


Prevence a ochrana zdraví před potenciálně negativními účinky nanočástic uvolňovaných do ovzduší při střelbě na příkladu antimonu

 31.07.2017

PREVENTION AND HEALTH PROTECTION AGAINST POTENTIALLY NEGATIVE EFFECTS OF NANOPARTICLES RELEASED IN AIRS AT THE FIELD OF ANTIMON

Marek Nechvátal, Josef Senčík

Oddělení prevence rizik a ergonomie, Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v. v. i., Jeruzalémská 9, 116 52 Praha 1, nechvatal@vubp-praha.cz, sencikj@vubp-praha.cz

nanotoxikologie

nanočástice

antimon

ochrana zdraví

prevence rizik

střelivo

Abstrakt

V článku jsou shrnuty poznatky o antimonu, jeho nanoformě a možném ovlivnění lidského zdraví během expozice při střelbě z ručních palných zbraní. Mezi potenciálně ohroženou skupinu patří stálí zaměstnanci střelnic a profesionální střelci. Odstranění rizik spojených s inhalací nanočástic těžkých kovů na střelnicích vyžaduje primárně preventivní opatření a přechod na moderní ekologické typy střeliva.

Klíčová slova: nanotoxikologie; nanočástice; antimon

Abstract

This article summarizes the knowledge of antimony, its nanoform, and the possible impact on human health during exposure to small arms fire. The most endangered group includes regular shooting staff and professional shooters. Removing the risks associated with the inhalation of heavy metal nanoparticles on firearms requires primarily preventive measures and the transition to modern environmental types of ammunition.

Keywords: nanotoxicology; nanoparticle; antimony

Úvod

Je dobře známo, že prostředí střelnic a jejich blízké okolí je kontaminováno především olovem (Plumbum, Pb) a dalšími těžkými kovy (Scott, 2001, Bannon *et al.*, 2009). Složky životního prostředí (atmosféra, půda, voda) kontaminované Pb a jinými těžkými kovy představují vážné nebezpečí pro zdraví všech živých organismů vč. člověka v důsledku povětrnostních vlivů a (bio)chemických reakcí na povrchu olovených střel a jejich (ultra)jemných částic (Hardison *et al.*

, 2004, Peralta-Videa *et al.*, 2009, Fu & Wang, 2011). Nanočástice těžkých kovů (Pb, Sb, As, Cr) vznikají po zápalu výmetné složce náboje a jsou emitovány do okolní atmosféry po výstřelu a do těla putují inhalačně nebo transdermálně. Nejohroženějšími skupinami jsou z tohoto pohledu stálí zaměstnanci střelnic (instruktoři, obsluha, úklid) a profesionální střelci vč. sportovních s častým výskytem v takto exponovaných místech. Nicméně i členové jejich rodin jsou ohroženi expozicí nanočástic těžkých kovů z povýstřelových zplodin, aniž to vždy tuší. Protože kontaminován je celý povrch abonenta střelnice - oblečení, obuv, tašky, vlasy, atd.

Některé organizace a úřady (např. NIOSH, 2009) vydaly doporučení pro zajištění ochrany zdraví a bezpečnosti osob pracujících na střelnicích.

Materiál a metody

Cílem této stati je prozkoumat literární zdroje o antimonu (Stibium, Sb), jeho nanoformě a možných nepříznivých zdravotních účincích spojených s jeho emisí do atmosféry při střelbě z ručních palných zbraní. Vyhledávací termíny „antimon v krvi“, „otrava antimonem“, „expozice antimonu“, „toxicita nanočástic antimonu“, „střelci“, „zbraně“, „střelba“, „pistole“, „pušky“ a „střelnice“ byly použity ve vyhledávacích Google Scholar, PubMed a Science Direct k identifikaci studií, které se zabývají Sb v souvislosti s náboji do ručních palných zbraní a zdravotními účinky spojenými se střeleckými aktivitami profesionálních ozbrojených složek (policejních, armádních, bezpečnostních, sportovních), zájmových (mysliveckých, lesnických, rybářských), ale i sportovních a rekreačních střelců.

