

Jméno: Klára Kročová

Obor: N-EXB SPBI (EKO) [sem 1, roč 1]

Kurz: Ekotoxikologie vodních ekosystémů

Téma seminární práce:

Nanočástice ve sladkovodních ekosystémech

Definice nanomateriálu

Definice nanomateriálu (NMs – z angl. nanomaterials) je relativně složitá a, jak sama Evropská komise Evropské Unie připouští, bude dále přezkoumávána a může být modifikována ve světle nových zkušeností a vědeckého a technologického rozvoje. Na základě aktuálního poznání lze zjednodušeně říci, že nanomateriálem se rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát (shluk pevně vázaných částic s malým součtem povrchů) či aglomerát (shluk slabě vázaných částic s velkým součtem povrchů), ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm – 100 nm.²

Zdroje a příklady nanomateriálů

Nanomateriály vznikají v přírodě i bez lidského přičinění, jejich hlavními přirozenými zdroji jsou lesní požáry, sopečná činnost a eroze.



Obrázek 1: Pyl



Obrázek 2: Jíl

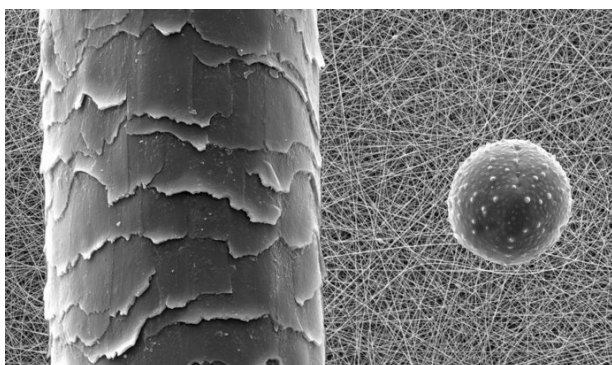
Lidskou činností jsou NMs produkovány a vnášeny do prostředí jednak ne zcela záměrně spalovacími procesy v letecké a automobilové dopravě a energetice a v průmyslu, případně opotřebáváním pneumatik, a jednak také jejich úmyslnou výrobou a aplikací.³



Obrázek 3: Spalovací procesy

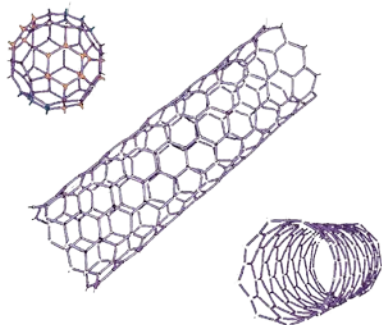
Člověkem vyráběné NMs jsou rozdělovány na:

- a) organické NMs (nanovláknna polymerů, dendrimery, polystyren)



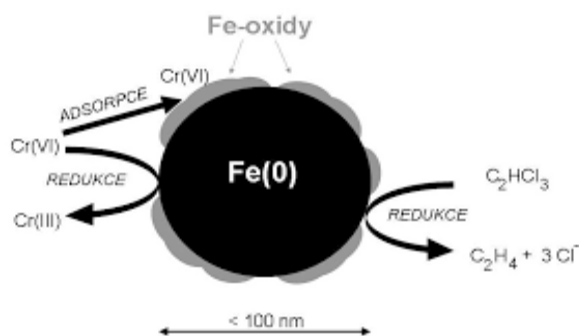
Obrázek 4: Polymerní nanovláknna, porovnání velikosti s lidským vlasem

- b) uhlíkové NMs (nanotrubice, fullereny, saze, nanodiamanty)



