Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti (JOSRA). JOSRA 3 - 2009, roč. 2.

Vyráběné nanomateriály - analýza rizik jejich přípravy, dopadu na zdraví a životní prostředí

05.10.2009

ENGINEERED NANOMATERIALS: RISK ANALYSIS OF THEIR PRODUCTION AND THEIR IMPACT ON HUMAN HEALTH AND ENVIRONMENT

Karel Klouda[1], Hana Kubátová[2]

[1]*Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Senovážné náměstí 9, Praha 1, karel.klouda@sujb.cz*

[2] *Státní úřad pro jadernou bezpečnost, Senovážné náměstí 9, Praha 1, hana.kubatova@sujb.cz*

analýza rizik nanomateriály nanočástice toxicita

Abstrakt

Práce upozorňuje na rostoucí rozvoj komerčních výrobků obsahujících nanomateriály. S tímto rozvojem jsou spojena možná rizika jak při přípravě a výrobě nanomateriálů, tak i případné dopady na zdraví osob a jednotlivé složky životního prostředí. Součástí práce je proto návrh postupu řízení rizik při přípravě a výrobě nanomateriálů, který má za cíl snížit jejich možné negativní dopady.

Klíčová slova: nanomateriály, ing-nanočástice, analýza rizik, toxicita

Abstract

The article draws attention to increasing development of commercial products containing nanomaterials. This development is connected with potential risk both during nanomaterials preparation and production and their impact on human health and environment. An integral part of the article therefore is proposal for risk analysis process during nanomaterials preparation and production to decrease their possible adverse effect.

Keywords: nanomaterial, engineered nanoparticles, risk analysis, toxicity

Úvod

Nanomateriály jsou tuhé látky, u kterých je alespoň jeden rozměr menší než 100 nm [1]. Nanočástice mohou být izometrické (všechny tři rozměry pod 100 nm), mohou mít tvar vláken (dva rozměry pod 100 nm) nebo vrstev (jeden rozměr pod 100 nm). Hierarchický vztah mezi výrazy označujícími tvar předmětů v nanooblasti uvádí schéma č. 1.

Vědní obor, který se věnuje studiu nanomateriálů (nanočástic), včetně vývoje materiálů a zařízení o nano-rozměrech,

se nazývá nanotechnologie. Jedná se o interdisciplinární vědní obor, která zahrnuje klasické obory jako je fyzika, kvantová mechanika, chemie, biochemie, elektronika apod.

Zjednodušený princip odlišného chování nanomateriálů spočívá v tom, že fyzikálně chemické vlastnosti pevných látek nejsou stejné uvnitř materiálu a na jeho povrchu. Při zmenšení částic daného materiálu pod 100 nm začínají fyzikálně chemické vlastnosti povrchu převládat nad vlastnostmi daného materiálu a částice se začne chovat, jako by celá byla tvořená jen povrchem. Jeden z nejvýraznějších jevů tohoto procesu je silné zvýšení chemické reaktivity, jejímž důsledkem může být i změna toxicity.

Nanočástice se nacházejí v přírodě vedle nás odnepaměti (horský vzduch obsahuje $10^3/cm^3$ částic). Vznikají při požárech, erupcích sopek, erozí, chemickým rozkladem organických látek, spalováním fosilních paliv (tepelné elektrárny, spalovací motory apod.) a poslední době vznikají také cíleně v laboratořích či ve výrobě. Pro tyto člověkem záměrně vytvářené nanočástice je v textu užíváno označení ing–nanočástice.