Výsledky

Hlavními zdroji nanočástic při střelbě jsou složky zápalné/výmetné složce a slitiny ze kterých je vyroben plášť náboje vč. střely (kulky/broky). Nanočástice během výstřelu vznikají většinou buď chemicky, nebo mechanicky třením (interakcí materiálu kulky a hlavně). Zápalka se používá pro spuštění procesu zapálení chemické složce a nejčastěji obsahuje sloučeniny Pb, barium (Ba) a Sb (tricinát (styfnát) olova, dusičnan barnatý a sulfidy antimonu). Existuje několik typů munice zvané NON-TOX (známé též jako „zelená“ munice), kdy jejich chemické složení zápalky neobsahuje Pb, Ba a Sb, ale jiné kovy, jako jsou mangan (Mn), bór (B), bismut (Bi) aj.

Historicky platí, že toxicita pro člověka závisí podle Remyho (1961) na množství, délce expozice, pohlaví, věku a zdravotním stavu. U nanočástic se budou uplatňovat ale i další vlivy jako velikost, tvar, chemické složení, pH, teplota ad. Morfologie nanočástic Sb je obvykle sférická nebo plošná. Antimonové nanočástice jsou nebezpečné pro životní prostředí. Jsou zdraví škodlivé po vdechnutí nebo požití a jsou toxické i pro vodní společenstva. U nanoformy Sb se předpokládá karcinogenita (Duuren-Stuurman *et al.*, 2012), mutagenita a teratogenita (Vojteková, and Poperníková, 2014). Sb^{3+} u bakterií je považován za mutagen (Asakura *et al.*, 2009). Experimentální údaje ukazují, že i malé množství přijatého antimonu může mít dlouhý biologický poločas, a to zejména v plicích (Tylenda *et al.*, 2015). Toxicita nanočástic antimonu v řadě kovů Cu, Zn, Co, Sb je považována za nejnižší (Thomas *et al.*, 2015). Nanočástice oxidu antimonitého (Sb_2O_3) indukují toxicitu erytroidů během vývoje, ale nemají žádný vliv na erythroidní diferenciaci. Výsledky tedy neprokazují cytotoxicitu, ale vykazují toxicitu v buněčných membránách (Bregoli *et al.*, 2009). Baek and An (2011) zjistily, že pro bakterie druhů *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* a *Streptococcus aureus* jsou nejvíce toxické nanočástice kovů CuO, následované ZnO (kromě *S. aureus*), NiO a nejméně toxické Sb_2O_3 .

Čím jsou nanočástice menší, tím hlouběji se mohou dostat do plic. Částice menší než 2,5 μm prochází až do plicních sklípků, přes stěnu plicního alveolu difundují dál do krve (Heyder *et al.*, 1986). Částice menší než 100 nm mohou procházet prakticky jakoukoliv živou strukturou. Jejich vliv v organismu je na rozdíl od mikročástic antimonu mnohem rozsáhlejší a složitější.

Střelba a povýstřelové doprovodné jevy generují nanočástice těžkých kovů, které představují riziko pro lidské zdraví dermální a inhalační expozicí. Aerosolové částice vzniklé při střelbě obsahují komplexní směs složek s obsahem kovů a

zbytky uhlíku (zejména saze), vytvořené v průběhu exploze střelného prachu. Všechny tyto částice existují v ovzduší po výstřelu přímo na místě (u pistolí) jen velmi krátkou dobu. Proto účinky na zdraví by měly být spojeny s průměrnou expozicí spíše než s maximální koncentrací nanočástic. Inhalační expozice při střelbě je ovlivněna typem střeliva a různou intenzitou ventilace v otevřených i krytých střelnicích. Částice s obsahem Sb se koncentrují ve velikostní frakci 100 až 250 nm, která má pravděpodobnost ukládání v dýchacích cestách velmi nízkou (Lach et al., 2014).

