030029	0,024589	0,241758
Toksiškumas žmonėms	kg 1,4-DB ekv.	46,26842	3,08165	3,955236	39,23153
Fotocheminių oksidantų susidarymas	kg NMVOC ekv.	0,101728	0,038004	-0,00032	0,064046
Kietųjų dalelių susidarymas	kg PM10 ekv.	0,048879	0,01659	-0,00027	0,032563
Ekotoksiškumas sausumos organizmams	kg 1,4-DB ekv.	0,041926	0,039788	-4,4E-05	0,002182
Ekotoksiškumas gėlo vandens organizmams	kg 1,4-DB ekv.	14,95021	0,146808	1,414695	13,3887
Ekotoksiškumas jūrų organizmams	kg 1,4-DB ekv.	12,87119	0,128889	1,221363	11,52094
Jonizuojanti spinduliuotė	kBq U235 ekv.	2,224044	1,580122	-1,088	1,731919
Žemės ūkio žemės naudojimas	m ² /m.	11,72802	3,024099	-0,07949	8,783413
Urbanizuotos žemės naudojimas	m ² /m.	0,544887	0,07103	0,032811	0,441047
Natūralios žemės kaita	m ²	0,0166	0,018892	-0,00044	-0,00185
Vandens kiekio mažėjimas	m ³	-0,07923	-0,21254	-0,02657	0,159874
Metalu išteklių mažėjimas	kg Fe ekv.	0,936662	0,481786	-0,01255	0,467428
Iškastinio kuro mažėjimas	kg naftos ekv.	8,085765	5,223517	-0,54123	3,403475

Palyginus valiklio su sidabro nanodalelėmis ir įprasto antibakterinio valiklio gamybos poveikį aplinkai septyniose poveikio kategorijose (9 pav.) didžiausias skirtumas (96,33 %) stebimas metalų išteklių mažėjimo kategorijoje. Įprasto valiklio gamyboje nebuvo naudotas sidabras, todėl toks rezultatas buvo lauktas.



9 pav. Valiklio su sidabro nanodalelėmis (horizontalūs brūkšniai) ir įprasto valiklio (vertikalūs brūkšniai) gamybos poveikio palyginimas (100 % siekia valiklio su sidabro nanodalelėmis poveikis)

Lyginant abiejų valiklių viso būvio ciklo poveikį (10 pav.), įprastinio valiklio poveikis aplinkai didesnis. Klimato kaitos indikatorius įprastinio valiklio (65 kg CO₂ ekv.) būvio ciklo atveju yra 30,26 % didesnis už valiklio su nanodalelėmis (49,9 kg CO₂ ekv.). Įprasto valiklio būvio ciklo toksiškumo žmonėms indikatorius yra didesnis 0,87 % už valiklio su nanodalelėmis. Įprasto valiklio ekotoksiškumo gėlojo vandens organizmams indikatorius 31 % didesnis už valiklio su nanodalelėmis.



10 pav. Valiklio su sidabro nanodalelėmis (horizontalūs brūkšniai) ir įprasto valiklio būvio ciklo (vertikalūs brūkšniai) poveikio palyginimas (šešiose kategorijose 100 % siekia įprasto valiklio būvio poveikis)

3.5. Rekomendacijos poveikiui aplinkai sumažinti

1. Gaminant sidabro nanodaleles, cheminiu būdu neišvengiama įvairių cheminių medžiagų naudojimo. Norint sumažinti poveikį aplinkai šiame procese, galima panaudoti maisto atliekas, būtent vynuogių kauliukų ekstraktą, nanodalelių gamyboje. Naudojant vynuogių kauliukų vandeninį ekstraktą, kaip redukuojantį ir stabilizuojantį reagentą galima labai greitai, per 10 minučių pagaminti dideliu stabilumu pasižyminčias sidabro nanodaleles (Xu, et al., 2014). Tokiu būdu susintetintų nanodalelių antibakterinės savybės nepakinta ir nepraradusios savo dezinfekuojančios funkcijos gali būti naudojamos kaip valiklių priedas.