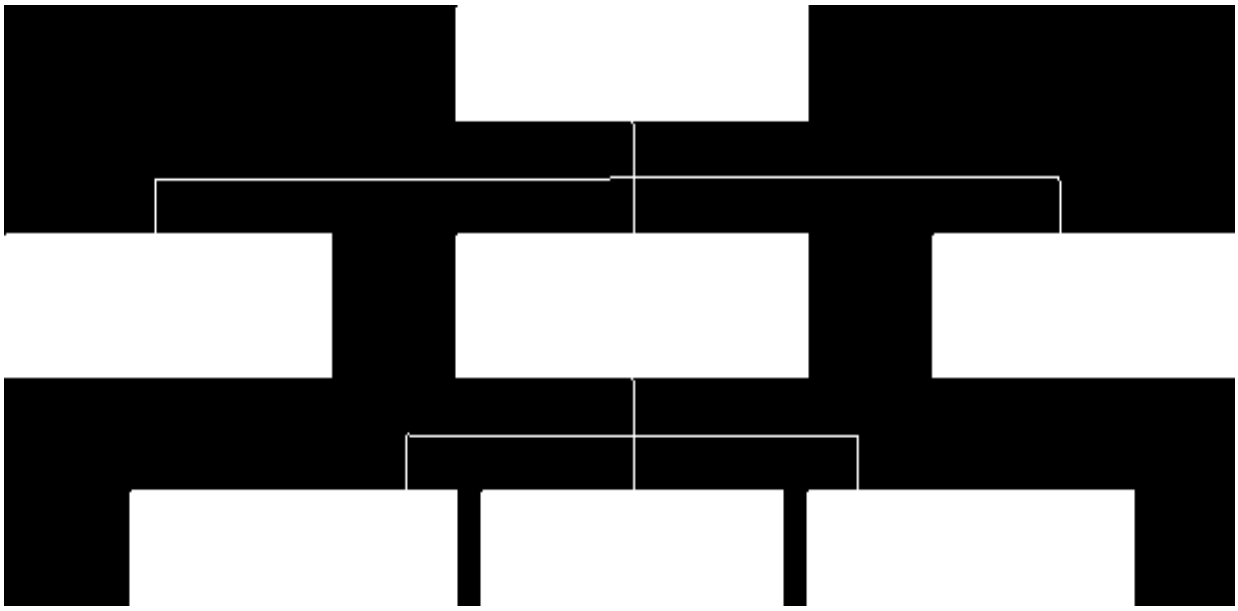


Schéma č. 1 Výrazy označující tvar předmětů v nanooblasti

Anglické ekvivalenty výrazů použitých ve schématu:

nanomateriál = nanomaterial

nanočástice = nanoparticle

nanotyč = nanorod

nanovrstva = nanoplate

nanodrát = nanowire

nanotrubice = nanotube

nanovlákno = nanofibre

Nanočástice našly uplatnění již v době, kdy uživatelé neznali jejich podstatu. Jako příklady můžeme uvést:

- skláři přidávali prášky z kovů nanorozměrů – viz unikátní Lykurgovy poháry ze 4. stol. n. l.
- lesklá glazurovaná keramika ze 13. – 16. století

- glazury renesanční keramiky (Cu a Ag)
- koloidní roztoky
- výroba sazí
- chemická katalýza (kovové a keramické látky nanorozměrů či a nanopóry – zeolity)
- metalurgie (např. klastry Cu).

Vzhledem ke skutečnosti, že se rozměry nanočástic nacházejí pod hranicí optického rozlišení, stala se důležitým faktorem, který přispěl k rozvoji nanotechnologií, zejména nová technika. Zcela zásadní význam měl vynález elektronového mikroskopu, který umožnil spatřit a identifikovat trojrozměrnou strukturu nanočástic. Následné konstrukční změny elektronového mikroskopu v 80. a 90. letech 20. století [a)] umožnily, spolu s dalšími technikami instrumentální analýzy, identifikovat a prokázat řadu originálních struktur nanomateriálu.

Záměrně vyráběné nanomateriály – „ing-nanočástice“

Existují dva principy výroby nanomateriálů. Postup „TOP-DOWN“ představuje rozrušování velkých kusů materiálů, zatímco při postupu „BOTTOM-UP“ jsou jednotlivé atomy a molekuly spojovány do větších nanostruktur.

K přípravě nanomateriálů lze využít tři cesty, a to chemickou, fyzikální a mechanickou. Příklady chemické cesty jsou:

- reakce v plynné fázi (karbidy, nitrily, oxidy, kovy, slitiny),
- reakce v rozpustném médiu (většina kovů a oxidů),
- reakce v pevném médiu (většina kovů a oxidů),
- sol-gel technika (většina oxidů),
- reakce chemickým srážením,
- spalováním v plameni,
- nadkritická kapalina při chemické reakci (většina kovů, oxidů a některé nitrily),

zatímco příklady fyzikální cesty jsou:

- vypaření s následnou kondenzací za nízkého tlaku v inertní atmosféře,
- pyrolýza s využitím laseru, plazma,
- ozařování.