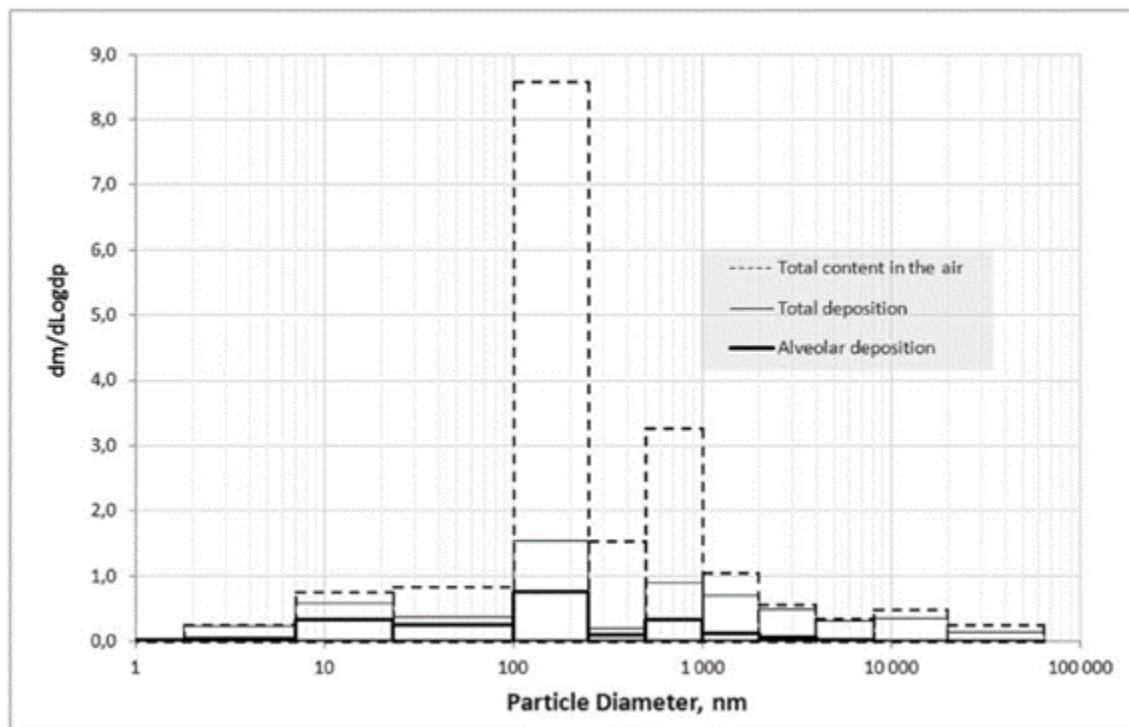
Specifický expoziční limit pro nanoformu antimonu není stanoven, ale přípustná mez expozice antimonu a jeho sloučenin (PEL) je 0,5 mg. m⁻³ (průměr za 8h směnu), (EH40, 2005). Český limit PEL, který je uveden v nařízení vlády č. 361/2007 pracuje s hodnotou PEL 0,5 mg. m⁻³ a s NPK-P 1,5 mg. m⁻³. Limit pro oxid antimonitý, jako Sb je pak uváděn pro PEL 0,1 mg. m⁻³ a pro NPK-P 0,2 mg. m⁻³ (Bělecký, 2008). Pro toxikologii antimonu (bez nanoformy) obecně platí, že chronická expozice antimonu ve vzduchu v množství 9 mg. m⁻³ může zhoršit podráždění očí, kůže a plic. Průmyslová expozice může vést k příznakům podráždění dýchacích cest a případně až k pneumokonióze (zaprášení plic). Fokální fibróza plic byla pozorována ve studiích na zvířatech. Účinky na srdce, dokonce fatální, byly spojené s dlouhodobou průmyslovou expozicí oxidu antimonitého. Hlášeny byly také kardiovaskulární problémy. U potkanů, kteří byly dlouhodobě vystaveni atmosféře s obsahem oxidu antimonitého byl pozorován nárůst v počtu plicních nádorů. Nejvyšší koncentrace Sb jsou identifikovány ve štítné žláze, nadledvinkách, játrech a ledvinách (Tylenda et al., 2015).

Nejvyšší naměřená hodnota koncentrace antimonu v ovzduší (6,8 µg. m⁻³) v tabulce 1 je mnohem nižší než přípustný limit. Z této tabulky vyplývá, že v průměru pouze méně než 1/3 inhalovaných částic antimonu, tj. pouhých 15% se dostane z vnější atmosféry až do alveolární části plic, kde se jejich škodlivé vlivy uplatňují nejvíc. Distribuce Sb částic podle velikosti uložených v plicích a v alveolární oblasti je na obrázku 1, který ukazuje, že alveolární rozdělení depozice má tři režimy: 5 - 15 nm, 100 - 250 nm a 500 - 1 000 nm (Lach et al., 2014).