2. Valiklių naudojimo etape, labai svarbus tampa vartotojų aplinkosauginis sąmoningumas. Modeliuotame būvio cikle naudojimo etapas turi daugiausiai prielaidų. Jei būtų nurodomi tikslūs valiklio vartojimo nurodymai, bent dalis vartotojų į tai atsižvelgtų. Dažnai vartotojai pripratę naudoti tam tikrą kiekį valiklio ir įsigiję naują, efektyviau valantį produktą, nepakeičia savo įpročių ir naudoja daugiau nei reikia valymo priemonės.

IŠVADOS

1. Sidabro nanodalelės pasižymi stipriu antimikrobiniu poveikiu, veikiančiu prieš įvairias žmogui ir aplinkai pavojingas bakterijų rūšis, todėl jos naudojamos kaip priedas įvairiuose valikliuose. Lietuvoje parduodamuose valikliuose esančios sidabro nanodalelės ne tik dezinfekuoja paviršius, bet ir neleidžia pakartotinai prikibti purvui, neutralizuoja blogus kvapus. Sidabro nanodalelės gali būti gaminamos taikant įvairias technologijas, pagrįstas tiek fizikiniais, cheminiais, tiek ir biologiniais metodais. Pastarasis yra labiausiai aplinkai palankus gamybos būdas.

2. Sukurto hipotetinio valiklio su sidabro nanodalelėmis būvio cikle didžiausias dėmesys skirtas sidabro nanodalelių gamybai. Cheminių reakcijų metu gauto koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo 2,5 g panaudojama valikliuose kaip antibakterinis priedas. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių, būvio ciklą sudaro žaliavų gamyba, iš jų didžiausias dėmesys skiriamas nanodalelių gamybai, pagamintų nanodalelių transportavimui iki valiklių gaminančios įmonės, kurioje maišomos valiklio sudėtinės dalys, pilstomos į pakuotes, supakuojamos. Pagaminti valikliai transportuojami iki parduotuvių. Naudojimo metu daroma prielaida, kad vartotojai valomą paviršių nusašina šluoste ir baigę valyti ją išskalauja vandeniu. Galutiniame etape tuščia valiklio pakuotė šalinama pagal Lietuvoje būdingą pakuočių atliekų šalinimo scenarijų, o šluostės šalinamos sąvartyne.

3. Būvio ciklo įvertinime, pasirinktas vertinti funkcinis vienetas – vienerių metų virtuvės valymas vienam namų ūkiui Lietuvoje. Apskaičiuota, kad per vienerius metus vienas namų ūkis sunaudos 12 purškiamų valiklio butelių (500 ml). Įmonėje pagaminti vieną butelį valiklio reikia 0,75 Wh elektros energijos, o 2,5 g koloidinio sidabro nanodalelių tirpalo gamybai reikia 513,6 kartų daugiau elektros energijos (385,5 Wh).

4. Didžiausias sidabro nanodalelių turinčių valiklių būvio ciklo poveikis nustatytas klimato kaitos kategorijoje, siekiantis 49,9 kg CO₂ ekvivalento. Šios vertės 67,6 % sudaro produkto naudojimo fazės poveikis aplinkai, ypač panaudotų šluosčių šalinimas sąvartyne. Antrasis reikšmingas valiklių būvio ciklo poveikio indikatorius toksiškumas žmonėms, kuris siekia 45,9 kg 1,4-dichlorbenzeno ekvivalento. Palyginus dviejų valiklių būvio ciklo poveikį, įprastinio valiklio poveikis aplinkai didesnis. Klimato kaitos indikatorius įprastinio valiklio (65 kg CO₂ ekvivalento) būvio ciklo atveju yra 30,26 % didesnis už valiklio su nanodalelėmis.

5. Poveikiui sumažinti rekomenduojama sidabro nanodaleles gaminti panaudojant vynuogių kauliukų vandeninį ekstraktą. Šis biologinis redukuojantis ir stabilizuojantis agentas leidžia per trumpą laiką išgauti stabilias sidabro nanodaleles, kurių antibakterinės savybės nesiskiria nuo cheminių reagentų pagalba gautų nanodalelių. Valiklių naudojimo etape labai svarbų vaidmenį vaidina vartotojai, kurie atsakingi už optimalaus valomojo skysčio kiekio naudojimą, taip pat tinkamą valiklio pakuotės pašalinimą. Aiškių naudojimo nurodymų pateikimas ant produkto pakuotės padėtų efektyviau naudoti valymo priemonę ir sumažinti poveikį aplinkai.