U mechanických metod převládá vysoko-energetické drcení různých materiálů ať keramických, kovových či polymerů:

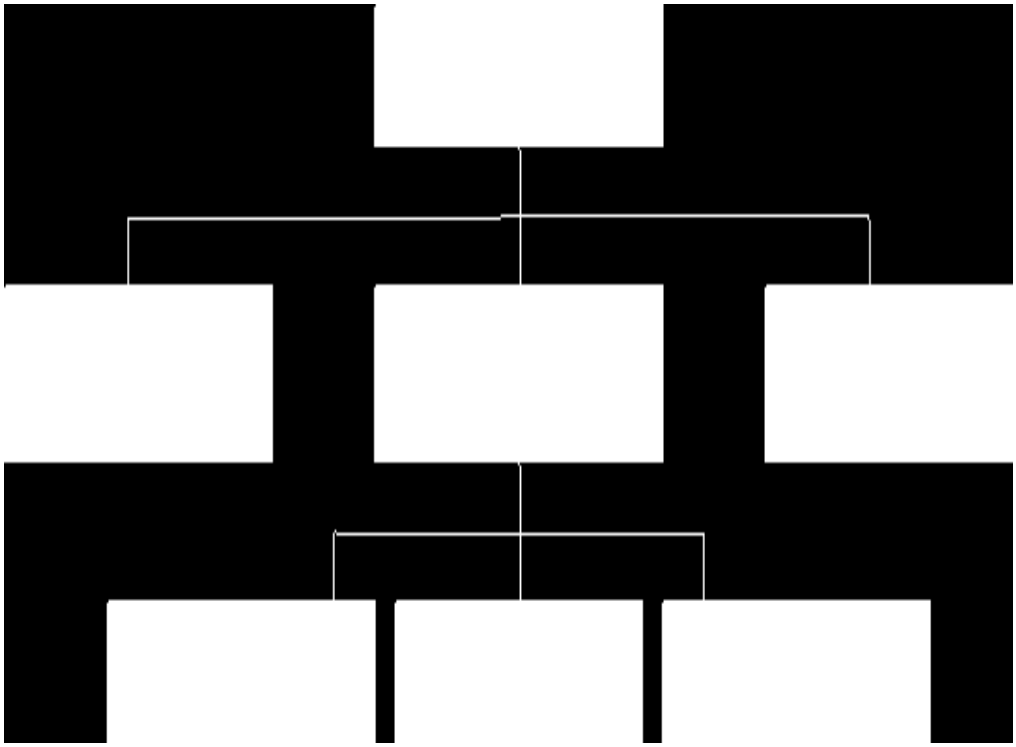
- válcování,
- řezání,
- protahování skrz póry.

O nanotechnologiích se hovoří jako o fenoménu konce 20. a počátku 21. století. Tomu odpovídá i obrovský nárůst podpory výzkumu v dotčených oblastech. Rozvoj nanotechnologií nelze zastavit. Nejméně třicet pět států vyhlásilo národní program výzkumu a inovací.

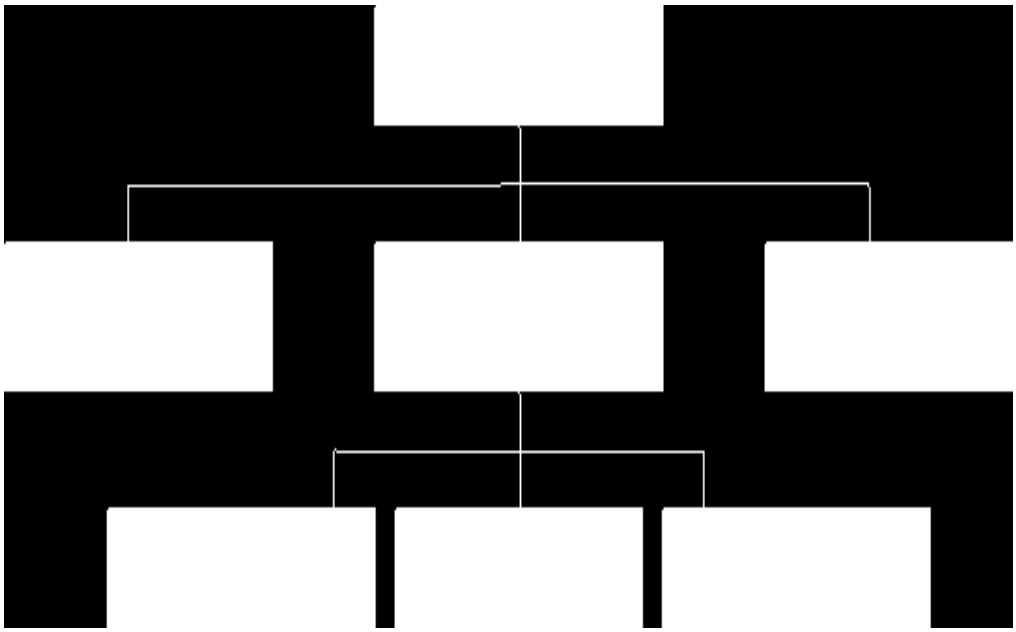
Dle výzkumu Evropské komise k ekonomickému rozvoji nanotechnologií je již nyní zřejmá vysoká komercializace nanotechnologií. Očekává se, že nanotechnologie budou mít v budoucnu podstatný dopad na světovou ekonomiku. Do chodu jsou uváděny nové nanotechnologické společností, které využívají tzv. rizikový kapitál. V Evropě převládají investice z veřejných zdrojů oproti soukromým investorům, v USA a Japonsku je vyváženější poměr.