PRVEK	MÍSTO ODBĚRU VZORKU A TYP MUNICE	HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE V OVZDUŠÍ, MG. M⁻³	CELKOVÁ VDECHNUTÁ HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE, MG. M⁻³, (V% VE VZDUCHU)	HMOTNOSTNÍ KONCENTRACE S PRŮNIKEM DO ALVEOLÁRNÍ ČÁSTI, MG. M⁻³, (V% VE VZDUCHU)
Antimon	KS NON-TOX	0,23	0,14 (59)	0,04 (17)
Antimon	KS TOX	6,8	2,3 (34)	0,86 (13)
Antimon	OS TOX	1,0	0,46 (45)	0,16 (15)

Tab. 1: Množství Sb v ovzduší a v plicích po střelbě se dvěma různými typy střeliva

Pozn.: KS - krytá střelnice, OS - otevřená střelnice, TOX - konvenční „toxické“ střelivo. NON - TOX - moderní střelivo s redukováným obsahem těžkých kovů



Obr. 1: Distribuce Sb v atmosféře a v plicích dle velikosti nanočástic (Lach et al., 2014)

Podle Scotta (2001) dnes existuje celá řada metodik pro snížení znečištění Pb, Sb a jinými těžkými kovy v prostředí vnitřních i venkovních střelnic, vč. ekologického bezolovnatého střeliva nebo lepšího zachytu vystřelených kulek. Pravděpodobně nejslibnější prevencí znečištění životního prostředí je vývoj „zelené“ munice – bezolovnatá zápalka, výmetná slož i vlastní střela. Místo Pb se u nových kulek používá slitina wolframu (W) a cínu (Sn). Wolfram je z hlediska životního prostředí netoxický kov. Materiál lze snadno tvarovat do požadovaného tvaru a nahradit mnoho malých kalibrů střel.

Doporučená ochranná opatření, kterými lze úplně nebo částečně zabránit kontaminaci nanočásticemi těžkých kovů na střelnicích:

- Na střelnici/při střelbě nejíst, nekouřit, nepít.
- Po návštěvě střelnice/střelbě osprchovat a mýdlem/šampónem důkladně umýt vlasy, obličej a ruce, aby se odstranily všechny nanočástice z povrchu těla.
- Po návštěvě střelnice/střelbě před každým jídlem důkladně umýt ruce a obličej.
- Omezit pobyt v kontaminovaném prostředí na co nejnižší dobu. Používat při střelbě z palných zbraní v uzavřené střelnici výkonné odsávání aerosolových par nebo OOPP (respirátor, polomaska, maska) k filtraci inhalovaného vzduchu s nanočásticemi, např. metodika VÚBP, v. v. i. (Senčík, 2016).
- Používat oblek a boty pouze pro střelbu, aby nedocházelo ke kontaminaci veřejných a soukromých prostor (dům, byt, kancelář nebo své auto). Kontaminovaný oděv prát vždy odděleně od ostatního oblečení.
- Pravidelné lékařské prohlídky, příp. kontrola hladiny Pb (příp. jiných těžkých kovů) v krvi.
- Použití moderní netoxické „zelené“ munice, která je dostupná od mnoha výrobců v řadě běžných rážích.

Diskuse

Toxicita nanočástic zůstává stále velmi nejasná, a proto vyvolává obavy kvůli svým odlišným vlastnostem v nano rozměru (Bregoli et al., 2009). K posuzování vlivu nanočástic těžkých kovů vč. antimonu na živé organismy se používá celá řada modelů in vitro i experimentů in vivo a dalších, což má pro ekotoxikologické parametry nanomateriálů

ohromný význam, ale i celou řadu nejasností, nepřesností, ba omylů. O interakcích a metabolitech nemluvě. Právě proto, že jde pouze o modelové příklady, které navíc ne vždy odpovídají lidským buňkám a vnitřnímu prostředí člověka obecně, je nemožné získat komplexní představu o chování každé velikostní frakce a složení. Spíše jde o zachycení podstaty chování nanostruktur a základnímu rozdělení jejich účinků v biosystémech. Například Donaldson *et al.* (1998) a Trouiller *et al.* (2009) pozorovali zvýšenou specifickou toxicitu nanočástic oproti mikročásticím ze stejných materiálů. Baek and An (2011) tvrdí, že toxicitu nanočástic oxidů kovů lze z velké části chápat jako věc toxicity částic. Přesto to ještě nejsou žádné spolehlivé informace o vlastnostech aerosolů v nanoměřítku, které obsahují toxické kovy v atmosféře na střelnicích při střelbě.