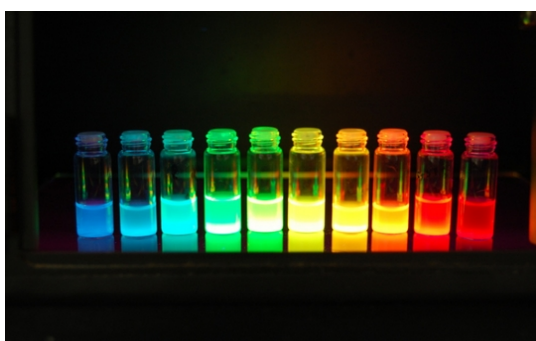
Obrázek 5: Uhlíkové NMs

- c) kovy (např. Ag, Au, Fe)
- d) oxidy kovů (např. TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO, ZrO_2 , Ta_2O_5)



Obrázek 6: NMs kovů a oxidů kovů

- e) další anorganické NMs (kompozitní NMs, kvantové tečky, silikáty, zeolity, jíly, anorganická nanovlákná).⁴



Obrázek 7: Kvantové tečky

Ve větším množství se do akvatického prostředí mohou dostávat NMs určené k remediačním účelům (zpravidla nanočástice kovů a oxidů kovů). Do odpadních vod se uvolňují NMs z kosmetiky, neboť se částice kovů přidávají např. do opalovacích krémů jako ochrana před UV zářením. Ve stavebním a strojírenském průmyslu se NMs využívají k výrobě dobře omyvatelných laků a nátěrů odolných vůči oděru; stále běžnější je také využívání NMs v oblasti elektroniky (např. kvantové tečky). Organická nanovlákná a dendrimery jsou předmětem výzkumu pro zkvalitnění lékařské péče formou urychlení hojení zranění kostí, kloubů nebo zubů, přenosu léčiv na přísně specifické místo v tkáni nebo kontrastních látek pro zobrazovací metody např. typu magnetické rezonance.³

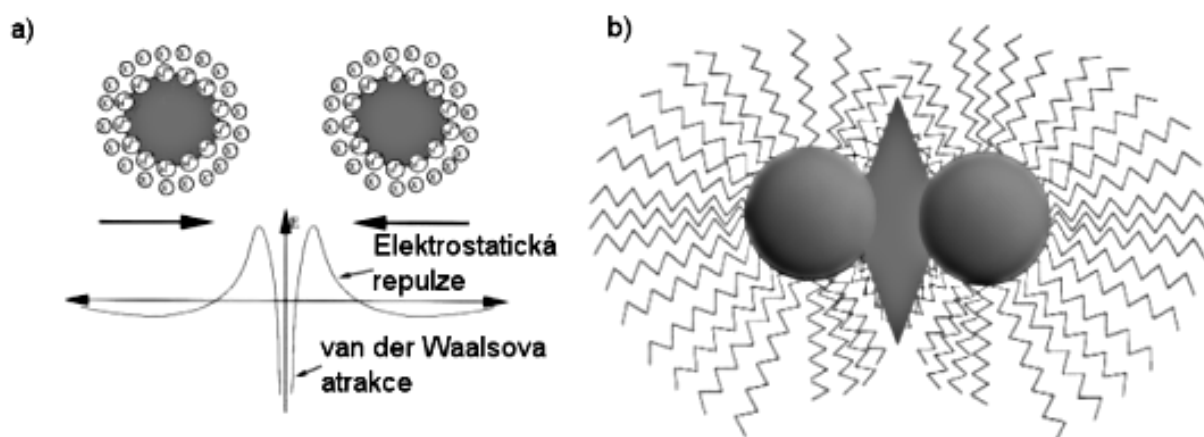
Vlastnosti nanomateriálů

Nejvýznamnější vlastnosti nanočástic nelze odvodit z vlastností částic z téhož materiálu o větších rozměrech, neboť se uplatňují fyzikální jevy (atomové síly, vlastnosti chemických vazeb, kvantové jevy⁵), které se u částic běžné velikosti neprojevují. Rozdíly jsou obecně dány především zvětšeným podílem povrchu vzhledem k objemu částic. Konkrétně to jsou odlišná rozpustnost a barevnost, zvýšená chemická reaktivita a u aerosolových nanočástic pak velmi pomalá sedimentace a značná přilnavost částic mezi sebou a k okolním povrchům.⁴