Rozvoj výroby komerčních produktů (hlavně v USA a ve Východní Asii), který nastal mezi rokem 2006 a 2008 charakterizuje graf na obr. č. 1 [10]. Převažujícím nanomateriálem obsaženým ve výrobcích je stříbro, viz obr. č. 2.

V České republice bylo v roce 2008, podle publikace Nanotechnologie v ČR 2008 [9], registrováno 134 organizací zabývajících se výzkumem a výrobou nanomateriálů. Toto číslo představuje oproti roku 2005 nárůst o více než 100 %. K největšímu nárůstu, a to o 200%, došlo mezi malými a středními podniky (z 19 na 57). Z dostupných informací vyplývá, že orgány ochrany veřejného zdraví v ČR se v současné době zabývají pouze inventarizací uvedených organizací.



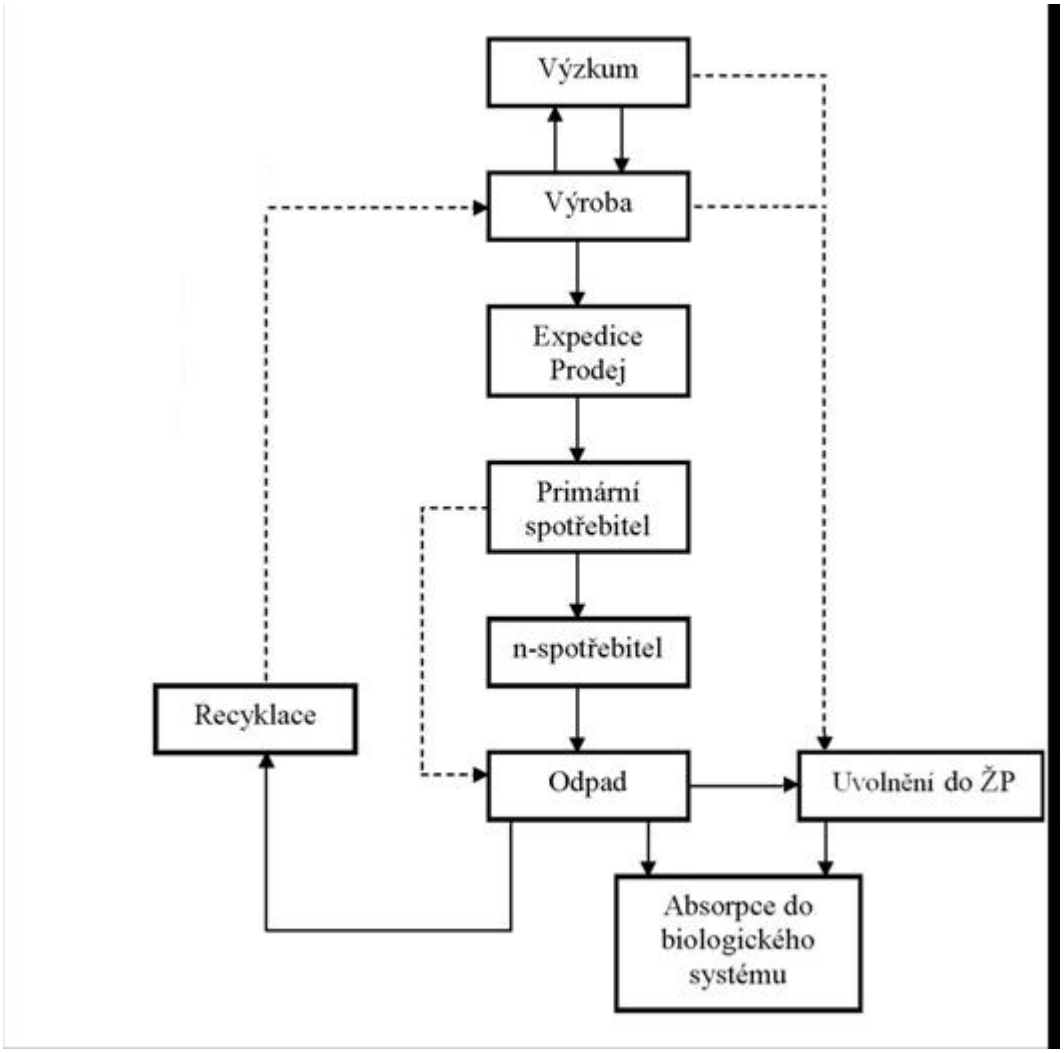
Obr. č. 1 Rozdělení výrobků obsahujících nanočástice dle oblasti využití [10]



