

Vyráběné nanomateriály: vlastnosti, účinky, výskyt na pracovištích



Jaroslav Mráz
Státní zdravotní ústav, Praha

Vyráběné nanomateriály (VNM)

- **Základní pojmy**
- **Základní charakteristiky a vlastnosti VNM**
- **Využití VNM**
- **Účinky VNM na organismus**
- **VNM na pracovištích z hlediska ochrany zdraví**
- **VNM na pracovištích v ČR**

Základní pojmy

- **nanočástice (nanoparticles):** alespoň jeden rozměr <100 nm
- **nanočástice přírodního původu, „ultrafine particles“**
přítomné v přírodních aerosolech nebo jako vedlejší produkt lidské činnosti (prach, dým, kouř apod.)
- **vyráběné nanomateriály (manufactured, engineered NM)**
- **nanoaerosoly:** aerosoly jednotlivých volných nanočástic nebo nanostrukturních částic (= aglomerátů nanočástic nebo nanovláken) – přírodního původu nebo vyráběných
- **nanotechnologie:** projektování, charakterizace, příprava a aplikace struktur, zařízení a systémů řízením tvarů a rozměrů v nanometrické škále

Základní charakteristiky VNM: tvar a struktura částic

- kulovité nebo nepravidelné částice, trubičky, vlákna, destičky

- homogenní částice (chemická individua)
- kompozitní nanomateriály (jádro a obal)
- nanočástice 3. a 4. generace (*v budoucnu*): složené z různých komponent se specializovanými funkcemi („nanodevices“)

Nanočástice vs. „běžné“ částice

- Některé vlastnosti nanočástic nelze odvodit z vlastností částic z téhož materiálu o větších rozměrech
- Projevují se fyzikální jevy, které se u „běžných“ částic neuplatňují
- Důsledky (příklady):
 - odlišná rozpustnost
 - odlišná barevnost
 - zvýšená chemická reaktivita
 - **neobvyklé vlastnosti aerosolových nanočástic**

Vlastnosti nanoaerosolů (příklady)

- velmi pomalá sedimentace
- velká přilnavost částic mezi sebou (agregace, aglomerace, koagulace) a k povrchům (adhese)
- dynamické změny ve velikostní distribuci nanočástic
- záchyt na filtrech s póry většími než jsou procházející nanočástice
- významný záchyt již v horních cestách dýchacích
- v teplotním gradientu: pohyb „za teplem“ (termoforéza)

Základní charakteristiky VNM: chemické složení

Kovy

- stříbro
- zlato
- železo
- *další*

Uhlíkové NM

- nanotrubičky
- fullereny
- saze
- nanodiamanty

Organické NM

- nanovlákná polymerů
- dendrimery
- polystyren

Oxidy kovů

- TiO_2
- Al_2O_3
- SiO_2
- ZnO
- ZrO_2
- *další*

Další anorganické NM

- magnetické NM
- kompozitní NM
- kvantové tečky
- silikáty, zeolity, jíly
- anorganická nanovlákná

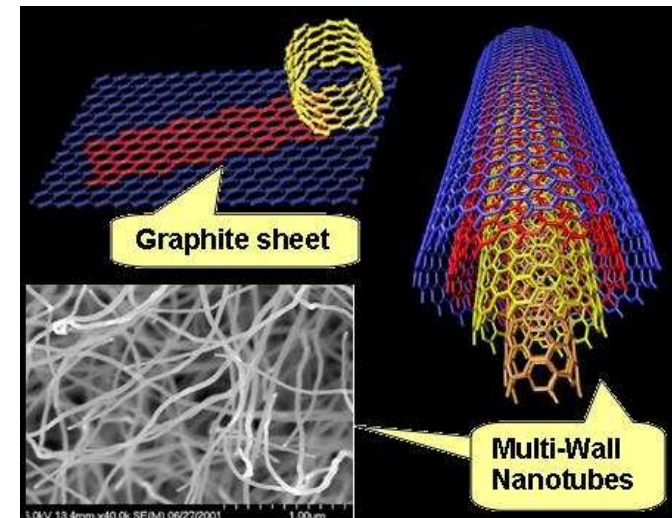
Využití VNM

Technologie a spotřebitelské produkty

- elektrotechnika
- úpravy povrchů (samočisticí, hydrofobní, baktericidní)
- tvrdé vrstvy
- barvy a laky
- filtrace
- remediace znečištění vod
- kosmetika

VNM na bázi uhlíku (nové materiály)

- **jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky**
(single-wall carbon nanotubes, SWCNT)
- **vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky**
(multi-wall carbon nanotubes, MWCNT)
 - vysoká pevnost
 - elektrické vlastnosti



Nanostříbro

- baktericidní účinky (ošetření textilií, obvazových materiálů apod.)