Kromě samotné velikosti nanočástice je v oblasti nanosvětla důležité získat informace o délce expozice, distribuci částic a koncentraci jednotlivých těžkých kovů v aerosolech po výstřelu.

I když částice s obsahem Sb, jak zjistil Lach *et al.* (2014), se koncentrují nejvíc ve velikostní frakci 100 až 250 nm, která má pravděpodobnost ukládání v dýchacích cestách velmi nízkou, nelze předpokládat, že vliv na lidské zdraví bude bez negativního vlivu. Určitý vliv nanočástic antimonu, příp. jeho dalších sloučenin (např. s kyslíkem nebo sírou) na buňky, resp. membránové struktury, orgány popisuje řada autorů (Asakura *et al.*, 2009, Baek and An, 2011, Bregoli *et al.*, 2009, Duuren-Stuurman *et al.*, 2012, Tylenda *et al.*, 2015, Vojteková, and Poperníková, 2014). Lach *et al.* (2014) dále konstatuje, že antimon pravděpodobně nepředstavuje vážné riziko pro střelce a zaměstnance střelnice. S tím lze souhlasit pokud porovnáme toxický vliv s nanočásticemi olova, které jsou v povýstřelových aerosolech rovněž přítomny.

Protože informace o vlivu nanočástic těžkých kovů na lidské zdraví, vč. antimonu nejsou vyčerpávající, je vhodné preferovat v této oblasti opatření předběžné opatrnosti.

Pokusy nahradit olovo v palných směsích jinými prvky nebo látkami jsou nutným krokem ke snížení zdravotních rizik. I když povýstřelové zbytky pocházející z netoxické munice neobsahují takové koncentrace nanočástic prvků těžkých kovů jako konvenční střelivo, je nutné brát v potaz, že nezanedbatelná část jich vzniká mechanicky interakcí střely s hlavní zbraně. Přesto, že existuje značný zájem na substituci Pb a dalších těžkých kovů v zápalkách, dodnes převládá tricinát olovnatý (trinitrorezorcinát olovnatý, TNRO) jako hlavní složka zápalek díky svým jedinečným vlastnostem. Nové směsi používané jako náhražka TNRO s netoxickou složkou se budou muset dále vyvíjet, aby dosáhly požadovaných výkonových, ekonomických, ale hlavně zdravotních/hygienických parametrů.

Závěr

Střelba konvenčním střelivem a emise nanočástic těžkých kovů v koncentracích, které jsou spojeny s řadou nepříznivých vlivů na zdraví střelců a obsluhy střelnic je stěžejním tématem výzkumu v řadě zemí vč. České republiky. Hlavním problémem je mj. zvyšující se počet žen a neplnoletých mezi sportovními a rekreačními střelci, kteří nejsou seznámeni s těmito konkrétními riziky, a není jim poskytnuta adekvátní ochrana proti nim. Primární prevence tohoto rizika vyžaduje vytvoření bezolovnatých zápalek a kulek z jiného materiálu než těžkých kovů. Prevence zahrnuje lepší dohled nad ventilačními systémy v krytých střelnicích a rozvoj větrání nad střeleckým postavením v otevřených střelnicích. Zatímco v posledních dvou desetiletích došlo k podstatnému zlepšení schopností nanočástice při střelbě detekovat, odborná literatura dokazuje, že co se týká zdravotních rizik pro člověka, nejsou nanočástice dostatečně prozkoumány.

Literatura

ASAKURA, K. ...[et al.]. 2009. Genotoxicity studies of heavy metals: lead, bismuth, indium, silver and antimony. *Journal of occupational health*. 2009, vol. 51, no. 6, s. 498-512.