Obr. č. 2 Počet produktů podle chemického prvku tvořícího základ nanočástice [10]

Objektivně lze připustit, že diskuze týkající se potenciálních nebezpečí nanomateriálů nezůstává bez odezvy a řada špičkových vědeckých institucí se za podpory jednotlivých vlád věnuje výzkumu na toto téma. Jde o dodržování zásady předběžné opatrnosti a nalezení způsobu analýzy rizik dříve, než bude produkt vyrobený nanotechnologickými postupy uveden na trh [1-3].

Z životního cyklu nanomateriálů (viz obr. č. 3) lze usuzovat, že uvolnění „ing-nanočástic“ je možné jak během jejich výroby a expedice, tak rovněž z vlastního výrobku, jehož jsou součástí, nebo při likvidaci takovéhoto výrobku.



Obr. č. 3 Životní cyklus nanomateriálu

Mobilita uvolněných „ing-nanočástic“ a jejich interakce s jednotlivými složkami životního prostředí budou pravděpodobně závislé na velikosti částic, jejich tvaru, povrchu, rozpustnosti, náboji a dalších fyzikálně-chemických vlastnostech. Lze proto předpokládat, že různé typy nanomateriálů budou mít různé vlivy na životní prostředí a potažmo na lidské zdraví.

Fyzikálně-chemické interakce nanomateriálů s životním prostředím mohou být provázeny řadou oxidačně redukčních reakcí s mikroorganismy, organickými látkami, prvky a minerály, dále hydrolýzou a jsou ovlivněny UV zářením apod.

Zůstává otázkou, zda tradiční přístupy (metodiky) hodnocení rizik, tj. identifikace nebezpečí, popis nebezpečí a

konečná charakteristika rizika pokryjí celou složitou problematiku spojenou s nanotechnologiemi. Toto hodnocení bude pravděpodobně ovlivněno např. formou vyráběného nanomateriálu (jedná se o nanočástice, nanotyče nebo nanovrstvy) či skutečností, že je nanomateriál ve výrobě začleněn do jiného výrobku. Nepochybně bude řešit, jakým způsobem je zajištěna bezpečnost výroby, bezpečnost pracovníků ve výrobě a v případných dalších zpracovatelských zařízeních, zda je ohrožena veřejnost v blízkosti výroby a zpracovatelských zařízení, zda a případně jakým způsobem je ohrožen spotřebitel, jaká mohou být rizika spojená s likvidací či recyklací nanoproduktů apod. A v neposlední řadě se bude hledat odpověď na otázku, jaký je vliv jednotlivých nanomateriálů na zdraví a na jednotlivé složky životního prostředí.