Nano-TiO₂

Krystalické formy TiO₂: rutil (*titanová běloba*), anatas

- absorpce UV záření
- **fotokatalytická aktivita:** působením ultrafialového záření, vody a kyslíku na povrchu nanočástic TiO₂ degradují veškeré organické struktury včetně mikroorganismů
- **fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita:** povrch anatasu je hydrofobní, ale působením ultrafialového záření se stává silně hydrofilním: vodní kapičky se spojí a vytvoří na něm molekulární film, po kterém další voda snadno stéká

Využití:

fasádní barvy, povrchy sanitární keramiky, nástřiky na textil a obuv, UV filtr v kosmetice, čištění a desinfekce vody a vzduchu, dekontaminace zeminy apod.

Barabaszová K.: Nanotechnologie a nanomateriály

**VŠB – Technická univerzita Ostrava, Vysokoškolský
ústav chemie materiálů a Centrum nanotechnologií
CPIT**

Monografická série: Nanotechnologie a nanomateriály

Vydáno v roce 2006 v rámci řešení rozvojového
programu Nanotechnologie RP 411-1-586

Využití VNM

Medicína

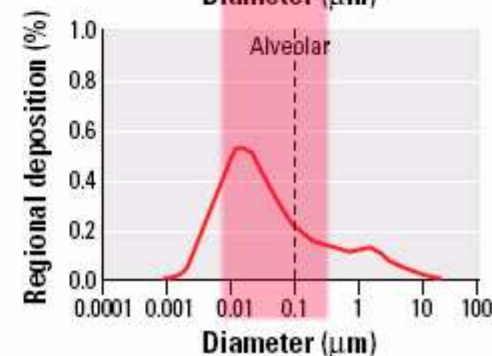
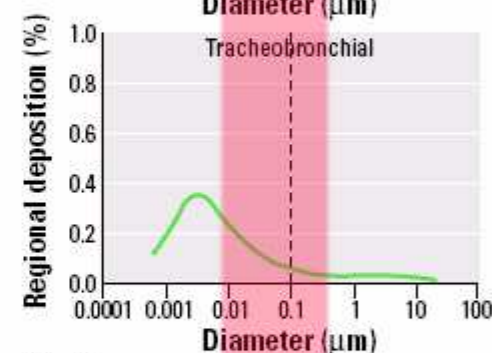
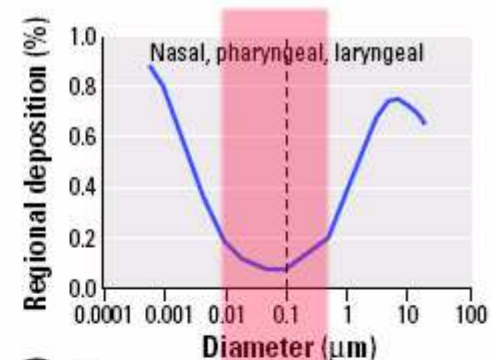
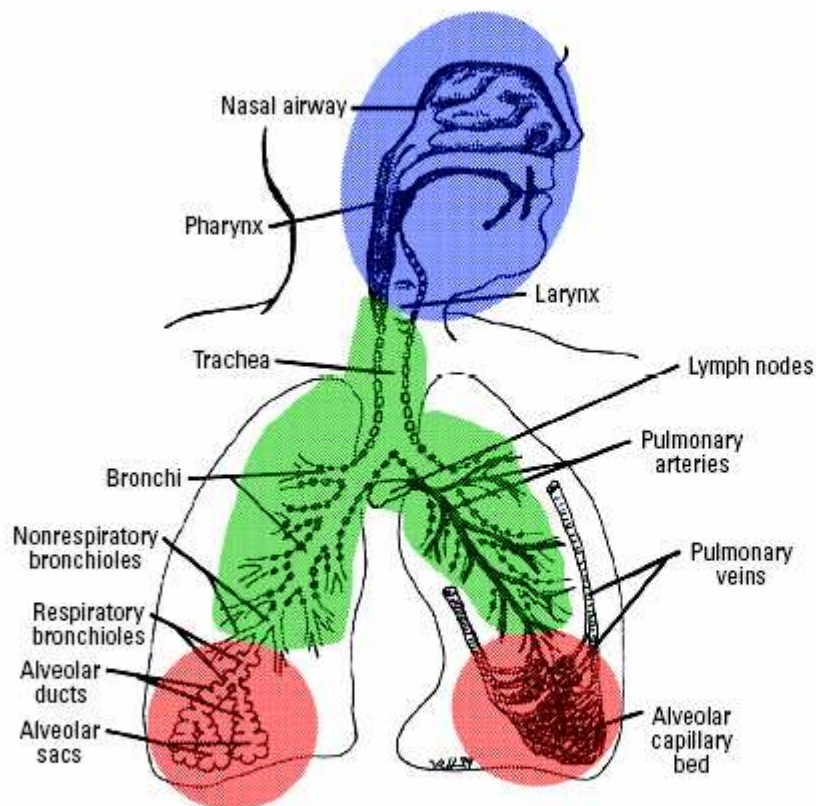
- biomimetické povrchy
- regenerativní medicína a tkáňové inženýrství
- podpůrné struktury pro kmenové buňky (NM vlákna, gely)
- značení kmenových buněk (magnetické nanočástice)
- cílený transport léčiv
- magnetická hypertermie
- obvazové materiály
- antibakteriální účinky