LITERATŪRA

1. Ahamed M., AlSalhi M.S., Siddiqui M.K.J. (2010). Silver nanoparticles applications and human health. *Clinica Chimica Acta*, 411, p. 1841-1848.
2. Aschberger K., Micheletti Ch., Sokull-Klüttgen B., Christensen F.M. (2011). Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health — Lessons learned from four case studies. *Environment International*, 37 (6), p. 1143-1156.
3. AshaRani P.V., Kah Mun G.L. Hande M.P., Valiyaveetil S. (2009). Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. *American Chemical Society Nano*, 3 (2), p. 279-290.
4. Aplinkos apsaugos agentūra. (2015). Atliekų apskaitos duomenys. Pakuočių atliekos. Peržiūrėta 2015, balandžio 8 d. adresu <http://atliekos.gamta.lt/cms/index?rubricId=a5a674f2-2878-4361-96ca-6829abcab712>
5. Auffan M., Rose J., Bottero J.Y., Lowry G.V., Jolivet J.P., Wiesner M.R. (2009). Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nature Nanotechnology*, 4 (10), p. 634-640.
6. BCC. (2014). BCC Research LLC. Nanotechnology: A Realistic Market Assessment. Report Code: NANO31F. Peržiūrėta 2015, balandžio 11, adresu <http://www.bccresearch.com/market-research/nanotechnology/nanotechnology-market-assessment-report-nan031f.html>
7. Benn T., Cavanagh B., Hristovski K., Posner J.D., Westerhoff P. (2010). The Release of Nanosilver from Consumer Products Used in the Home. *Journal of Environmental Quality*, 39 (6), p.1875–1882.
8. Chi Z., Liu R., Zhao L., Qin P., Pan X., Sun F., Hao X. (2009). A new strategy to probe the genotoxicity of silver nanoparticles combined with cetylpyridine bromide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 72, p. 577–581.
9. Choi O., Deng K., Kim N., Ross L., Surampalli R., Hu Z. (2008) The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research*, 42, p 3066–3074.
10. Dewaele J., Schowanek D., Pant R., Jaspers V., Van Hoof G., Baron C. (2004). Comparative life cycle assessment study 3 cleaning products for kitchen surfaces. French study. An ISO-compliant life cycle assessment study of hard surfaces cleaning products used in the kitchen. 93 p. Peržiūrėta 2015, balandžio 22, adresu http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/28284_rapport.pdf
11. Domènech B., Munoz M., Muraviev D.N., Macanás J. (2013). Polymer-Silver Nanocomposites as Antimicrobial materials. In *Microbial pathogens and strategies for combating them science, technology and education* (ed. A. Mendez-Vilas), p. 630-640.
12. Ganzleben C., Pelsy F., Hansen S.F., Corden C., Grebot B., Sobey M. (2011). Review of environmental legislation for the regulatory control of nanomaterials: final report. 244 p. Peržiūrėta 2015, balandžio 20, adresu http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/pdf/review_legislation.pdf
13. Goedkoop M., Heijungs R., Huibregts M., De Schryver A., Struijs J., van Zelm R. (2013). ReCiPe 2008. A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. First Editon (v1.08). Report I: Characterisation. 133 p. Peržiūrėta 2015, balandžio 15, adresu http://www.pre-sustainability.com/download/ReCiPe_main_report_MAY_2013.pdf

14. Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. (2009). Modelled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environmental Science and Technology*, 43, p. 9216-9222.
15. Ivask A., George S., Bondarenko O., Kahru A. (2012). Metal-containing nano-antimicrobials: differentiating the impact of solubilized metals and particles. In *Nano-antimicrobials – progress and prospects* (ed. N. Cioffi, M. Rai), p.253-290.
16. Kalishwaralal K., Deepak V., Ramkumarpanthian S., Nellaiah H., Sangiliyandi G. (2008). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of *Bacillus licheniformis*. *Materials Letters*, 62, p. 4411–4413.
17. Keller A. A., McFerran S., Lazareva A., Suh S. (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, p. 1–17.
18. Krug H.F., Wick P. (2011). Nanotoxicology: An Interdisciplinary Challenge. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 50 (6), p. 1260–1278.
19. Kück A., Steinfiel M., Prenzel K., Swiderek P., v Gleich A., Thöming J. (2011). Green nanoparticle production using micro reactor technology. *Nanosafe2010: International Conference on Safe Production and Use of nanomaterials. Journal of Physics: Conference Series* 304. 012074.
20. Lee J.H., Mun J., Park J.D. Yu I.J. (2012). A health surveillance case study on workers who manufacture silver nanomaterials. *Nanotoxicology*, 6 (6), p. 667-669.
21. Levard C., Hotze E.M., Lowry G.V., Brown Jr G.E.(2012). Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. *Environmental Science & Technology*, 46, p.6900–6914.
22. Levard C., Hotze E.M., Colman B.P., Dale A.L., Truong L., Yang X.Y., Bone A.J., Brown Jr. G.E., Tanguay R.L., Di Giulio R.T., Bernhardt E.S., Meyer J.N., Wiesner M.R., Lowry G.V. (2013). Sulfidation of silver nanoparticles: natural antidote to their toxicity. *Environmental Science & Technology*, 47 (23), p. 13440-13448.
23. Marambio-Jones C., Hoek E.M.V. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, p. 1531-1551.
24. Meyer D.E., Curran M.A., Gonzalez M.A. (2011). An examination of silver nanoparticles in socks using screening-level life cycle assessment. *Journal of Nanoparticle Research*, 13, p. 147-156.
25. Mishra Sh., Dixit S., Soni Sh. (2015). Methods of nanoparticle biosynthesis for medical and commercial applications. *Bio-Nanoparticles: Biosynthesis and Sustainable Biotechnological Implications* (ed. Singh V.O.), 1, p. 141-154.
26. Musnickas J.R. (2008). Paviršinio aktyvumo medžiagos. Mokomoji knyga. Vilnius: Vilniaus pedagoginis universitetas, 146 p.
27. Nanotech Project. (2015). Project on Emerging Nanotechnologies. Consumer Product Inventory. Peržiūrėta 2015, gegužės 18, adresu <http://www.nanotechproject.org/cpi/products/>
28. Nowack B., Krug H.F., Height M. (2011). 120 years of nanosilver history: implications for policy makers. *Environmental Science & Technology*, 45, p. 1177-1183.
29. Nowack B., Ranville J.F., Diamong S., Gallego-Urrea J.A., Metcalfe C., Rose J. (2012). Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, p. 50–59.
30. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD). (2012). Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials. OECD Environment, Health and Safety Publications Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials, 8. Report No. 33. Paris: ENV/JM/MONO