Vzhledem ke specifickým vlastnostem nanomateriálů nemusí být konvenční testy toxicity dostatečné k odhalení všech možných škodlivých účinků. Stále není k dispozici dostatečné množství relevantních informací o chování nanomateriálů v lidském těle, ani o jejich vlivu na mikroorganismy, živočichy a rostliny v životním prostředí.

Návrh postupu analýzy rizik výroby nanomateriálů (ing-nanočástic)

Námi navržený postup analýzy rizik výroby nanomateriálů, včetně jejich vlivu na zdraví a životní prostředí, vychází ze studie kanadského institutu IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail) [4], Evropské agentury pro bezpečnost a ochranu zdraví při práci (OSHA) [5] a „Kontrolního listu“ z materiálu Organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj (OECD) [6].

Navržená analýza rizik se dělí na dvě větve a „dodatek“ věnovaný využití a způsobu likvidace (schéma č. 2). První větev, která se věnuje výrobě, má za úkol shromáždit informace o nebezpečích spojených s výrobou, a to zejména vyhledat rizika vzniku požáru a výbuchu, viz schéma č. 3. Ve schématu č. 3 je šest vytipovaných faktorů, které se mezi sebou vzájemně prolínají, i když jsou uvedeny samostatně (např. zdroj iniciace může přímo souviset s výrobní technologií, charakteristikou nanomateriálu a zvolenou pracovní metodou apod.). Legenda ke schématu č. 3 (viz příloha č. 1) uvádí vlastnosti, činnosti a oblasti určené k prověření a hodnocení.

Druhá větev je věnována zdraví a životnímu prostředí. Při shromažďování informací o rizicích v těchto oblastech je třeba se zaměřit na toxicitu (toxikinetiku) vůči savcům, k životnímu prostředí a jeho složkám (voda, půda, ale také biosféra) a k osudu nanomateriálu v životním prostředí. Zároveň na formu expozice (inhalace, kůží, potravou) pracovníků (obyvatel v okolí) a způsob jejich ochrany pomocí osobních ochranných prostředků (respirátory, masky, rukavice, oděvy). Detaily, kterým je nutno věnovat pozornost při posuzování a hodnocení rizik pro oblast zdraví a životního prostředí, jsou specifikovány v příloze č. 2.

V otázkách toxikologie lze v první etapě hodnocení využít údaje publikované v literatuře, přičemž doporučujeme ověřit získané údaje z více zdrojů. K první orientaci v problematice může sloužit příloha č. 3 s tabulkou č. 1.

Důležité je vzájemné propojení informací získaných z obou větví schématu č. 2. Lze předpokládat, že u většiny případů se musí projevit kauzalita či domino efekt. Např. netěsnost výrobní linky – zvýšená expozice zaměstnanců – zvýšené riziko požáru – zvýšení toxicity v prostředí apod.

Pro komplexnost analýzy je třeba zpracovat i tzv. „dodatek“, který by měl upřesnit, zda je sledovaný produkt finálním výrobkem a je distribuován koncovým spotřebitelům (množství, počet a místa prodeje apod.) či slouží jako polotovar pro další výrobce (způsob zabudování do výrobku, jaký výrobek apod.). Úkolem „dodatku“ je rovněž hodnocení způsobu likvidace sledovaného produktu. Měl by posoudit navrhovaná řešení ukončení jeho životního cyklu, např. vhodnost recyklace, skládkování, spalování apod.).

