

# Možnosti sledování nanočástic v životním prostředí pomocí nukleární metody INAA

Kubíček, P., Drápala, J.: Possibilities of Monitoring Nanoparticles in the Living Environment Using the INAA Nuclear Method. *Životné prostredie*, 2020, 54, 4, p. 236 – 239.

*This paper briefly summarises the characteristics and relevant properties of nanoparticles and 32 elements which may be contained in the nanoparticles. The Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) is then briefly described, because this method enables determination of elements, including those with extremely low weights. Element characteristics are examined and the minimum determinable weights of 12 elements are presented at a neutron flux density of  $3 \cdot 10^{14} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$  established in a nuclear reactor. The gold and silver nanoparticles have especially high significance. While Au, In and Ir weights can be determined in 1 fg ( $1 \cdot 10^{-15} \text{ g}$ ), order of magnitude ( $\approx 1 \cdot 10^{-15} \text{ g}$ ), As, Co, Ga, La and Na are in 10 fg and Ag, Cd and Hg are determined in 100 fg. Experimental verification of these threshold values can reveal if these values could be even lower for some elements. Finally, the results presented herein can help evaluate the procedures used for monitoring nanoparticles in organisms and in the living environment.*

**Key words:** nanoparticles, Instrumental Neutron Activation Analysis, minimum element weight

Za nanočástice považujeme útvary, u kterých je alespoň jeden rozměr v řádu 1 – 100 miliontin mm. Mohou to být např. prachová zrnka, vlákna, membrány, trubičky apod. Protože na vzdálenosti jednoho nanometru může být cca 4 – 7 atomů, mohou prachové částice obsahovat řádově desítky až miliony atomů. V prostředí průmyslové aglomerace při dýchání proudí v plicích až desítky milionů nanočástic (Barabaszová, 2006).

V posledních desetiletích probíhá intenzivní výzkum a použití nanomateriálů, které mají velice potřebné a mnohdy neočekávané vlastnosti, pomocí kterých je možno řešit dosud nevládnutelné problémy. Existuje již cca 100 různých technologií jejich výroby a možných variant. Dosud bylo při jejich výrobě použito asi 31 prvků, převážně kovů a také atomy uhlíku (fulereny). V současnosti je aplikačně i komerčně nejrozšířenějším typem kovových nanočástic stříbro a zlato, jejichž výroba je relativně jednoduchá. Využívají se zejména jejich elektromagnetické vlastnosti podmiňující katalytické účinky, využitelné v chemii, bioaplikacích, elektronice, optice, spektrometrii jako polarizátory atd. Nanočástice stříbra mají významnou antibakteriální aktivitu (Barabaszová, 2006; Hošek, 2011; Drápala, 2013).

Intenzivní výzkum probíhá i v oblasti „nanostrojů“, které budou mít uplatnění v medicíně. Nanočástice mohou snadno pronikat do buněk v orgánech, bakterií i do virů. Zvýšené množství nanočástic feritu ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) v mozku může způsobit Alzheimerovu chorobu a při lékařských klinických studiích bylo zjištěno, že např. výskyt některých stopových prvků v nehtech u nohou pomocí instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA) lze využít při eliminaci chronických onemocnění, jako jsou rakovina nebo kardiovaskulární onemoc-

nění. Podle práce (He, 2011) byla zjištěna souvislost mezi selenem v nehtech a výskytem rakoviny, u kadmia rakovina prostaty, u zinku rakovina trávicího traktu, u skandia infarkt myokardu, u arsenu tzv. onemocnění černých nohou. U dalších prvků jako Fe, Ca, Cr, Co byla zjištěna slabší korelace mezi množstvím prvků v nehtech a eliminací onemocněním rakovinou. I zde byla použita metoda INAA.

Abychom mohli nanočástice efektivně sledovat, jsou nutné metody, které umožňují zjistit extrémně malé hmotnosti některých prvků.

## Instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA)

Při této metodě se vhodné prvky ozáří v experimentálním jaderném reaktoru a vzniknou radionuklidy, které vyzařují  $\gamma$  záření o různých energiích, které je typické pro každý sledovaný prvek. Záření se detekuje pomocí speciálních detektorů a vyhodnocuje pomocí složité nukleární elektroniky, umožňující přímé měření  $\gamma$  spekter. Všechny prvky nejsou pro tuto metodu vhodné. Ze znalosti parametrů jaderného reaktoru, charakteristiky atomového jádra radionuklidu a počítačových programů lze pak stanovit hmotnost sledovaného prvku. Problematika INAA je dosti složitá a patří do aplikované nukleární fyziky. Nejmenší stanovitelná hmotnost určitého prvku závisí na řadě parametrů, zejména na hustotě toku tepelných neutronů  $j$  v reaktoru, době ozařování  $\tau$ , poločasu rozpadu radionuklidu  $T_{1/2}$ , účinném průřezu atomového jádra prvku  $\sigma$  atd. Čím větší je hustota toku tepelných neutronů v jaderném reaktoru, tím menší hmotnosti prvků lze stanovit. Hodnoty minimálních stanovitelných hmotností prvků v následujícím

textu platí pro velikost hustoty toku neutronů  $j = 3 \cdot 10^{14} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , která charakterizuje experimentální reaktor v Centru výzkumu Řež u Prahy. Maximální doba ozařování vzorku v reaktoru byla volena 1 týden. Stejná maximální doba byla zvolena pro detekci  $\gamma$  záření.

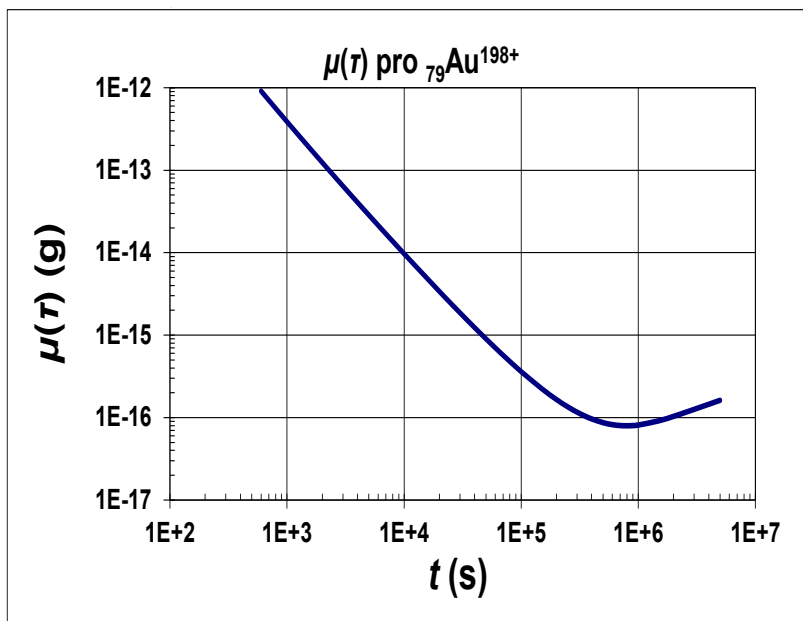
Použití INAA pro stanovení složení polétavého prachu v Ostravě bylo předmětem práce (Kubíček a kol., 2017). Sledování proudění polétavého prachu pomocí značkovačů (markerů) jako jsou např. Mo, La, Ce, Kl,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  je uvedeno v publikaci (Kubíček a kol., 2018) a bylo provedeno jako první v EU v dubnu 2012. Ukázalo se, že v Ostravě je řádově  $10^{-3} \%$  Sb a  $10^{-4} \%$  As v hmotnosti polétavého prachu na filtru, což jsou rakovinotvorné prvky. Poblíže Hostýnských vrchů (tj. cca 80 km vzdušnou čarou od Ostravy) tyto prvky nebyly nalezeny. Tím byly získány v této oblasti první poznatky a zkušenosti s metodou INAA v problematice životního prostředí a tento článek na něj logicky navazuje.

Pomocí markerů lze stanovit zdrojové podíly, tj. poměrné množství prachu, které od znečišťujícího zdroje dostaneme k místu detekce. Stálo by za úvahu posoudit možnosti navržené metody, která by pomocí markerů dokázala stanovit i okamžitou vydatnost velkého zdroje znečišťování ovzduší polétavým prachem. Zde by mohly být zahrnuty i reemise po suché depozici v případě, že se prach usadil na suchém povrchu a následný vítr by způsobil jeho další migraci. V současné době dokončujeme vědeckou monografii (Kubíček, 2020).