- BAEK, Y. W.; AN, Y. J. 2011. Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*. *Science of the Total Environment*. 2011, vol. 409, no. 8, s. 1603-1608.
- BANNON, D. I. ...[et al.]. 2009. Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability. *Environ Sci Technol*. 2009, vol. 43, s. 9071-9076.
- BĚLECKÝ, M. 2008. *Zákoník práce o ženách a pro ženy: právní úprava od 1. ledna 2008 po novele zákoníku práce provedené zákonem č. 362/2007 Sb. a vydání nového nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se upravují podmínky k ochraně zdraví při práci*. VOX, 2008.
- BREGOLI, L. ...[et al.]. 2009. Toxicity of antimony trioxide nanoparticles on human hematopoietic progenitor cells and comparison to cell lines. *Toxicology*; 262:121-129
- DONALDSON, K.; POLAND, C. A. (2012). Inhaled nanoparticles and lung cancer: what we can learn from conventional particle toxicology. *Swiss Med Wkly*. 2009, vol. 142, s. 13547.
- DUUREN- STUURMAN, V. ...[et al.]. 2011. *Workplace exposure limits*. 2nd ed. Health and Safety Executive, 2011. (EH40). ISBN 9780717664467.
- FU, F.; WANG, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*. 2011, vol. 92, no. 3, s. 407-418.
- HARDISON, D. W. Jr. ...[et al.]. 2004. Lead contamination in shooting range soils from abrasion of lead bullets and subsequent weathering. *Sci Total Environ*. 2004, vol. 328, s. 175-83.
- HEYDER, J. ...[et al.]. 1986. Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005-15 µm. *J Aerosol Sci*. 1986, vol. 17, s. 811-825.
- KROESE, D. E.; FRANSMAN, W. 2012. Stoffenmanager nano version 1.0: a web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects. *The annals of occupational hygiene*. 2012, vol. 56, no. 5, s. 525-541.
- KUMAR, V. ...[et al.]. 2012. Evaluating the toxicity of selected types of nanochemicals. In: *Reviews of environmental contamination and toxicology*. New York: Springer, 2012, s. 39-121.
- LACH, K. ...[et al.]. 2015. Evaluation of exposure to airborne heavy metals at gun shooting ranges. *Annals of Occupational Hygiene*. 2015, vol. 59, no. 3, s. 307-323.
- NIOSH. 2009. *Preventing occupational exposures to lead and noise at indoor firing ranges* [online]. Cincinnati: Department of Health and Human Service, Centres for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, 2009 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: www.cdc.gov/niosh/docs/2009-136/pdfs/2009-136.pdf.
- NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. (eds.). *Handbook on the Toxicology of Metals*. 4th ed. San Diego: Academic Press, 2015.
- PERALTA-VIDEA, J. R. ...[et al.]. 2009. The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: implications for the food chain. *The international journal of biochemistry & cell biology*. 2009, vol. 41, no. 8, s. 1665-1677.
- REMY, H. *Anorganická chemie: I. díl*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1961.
- SCOTT, R. I. 2001. *Lead contamination in soil at outdoor firing ranges* [online] [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.princeton.edu/~rmizzo/firingrange.htm>

SENČÍK, Josef ...[et al.]. 2016. *Certifikovaná metodika pro poskytování osobních ochranných prostředků v prostředí s rizikem výskytu nanočástic*. Praha, Výzkumný ústav bezpečnosti práce, 2016.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; NINAN, N. (eds.). 2015. *Nanotechnology Applications for Tissue Engineering*. William Andrew, 2015. ISBN 9780323328890.

TROUILLER, B. ...[et al.]. 2009. Titanium dioxide nanoparticles induce DNA damage and genetic instability in vivo in mice. *Cancer Res.* 2009, vol. 69, s. 8784–8789.

VOJTEKOVÁ, V.; POPERNÍKOVÁ, Z. 2014. Antimón v roznych zložkách životného prostredia. *Chem. listy.* 2014, č. 108, s. 135-140.

Vzorová citace

NECHVÁTAL, Marek; SENČÍK, Josef. Prevence a ochrana zdraví PŘED potenciálně negativními účinky nanočástic uvolňovaných do ovzduší při střelbě na příkladu antimonu. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online], 2017, roč. 10, č. 2. Dostupný z: <http://www.bozpinfo.cz/josra/prevence-ochrana-zdravi-pred-potencialne-negativnimi-ucinky-nanocastic-uvolnovanych-do-ovzdusi>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Ing. Marek Nechvátal](#)

[Mgr. et Mgr. Josef Senčík](#)