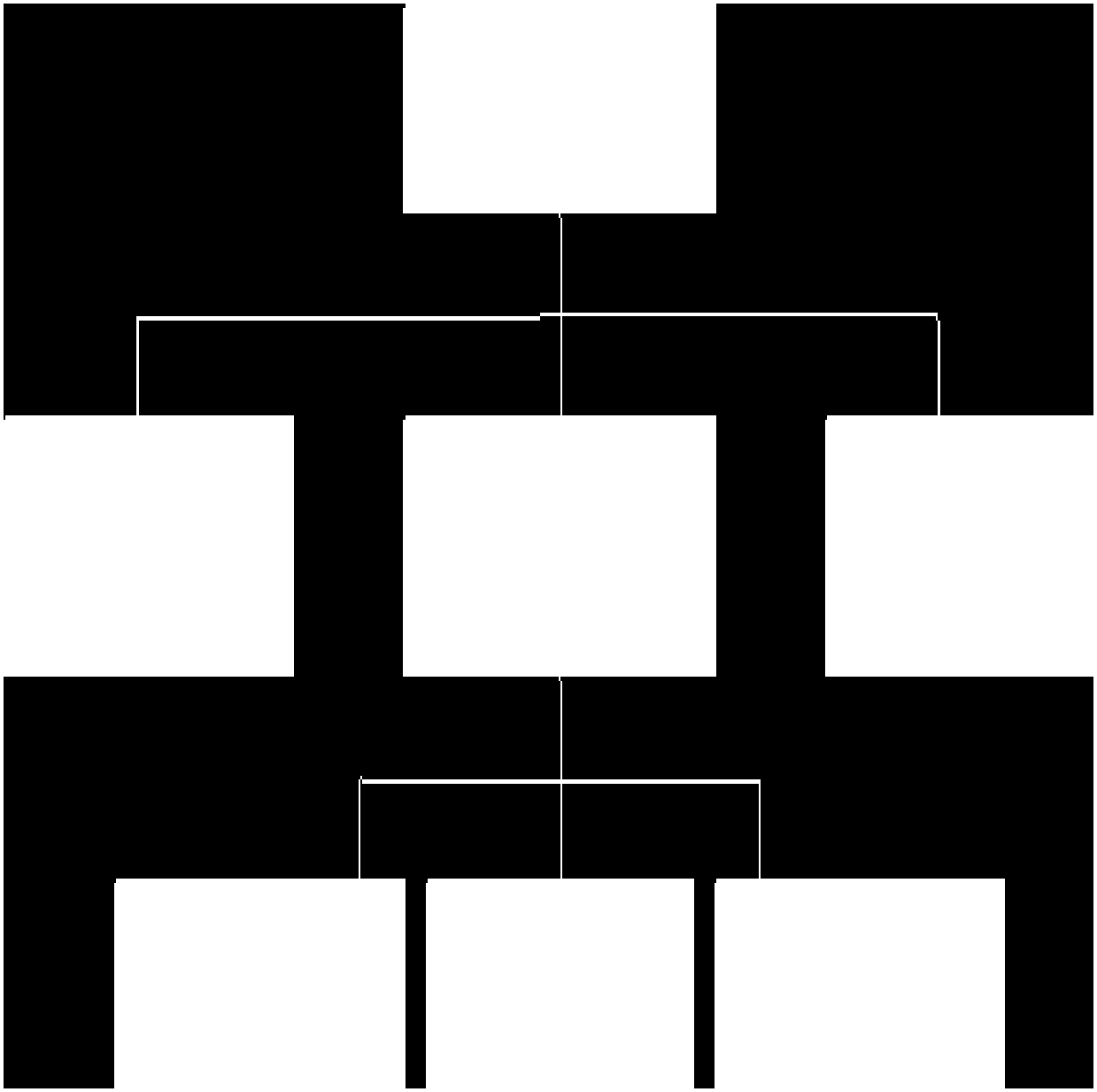


Schéma č. 2 Návrh postupu analýzy rizik výroby nanomateriálu

a) typ nanomateriálu, jeho chemické složení, tvar, fyzikální a chemické vlastnosti jako např. rozpustnost, specifický povrch, hydrofilnost a hydrofobnost, velikost částic, agregáty apod.

b) viz faktory schéma č. 3.