### Stanovení minimálních hmotností prvků pomocí INAA

Uvedeme zde část výsledků z rozsáhlejší studie „Sledování nanočástic pomocí nukleární metody INAA“, které byly získány na základě řady výpočtů, jaderně chemických tabulek a rozpadových schémat atomových jader radionuklidů.

Podle (Barabaszová, 2006; Hošek, 2011; Drápala, 2013) mohou nanočástice obsahovat tyto prvky: Al, Ag, As, Au, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, Ir, K, La, Mg, Na, Ni, Pd, Pt, Rb, Sn, Te, Ti, W, Zn, Zr. Stanovení minimální hmotnosti  $\mu(\tau)$  jednotlivých prvků periodické tabulky, které lze stanovit pomocí INAA, se provádí různým postupem výpočtů s ohledem na poločas rozpadu  $T_{1/2}$  vzniklého radionuklidu a případně na dobu  $t$  detekce záření  $\gamma$  a velikost statistické chyby při měření. Pro názornost je na obr. 1 důležitý graf závislosti minimální stanovitelné hmotnosti  $\mu(\tau)$  radionuklidu



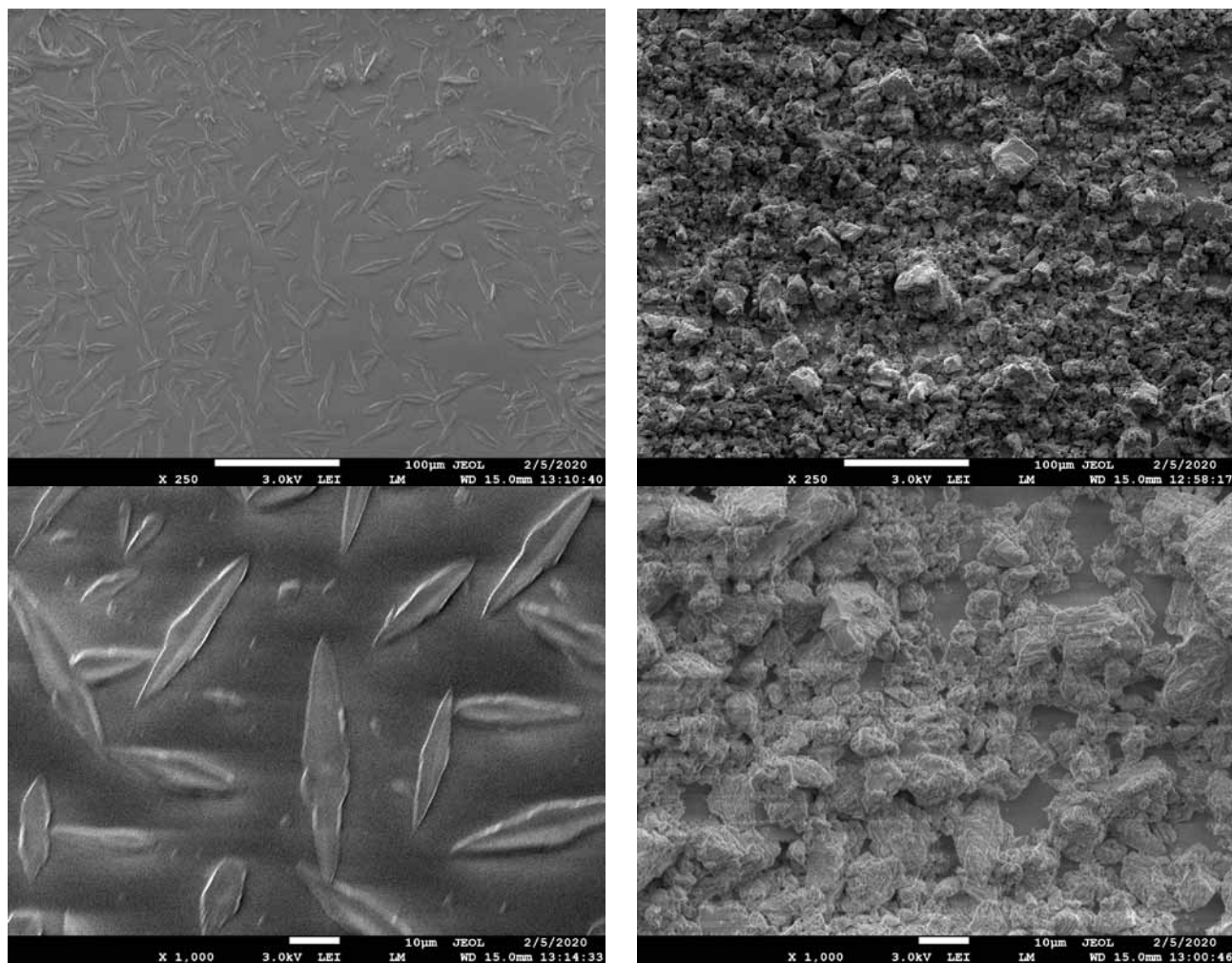
Obr. 1. Graf minimální detekovatelné hmotnosti  $\mu(\tau)$  pro  ${}^{79}\text{Au}^{198}$  v závislosti na době detekce  $t$  záření  $\gamma$  za předpokladu, že platí  $t = \tau$  ( $\tau$  je doba ozařování v jaderném reaktoru). Zdroj: vlastní výsledky