31. Pati P., McGinnis S., Vikesland J. (2014). Life Cycle Assessment of „Green“ Nanoparticle Synthesis Method. *Environmental Engineering Science*, 31 (7), p. 1-11.
32. Pourzahedi L., Eckelman M.J. (2015). Environmental life cycle assessment of nanosilver-needled bandages. *Environmental Science & Technology*, 49 (1), p. 361-368.
33. Procter & Gamble. (2015). Mr. Clean Multi-Purpose with Febreze Freshness Anti-Bacterial Liquid Cleaner Ingredients. Peržiūrėta 2015, gegužės 2, adresu https://www.pg.com/productsafety/ingredients/household_care/cleaners/MrClean/Mr_Clean_Multi_Purpose_with_Febreze_Freshness_Antibacterial_Liquid_Cleaner_-_Citrus&Light.pdf
34. Quadros M.E., Marr L.C. (2011). Silver Nanoparticles and Total Aerosols Emitted by Nanotechnology-Related Consumer Spray Products. *Environmental Science & Technology*, 45 (24), p. 10713-10719.
35. SCENIHR. (2014). Opinion on Nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. Opinion approved on 10-11 June 2014. Peržiūrėta 2015, balandžio 15, adresu http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenih_r_o_039.pdf
36. Schröder K., Pohlenz-Michel Ch., Simetska N., Voss J.U., Escher S., Mangelsdorf I. (2014). Carcinogenicity and Mutagenicity of Nanoparticles – Assessment of Current Knowledge as Basis for Regulation, Umweltbundesamt, Texte 50/2014. p. 165. Peržiūrėta 2015, balandžio 10, adresu <http://www.umweltbundesamt.de/en/publikationen/carcinogenicity-mutagenicity-of-nanoparticles>
37. Simpson P., Peters A., Smith R., Wilson I., Massey C., Rothenbacher K. (2013). Environmental risk assessment of nano silver under REACH.WCA Environment. Peržiūrėta 2015, balandžio 15, adresu http://sesss07.setac.eu/embed/sesss07/Peter_Simpson_ENVIRONMENTAL_RISK_ASSESSMENT_OF_NANOSILVER_UNDER_REACH.pdf
38. Steinfeldt M. (2011). A method of prospective technological assessment of nanotechnological techniques. In *Towards Life Cycle Sustainability Management* (ed. Finkbeiner M.), Springer, Dordrecht Heidelberg London New York p. 131-140.
39. Šileikatė A., Prosyčėvas I., Puišo J., Juraitis A., Guobienė A. (2006). Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution. *Medžiagotyra*, 12 (4), p. 287-291.
40. Theis T.L., Bakshi B.R., Durham D., Fthenakis V.M., Gutowski T.G., Isaacs J.A., Seager T., Wiesner M.R. (2011). A life cycle framework for the investigation of environmentally benign nanoparticles and products. *Physica Status Solidi RRL*, 5(9), p. 312–317.
41. Tolaymat T.M., El Badawy A.M., Genaidy A., Scheckel K.G., Luxton T.P., Suidan M. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*, 408, p. 999–1006.
42. Tolaymat T.M., El Badawy A., Sequeira R., Genaidy A. (2015). A system-of-system approach as a broad and integrated paradigm for sustainable engineered nanomaterials. *Science of the Environment*, 511, p. 595-607.
43. Tarptautinių žodžių žodynas. (2010). Kauno technologijos universitetas. www.ukc.ktu.lt. Peržiūrėta 2015, balandžio 16, adresu <http://www.ukc.ktu.lt/zodynas/word.php?zodis=egalitarinis>
44. Tuccillo M.E., Boyd G., Dionysios D., Shatkin J.A. (2011). Challenges and opportunities of nanomaterials in drinking water” Web Report No. 4311, Water Research Foundation, USA, Peržiūrėta 2015, balandžio 15, adresu http://www.waterrf.org/ExecutiveSummaryLibrary/4311_ProjectSummary.pdf

45. Xu H., Wang L., Su H., Gu L., Han T., Meng F., Liu Ch. (2014). Making Good Use of Food Wastes: Green Synthesis of Highly Stabilized Silver Nanoparticles from Grape Seed Extract and Their Antimicrobial Activity. *Food Biophysics*, 10 (1), p. 12-18.
46. Walser T., Demou E., Lang D.J., Hellweg S. (2011). Prospective Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver T-Shirts. *Environmental Science & Technology*, 45 (10), p. 4570-4578.
47. Wodka D., Bielańska E., Socha R.P., Elzbieciak-Wodka M., Gurgul J., Nowak P., Warszyński P., Kumakiri I. (2010). Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by silver nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2 (7), p. 1945-1953.
48. Zhang T., Wang L., Chen Q., Chen Ch. (2014) Cytotoxic potential of silver nanoparticles. *Yonsei Medical Journal*, 55 (2), p. 283-291.

Teisės aktai

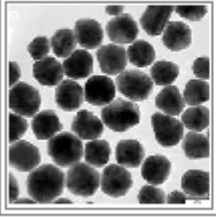
1. ISO 14040:2006 – Aplinkos vadyba. Būvio ciklo įvertinimas. Principai ir sandara;
2. ISO 14044:2006 – Aplinkos vadyba. Būvio ciklo įvertinimas. Reikalavimai ir nurodymai
3. Europos parlamento ir tarybos reglamentas (EB) Nr. 1907/2006 dėl cheminių medžiagų registracijos, įvertinimo, autorizacijos ir apribojimų (REACH), įsteigiantis Europos cheminių medžiagų agentūrą, iš dalies keičiantis Direktyvą 1999/45/EB bei panaikinantį Tarybos reglamentą (EEB) Nr. 793/93, Komisijos reglamentą (EB) Nr. 1488/94, Tarybos direktyvą 76/769/EEB ir Komisijos direktyvas 91/155/EEB, 93/67/EEB, 93/105/EB bei 2000/21/EB.
4. Komisijos rekomendacija 2011 m. spalio 18 d. dėl nanomedžiagų apibrėžties 2011/696/ES (OL L 275, 2011 10 20).