Osud nanomateriálů v prostředí

Pokud jsou nanočástice v podobě prachových částic uvolňovány do atmosféry, mohou na svůj povrch sorbovat některé polutanty napomáhat jejich transportu atmosférou. Mohou se také stát krystalizačními jádry pro tvorbu ledu v atmosféře. Suchou nebo mokrou depozicí se pak dostávají do půd nebo povrchových vod.¹

Ve vodách setrvávají nanočástice v koloidní podobě, agregují, vstupují do bioty nebo se sorbují na drobné organické či anorganické částice a sedimentují. O tom, v jakém stavu se bude NM v akvatickém prostředí vyskytovat, záleží především na chemickém složení a fyzikálních vlastnostech vody, hlavně na iontové síle, přítomnosti vhodných makromolekul, detergentů atd. V podobě koloidního roztoku mohou být nanočástice stabilizovány elektrostaticky (ionty vytváří kolem jednotlivých nanočástic elektrickou dvojvrstvu a zajišťují tím elektrostatickou repulzi), stéricky (nanočástice se váží na makromolekuly, které kolem nich vytváří ochranný obal) nebo dokonce ligandem, který vytváří s nanočásticí koordinačně-kovalentní vazbu.



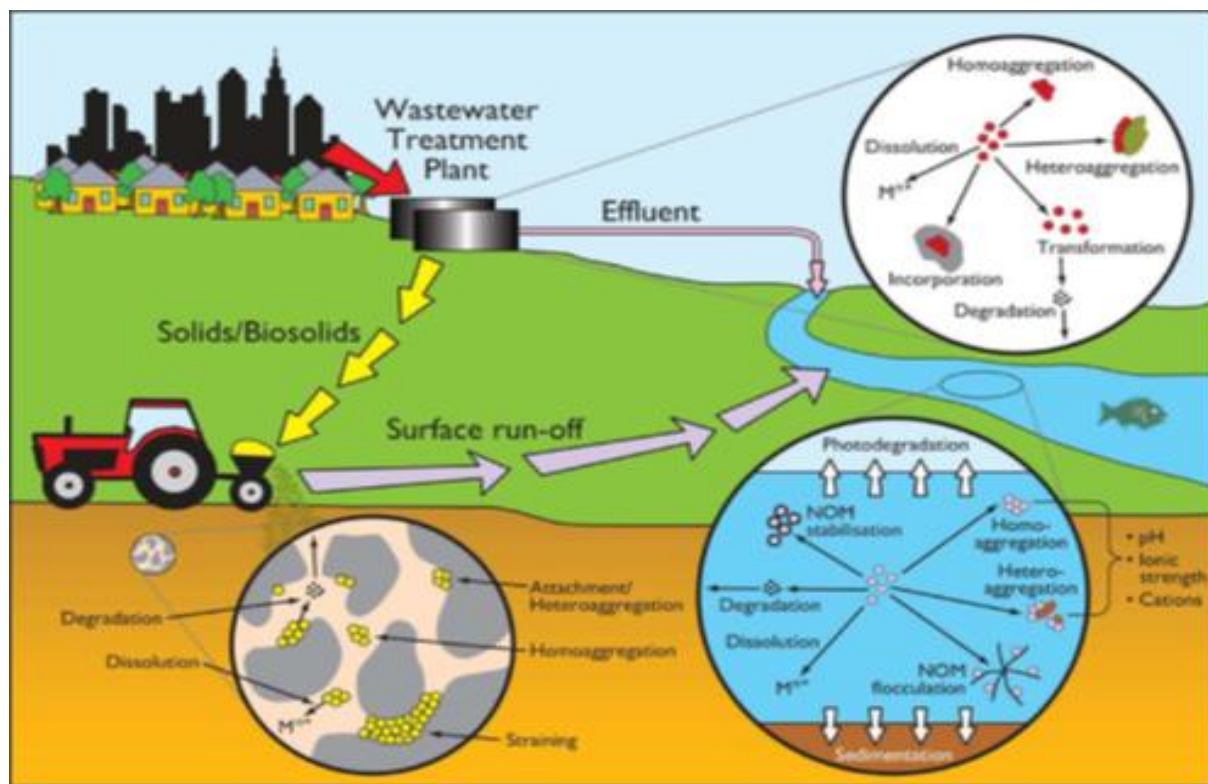
Obrázek 8: Způsoby stabilizace NMs v akvatickém prostředí