zlata  ${}^{79}\text{Au}^{198}$  v závislosti na  $t = \tau$  v logaritmických souřadnicích. Lokální minimum na tomto grafu vyjadřuje skutečnost, že nemá smysl prodlužovat dobu ozařování  $\tau$  a měření  $t$  nad hodnotu  $t = \tau \approx 20\,000$  sekund (tj. cca 56 hodin). Dále je nutno uvést, že četnost impulzů „pozadí“  $I_p$ , které je způsobeno přirozenou radioaktivitou materiálu a kosmickým zářením při měření energie  $\gamma$  záření příslušného radionuklidu má negativní vliv na hodnoty  $\mu$  a při výpočtech byla většinou uvažována obvyklá hodnota  $I_p \approx 10^{-3}$  imp/s v jednom kanálu čtyřtisíci-kanálového spektrometru.

Bylo zjištěno, že nejmenší hmotnosti lze stanovit u zlata  ${}^{79}\text{Au}^{198}$ , india  ${}^{49}\text{In}^{110}$  a iridia  ${}^{71}\text{Ir}^{194}$  v řádu 1 fg (1 femtogram) =  $1 \cdot 10^{-15}$  g, což je tisícina biliontiny gramu. U As, Co, Ga, La, Na, Pd a W v řádu 10 fg, u Ag, Cd, Hg v řádu  $10^2$  fg. U ostatních prvků jsou minimální stanovitelné hmotnosti řádově větší, např. u železa je to 1 ng =  $10^{-9}$  g. Zde je třeba zdůraznit, že je nutno experimentálně tyto hodnoty ověřit a zjistit, zda je možné u všech těchto prvků hodnoty minimálních hmotností ještě téměř o řád zmenšit. Na obr. 2 je ukázka morfologie vyrobených nanočástic Ag a Au, na obr. 3 distribuce jejich velikostí.

### Aplikace

Je zřejmé, že metodou INAA lze také sledovat časový průběh migrace nanočástic v organismech z tělesných tekutin, jako např. moč a mléko a ze vzorků tkání pro biologii a lékařský výzkum. Týká se to např. analýzy prachu v ovzduší (Kubíček a kol., 2017) a při injektování markerů – značkovačů (Kubíček a kol., 2018), které by obsahovaly Au, In, Ir v nanočásticích. Zde je možné



Obr. 2. Morfologie nanočástic a) stříbra, b) zlata při různém zvětšení (elektronový mikroskop). Zdroj: Roman Gabor