Paveikslų šaltiniai

1. Valiklių, turinčių sidabro nanodalelių pavydžiai. Peržiūrėta 2015, gegužės 10, adresu <http://www.pureauto.lt/index.php/lt/c/produktai>
2. Indų ploviklio, turinčio sidabro nanodalelių pavyzdys Peržiūrėta 2015, gegužės 10, adresu <http://en.tenzi.eu/artyku%C5%82y/assortment/nanotechnology/boberec-nano>


PRIEDAI

Priedas Nr. 1 Nanodalelių gamyba


Name	Image	
Nanodaleles		
Status	Finished	
Materials/Assemblies	Amount	Unit
Nanodaleles	2.5	g
Nanodaleliu pakuote	1	p
(Insert line here)		
Processes	Amount	Unit
Electricity, medium voltage {RoW} electricity voltage transfo	0.386	kWh
Transport, freight, light commercial vehicle {GLO} market for	3.21	kgkm

Name	Image	
Nanodaleliu pakuote		
Status	Finished	
Materials/Assemblies	Amount	Unit
Polyethylene, high density, granulate {GLO} market for Alloc	0.34	g
(Insert line here)		
Processes	Amount	Unit
Injection moulding {RER} processing Alloc Def, S	0.34	g

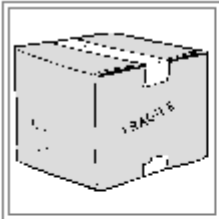
Priedas Nr. 2 Valančiojo skysčio sudėtis ir gamyba

Name	Image	
Valantis skystis		
Status	Finished	
Materials/Assemblies	Amount	Unit
De-ionised water, reverse osmosis, production mix, at plant,	320.8	g
Alkylbenzene sulfonate, linear, petrochemical {GLO} market	77.9	g
Ethoxylated alcohol (AE11) {GLO} market for Alloc Def, S	22.9	g
Soda, powder, at plant/US	22.9	g
Fatty acid {GLO} market for Alloc Def, S	9.2	g
Soap {GLO} market for Alloc Def, S	2.3	g
(Insert line here)		
Processes	Amount	Unit
Electricity, medium voltage {RoW} electricity voltage transfo	0.00075	kWh


Priedas Nr. 3 Pirminės pakuotės sudėtinės dalys ir gamyba

Name	Image	
Pirminė pakuote		
Status	Finished	
Materials/Assemblies	Amount	Unit
Polyethylene, high density, granulate {RER} production Alk	37.5	g
Polypropylene, granulate {RER} production Alloc Def, S	21.5	g
Polyethylene, low density, granulate {RER} production Allo	1.1	g
Kraft paper, bleached {GLO} market for Alloc Def, S	0.7	g
Steel, low-alloyed {GLO} market for Alloc Def, S	0.9	g
(Insert line here)		
Processes	Amount	Unit
Injection moulding {RER} processing Alloc Def, S	60.1	g
Impact extrusion of steel, cold, deformation stroke {RER} pr	0.9	kg

Priedas Nr. 4 Antrinės pakuotės sudėtinės dalys ir gamyba

Name	Image	
Antrinė pakuote		
Status	Finished ▼	
Materials/Assemblies	Amount	Unit
Corrugated board box {GLO} market for corrugated board b	31.18	g
Polyethylene, low density, granulate {GLO} market for Allo	0.49	g
(Insert line here)		
Processes	Amount	Unit
Carton board box production, with offset printing {GLO} mar	31.18	g

Priedas Nr. 5 Šluostės sudėtinės dalys ir gamyba

Name	Image	
Sluoste		
Status	Finished ▼	
Materials/Assemblies	Amount	Unit
Viscose fibre {GLO} market for Alloc Def, S	30	g
Tap water {Europe without Switzerland} market for Alloc D	1	kg
(Insert line here)		
Processes	Amount	Unit
Weaving, bast fibre {RoW} processing Alloc Def, S	30	g
Transport, freight, lorry 3.5-7.5 metric ton, EURO5 {GLO} m	9	kgkm