Koloidní NM představují z ekotoxikologického hlediska větší nebezpečí než agregáty, neboť si NM v této podobě zachovává typické vlastnosti spojené s malou velikostí a velkým poměrem povrchu vůči objemu. Některé NM podléhají ve svrchních vrstvách vody blízko hladině fotodegradaci, jiné mohou být ve vodách dobře nasycených kyslíkem oxidovány.¹

Podobně v případě přechodu NM do půdy je jejich osud závislý na chemickém složení pórové vody i anorganické a organické složky půdy, na přítomnosti a druhovém složení bioty, na struktuře půdy a jejím provzdušnění. Dobře provzdušněná půda umožňuje částečnou degradaci NM oxidací. Na pórovitosti půdy a jejím složení je závislá rychlost pronikání NMs do podzemních vod a jejich transport na větší vzdálenost a dále také sorpční kapacita půdy. Při velké pórovitosti půdy a vysokém podílu organické složky se zvláště hydrofobní NMs ochotně sorbují na půdní částice a

snižuje se tím jejich biodostupnost. Složení pórové vody má na osud NMs také značný vliv, situace odpovídá popisu procesů v povrchových vodách.¹

Obecně lze říci, že do těl živých organismů vnikají snáze NMs v podobě koloidního roztoku než agregované NMs, a to především jako součást potravy, dále pak hydrofobní NMs bez náboje než polární NMs.¹



Obrázek 9: Osud NMs v prostředí

Toxicita nanomateriálů

Toxické účinky NMs mají své pozitivní a negativní aspekty. NMs vykazují značnou mikrobiální toxicitu a lze je proto využít k likvidaci nežádoucích mikroorganismů jako např. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Aspergillus niger* nebo *Listonella anguillarum*.⁶

NMs jsou však toxické nejen pro mikroorganismy, ale mohou způsobovat závažná poškození buněk všech živých organismů, a proto představují závažné riziko i pro člověka. Proto by mělo být jejich uvolňování do prostředí kontrolováno a pečlivě vyhodnocováno. Dosavadní výzkumy probíhají zatím ve většině případů v laboratorních podmínkách. V několika málo studiích byla vyzkoušena i přímé vnesení NMs do volného prostředí, následně pak byly vyhodnocovány a vzájemně srovnávány pozitivní efekty v podobě degradace vysoce toxických látek a negativní vlivy jako jsou

mortalita a snížená reprodukční schopnost přítomných organismů. Málo probádané jsou také otázky degradace NMs.⁶

NMs vstupují do organismu perorálně, inhalačně nebo dermální penetrací, příp. jsou do těla vnášeny s medicínským záměrem intravenózní cestou (nosiče léků, markery pro diagnostické zobrazovací a označovací metody, léčba rakoviny). NMs narušují normální fyziologické procesy a strukturu tkání nebo celých orgánů. Míra a druh toxicity jsou ovlivněné fyzikálněchemickými vlastnosti NPs jako jsou průměr částic, velikost jejich povrchu, chemické složení, povrchový náboj nebo stabilita. Zdá se, že důležitými parametry pro stanovení toxicity jsou také cesta vstupu do organismu, přijatá dávka a velikost zasažené tkáně. Konkrétní mechanismy toxicity zůstávají stále neznámé, výsledky nedávných výzkumů je však vztahují k procesům oxidativního stresu a aktivaci genů podílejících se na regulaci zánětlivých reakcí. NPs s ostrými hranami způsobují tzv. frustrovanou fagocytózu, tedy vylití destruktivních enzymů mimo buňky fagocytů. To má za následek poškození tkání, reakcí na to může být jejich fibróza (např. SiO₂ v plicích). Díky své malé velikosti mohou také pronikat přes ochranné bariéry v podobě epitelů s těsnými mezibuněčnými spoji a poškozovat tak i klíčové orgány včetně mozku.⁷