Interakce NM s organismem

Nanotoxikologie

- vstup do organismu a distribuce v organismu
- většina studií: in vitro nebo na zvířatech
- efekt závisí hlavně na celkovém povrchu částic, spíše než na jejich celkové hmotnosti nebo počtu
- zdravotní důsledky expozice osob: ojedinělé údaje

Depozice nanoaerosolů v dýchacím ústrojí



Škodlivé účinky NM na zdraví

Prokázané následky expozice aerosolům ze spalování

- smrt následkem zhoršení ischemické choroby srdeční
- smrt následkem zhoršení chronické obstrukční plicní nemoci (CHOPN)
- exacerbace astmatu
- dlouhodobé zvýšení rizika smrti na infarkt a plicní tumory

Účinky některých VNM

- místní záněty
- tvorba plicních granulomů a fibróza
- oxidativní stres: poškození plic i kardiovaskulárního systému
- NM se mohou šířit podél nervů: po podání na nosní sliznici nález NM v čichovém laloku

Škodlivé účinky NM na zdraví

Royal Commission on Environmental Pollution, 3/2009:

„ani důkladné monitorování dostupné vědecké literatury nepotvrdilo, že by nanomateriály poškozovaly lidské zdraví nebo životní prostředí, a není důvod uvažovat o plošném zákazu nebo omezení jejich užívání“

Lidové noviny, 20.8.2009:

„První úmrtí způsobená nanočásticemi“

Sedm Číňanek provádělo postřik akrylátovými barvami s nanočásticemi, bez ochranných pomůcek. Nalezen zánět plic, fibróza a granulomy pleury. Příslušné nanočástice nalezeny v buňkách plicní tkáně a pohrudničním výpotku. Dvě ženy později zemřely. (Song Y. et al.: Eur. Respir. J. 34, 559-567, 2009)

Vymezení působnosti orgánů ochrany veřejného zdraví v hygieně práce

- aerosoly NM na pracovištích
 - dermální expozice na pracovištích
 - při diagnostickém a terapeutickém využití v medicíně: jen u zdravotnického personálu
- princip předběžné opatrnosti

Expozice VNM na pracovištích

- **málo informací o expozici osob VNM**
- **málo informací o poškození zdraví osob exponovaných VNM, které by byly způsobeny právě jejich „nanovlastnostmi“**
- **k expozicím dochází zatím jen po historicky krátkou dobu, ale doba expozice a zvláště počet exponovaných prudce narůstají**
- **k manipulacím s VNM dochází už nejen v laboratořích (opatrnost personálu se očekává), ale i na běžných pracovištích**
- **nedostupnost měřících kapacit**

Hodnocení expozice VNM na pracovištích

VNM: prašné částice nebo chemické látky?