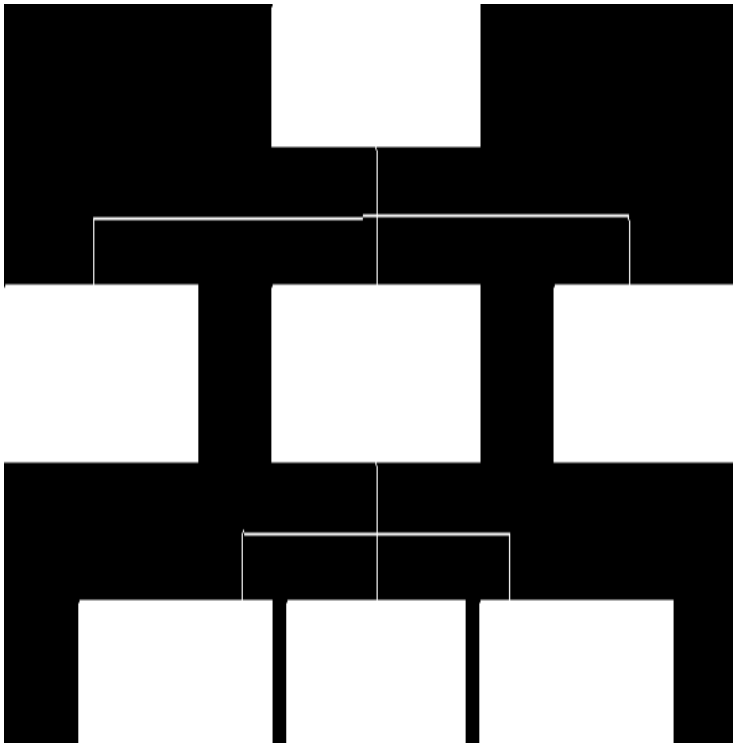


Schéma č. 3 Některé faktory ovlivňující riziko požáru a výbuchu u nanosloučenin (výroba, skladování, expedice)

Závěr

Námi navržený postup řízení rizik při produkci (manipulaci při výzkumu) nanomateriálu (nanočástic) může vyústit k identifikaci procesů a činností, při kterých existuje možnost zvýšené expozice nanomateriály. To umožní následně přijmout opatření a doporučení na úpravu výrobního zázemí a procesu výroby, stanovit systém monitoringu, minimální rozsah použití individuálních ochranných pomůcek apod.

Literatura

[1] *Na cestě k evropské strategii pro nanotechnologie,* COM (2004), 338.

[2] *Nanověda a nanotechnologie: Akční plán pro Evropu 2005-2009*, COM (2005), 243.

[3] *Regulační aspekty nanomateriálů,* COM (2008), 366.

[4] OSTIGUY, Claude; ROBERGE, Brigitte; MÉNARD, Luc; ENDO, Charles-Anica. *Best Practices Guide to Synthetic Nanoparticle Risk Management : report R-599*. IRSST - Communications Division, 2009. ISBN: 978-2-89631-345-7.

[5] KALUZA, Simon; BALDERHAAR, Judith; ORTHEN, Bruno; HONNERT, Bertrand; JANKOWSKA, Elzbieta; PIETROWSKI, Piotr; TANARRO, Celia; TEJEDOR, José; ZUGASTI, Agurtzane. *Workplace exposure to Nanoparticles*. EU-OSHA.

[6] *List of Manufactured Nanomaterials and List of Endpoints for Phase One of the OECD Testing Programme*, OECD Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 6, ENV/JM/MONO(2008)13/REV.

[7] NEL, Andre E.; MÄDLER, Lutz; VELEGOL, Darrell; XIA, Tian; HOEK, Eric M. V.; SOMASUNDARAN, Ponisseril; KLAESSIG, Fred; CASTRANOVA, Vince; THOMPSON, Mike. Understanding biophysicochemical interactions at the nano-bio interface. *Nature Materials*, 2009, Vol. 8, No. 7, pp 543-557.

[8] OSTIGUY, Claude; SOUCY, Brigitte; LAPONITE, Gilles; WOODS, Catherine; MÉNARD, Luc; TROTTIER, Mylene. *Health Effects of Nanoparicles : report R-589.* IRSST - Communications Division, 2008. ISBN: 978-2-89631-320-4.

[9] PRNKA, Tasilo; SHRBENÁ, Jiřina; ŠPERLINK, Karel. *Nanotechnologie v ČR 2008.* Ostrava : Repronis, 2008. ISBN 978-80-7329-187-7.

[10] *The Project on Emerging Nanotechnologies* [on-line] [cit. 2009-07-23]. Dostupný z WWW: < http://pewnanotech-project.us/inventories/consumer/analysis-draft/>.

a) Např. skenovací mikroskop, který využívá tzv. tunelový efekt (STM Scanning Tunelling Microscopy) či mikroskop atomových sil (AFM Atomic Force Microscopy). Tyto mikroskopy mají mechanickou a elektrickou část. Povrch vzorku se zkoumá tenkým hrotem – sondou tvořenou pyramidálně uspořádanými atomy Si nebo W. Mezi sondu a vzorek se vloží nízké napětí. Podle vodivosti vzorku se hrot pohybuje nad vzorkem či po jeho povrchu. Generuje se tzv. tunelový proud.

Autor článku:
doc. Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc., Ph.D., M.B.A.
RNDr. Hana Kubátová