Závěr

V posledních letech došlo k prudkému rozvoji ve výzkumu a vývoji nanomateriálů, které nacházejí využití v oblasti medicínských technologií, v elektrotechnickém průmyslu, v zemědělství nebo v péči o životní prostředí. Zvláště pro sladkovodní ekosystémy se zdá být velkým příslibem do budoucna aplikace nanomateriálů v rámci remediačních procesů, neboť mají oproti běžným metodám nezvyklé vlastnosti, díky kterým zvyšují efektivitu odstraňování polutantů.

Dosud publikované studie se však zaměřují především na funkčnost, účinnost a výrobní procesy nanomateriálů, méně pozornosti je zatím věnováno hodnocení dopadů na životní prostředí. V posledních letech se vědci zaměřují alespoň na rizika pro zdraví člověka spojená s expozicí nanomateriálům, i zde ale zůstává mnoho otázek dosud nezodpovězených.

Literatura:

- 1) Batley, G.E., Kirby, J.K., McLaughlin, M.J., *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46 (3), 854-862. [Citace 12.11.2016]. Dostupné z: <http://nanoportal.gc.ca/default.asp?lang=En&n=9073BB1A-1&offset=3&toc=hide>
- 2) Doporučení Evropské komise, 2011/696/EU. [Citace 11.4.2016]. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011H0696&from=EN>
- 3) HANDY R., OWEN R. a E. VALSAMI-JONES. *Ecotoxicology* 17, 315. 2008 prostřednictvím SOVOVÁ Tereza a Vladimír KOČÍ. *Ekotoxikologie materiálů. Chemické listy* 106, 82 – 87, 2012. [Citace 26.1.2016]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_02_82-87.pdf [Citace 26.1.2016]
- 4) MRÁZ, Jaroslav. *Vyráběné nanomateriály: vlastnosti, účinky, výskyt na pracovištích*. Praha: 2009. Státní zdravotní ústav. [Citace 27.1.2016]. Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/cpl/Materily_ze_seminaru/Materialy_2009/mra_z_17.9.09.pdf
- 5) TRUHLÁŘ, Michal. *Kvantové tečky a jejich využití*. Brno: Masarykova univerzita 2005. [Citace 27.1.2016]. Dostupné z: <http://mealtiner.net/Publikace/tecky.pdf>
- 6) TRUJILLO-REYES, J., J.R. PERALTA-VIDEA a J.L. GARDEA-TORRESDEY. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014, 280, 487-503 [Citace 9.11.2015]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.029. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389414006852>
- 7) YILDIRIMER, Lara, Nguyen T.K. THANH, Marilena LOIZIDOU a Alexander M. SEIFALIAN. Toxicology and clinical potential of nanoparticles. *Nano Today* [online]. 2011, 6(6), 585-607 [Citace 8.3.2016]. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.10.001. ISSN 17480132. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1748013211001137>

Zdroje obrázků:

- 1) <http://vcelikralovstvi.webnode.cz/pro-zacatecniky/pyl/>
- 2) <http://domaci-kosmetika.eu/cs/45-marocky-lavovy-jil>
- 3) http://zpravy.idnes.cz/v-garazi-na-chvaleticku-se-udusil-mlady-par-vyfukovymi-plyny-pt2-/krimi.aspx?c=A101206_164406_pardubice-zpravy_meb
- 4) http://img.e15.cz/img/11/normal690/2850325_.jpg
- 5) <http://web.vscht.cz/~nadhernl/chi/nanotechnologie.html>
- 6) http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_07_524-532.pdf
- 7) http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/pimg/zk1.jpg
- 8) <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- 9) <http://nanoportal.gc.ca/9073BB1A-4560-4D8E-B53E-DFBE216676E2/X-20150205122504705.jpg>