- nerozpustné nebo nepatrně rozpustné
- účinek značně závisí na fyzikálních vlastnostech (velikost a tvar částic, měrný povrch)

Nařízení vlády 361/2007, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci:

- Příloha č. 2, část A: Seznam chemických látek a jejich PEL a NPK-P (Tab.1)
- Příloha č. 3, část A: Seznamy prachů a jejich PEL (Tab.1-5)
- Nezohledňuje se, zda se materiál vyskytuje ve formě NM

Hodnocení expozice NM na pracovištích

ISO, Technical Committee ISO/TC 146: *Air Quality*, Subcommittee SC 2:
Workplace atmospheres

ISO/TR 27628 (2006):

**Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle
and nanostructured aerosols – Inhalation exposure
characterization and assessment (34 str.)**

- symboly a definice
- výklad pojmů
- nanoaerosoly a potenciální vliv na zdraví
- depozice nanoaerosolů v dýchacích cestách
- fyzikální vlastnosti nanoaerosolů
- fyziologické základy definice nanočástic a nanoaerosolů
- zdroje nanoaerosolů na pracovištích
- měření a hodnocení expozice na pracovištích

Hodnocení expozice VNM na pracovištích

Organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj (OECD)

→ Environment Directorate

→ Environment, Health, and Safety Division

→ **Working Party on Manufactur Nanomaterials
(WPMN)**

(WPMN, Steering group 8)

Měření expozice a opatření ke snižování expozice

OECD / WPMN / SG8

Dokumenty:

- **Identification, compilation and analysis of guidance information for exposure measurement and exposure mitigation (*Přehled a analýza dokumentů o měření a snižování expozice VNM*)**
- **Emmission assessment for identification of sources and release of airborne manufactured nanomaterials in the workplace: compilation of existing guidance (*Přehled dokumentů o hodnocení emisí jako prostředku k identifikaci VNM aerosolů na pracovištích*)**
- **Comparison of guidance on selection of skin protective equipment and respirators for nanotechnology workplace (*Přehled dokumentů k použití OOP pro ochranu pokožky a respirátorů na pracovištích s VNM*)**

Situace na pracovištích v ČR

NANOTECHNOLOGIE V ČESKÉ REPUBLICE 2008

(Brožura, vydala Česká společnost pro nové materiály a technologie, 350 str., neprodejné)

- **přehled + popis výzkumných projektů v ČR se státní podporou** (výzkumné záměry, granty AV ČR, GA ČR, MŠMT, MPO)
- **informace o výzkumných pracovištích i výrobních podnicích, kde se tyto projekty řeší**

Nanotechnologie v ČR - 2005 a 2008

Instituce	2005	2008
Ústavy AV ČR	18	26
Vysoké školy	13	15
Fakulty a jiná pracoviště	28	37
Příspěvkové organizace	4	9
Výzkumné ústavy soukromé	9	15
Velké podniky (> 250 zam.)	6	12
Malé a střední podniky	19	57

- většina projektů: základní a aplikovaný fyzikální výzkum, technologicky orientované projekty, regenerativní medicína, cílená distribuce léčiv, ekologické aplikace
- absence projektů v oblasti toxikologie, hygieny, pracovního lékařství

Situace na pracovištích v ČR

PASPORTIZACE PRACOVIŠŤ S NANOMATERIÁLY V ČESKÉ REPUBLICE

- úkol hlavního hygienika ČR
- sběr údajů: odd. hygieny práce KHS
- návrh a vyhodnocení: SZÚ Praha

Situace na pracovištích v ČR

PASPORTIZACE PRACOVIŠŤ S NANOMATERIÁLY V ČESKÉ REPUBLICĚ

do 9/2008: 104 pracovišť, z toho 20 výroba

**9/2008-9/2009: dalších 43 pracovišť, z toho 8 výroba
(Praha: 28 pracovišť, z toho 4 výroba)**