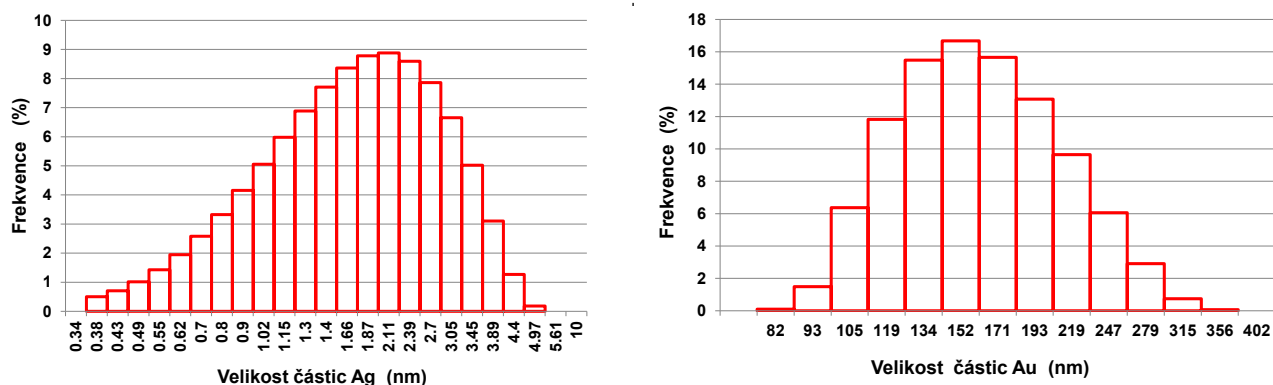
očekávat původní a cenné poznatky. Podle práce (He, 2011) byla zjištěna souvislost mezi zvýrazněným obsahem selenu v nehtech palců u nohou a eliminací rakoviny, v případě kadmia totéž u rakoviny prostaty. Zvýšení obsahu zinku značí odolnost jedince proti rakovině trávicího traktu, u skandia se to týká infarktu myokardu a při zvýšení obsahu arzenu se jedná o odolnost proti tzv. onemocnění „černých nohou“. Zde je nutno uvést, že u dalších prvků jako Fe, Ca, Cr, Co byla zjištěna slabší korelace mezi množstvím prvku v nehtech u palců nohou a nepřítomností rakoviny u sledovaných osob.

Pro čištění vody v čistíčkách obsahuje tato voda mj. i zbytky léků, kterými byla kontaminována. Odstraňování těchto zbytků je dosud málo úspěšné. Používá se aktivní uhlí a ozonizace. Navrhujeme použití rtg. záření, které mimo jiné narušuje chemické vazby molekul v léčicích. Realizace by byla možná např. použitím  $\beta$  radionuklidu, který by byl umístěn v tenkostěnném kovovém válci. Při zpomalování  $\beta$  částic vzniká v kovovém obalu brzdné rtg. záření, které by procházelo vodou. Mohl by být použit radionuklid  $\beta$ -stroncium, ytrium o hmotnostním čísle 90, tj.  $Sr^{90}/Y^{90}$  o větší aktivitě cca  $10^{11}$  Bq (1 be-

querel – 1 rozpad atom. jádra/1 sec). Tento zdroj záření by byl umístěn uprostřed kruhového bazénu na konci čisticího procesu, kdy expozice mohou být dosti dlouhé a voda v bazénu se promíchává. Ověření účinnosti tohoto postupu lze provést pomocí chemických analýz kontaminovaných vod, které provádí Státní výzkumný ústav vodního hospodářství v Praze. Analýzy jsou však dosti nákladné. Lacinější by asi bylo porovnání chování vhodných ryb ve dvou jezírcích s neošetřenou a rtg. zářením ošetřenou vodou, případně vyšetřením některých orgánů těchto ryb, jak dokumentuje katedra rybářství Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích.

Pokud by byly implantovány do léků v nepatrném množství, zdraví naprosto neškodné množství některé z prvků, vodných pro INAA, pak by bylo možné určit pomocí této metody množství léků ve vzorcích, obsahující minimální hmotnosti ng až fg implementovaných prvků, případně použít také nanočástice s těmito prvky.

V literatuře jsme dosud nenalezli realizaci podobných prací a experimentů. Pokud by byla ověřena prahová hodnota detekovatelné hmotnosti v řádu desetitisíciny biliontiny gramu např. u zlata, pak lze ješ-



Obr. 3. Distribuční křivky velikosti nanočástic a) koloidního stříbra, b) koloidního zlata Zdroj: Karla Čech Barabaszová

tě stanovit soubor  $3 \cdot 10^5$  atomů, což představuje např. 3 000 nanočástic, skládající se pouze ze stovky atomů. Velikost těchto nanočástic odpovídá řádově jednotkám nanometrů. Pro názorné srovnání je nutno si uvědomit, že jeden gram atom obsahuje  $6 \cdot 10^{23}$  atomů (Avogadrovo číslo).

Pro aplikaci vhodných markerů, kdy lze stanovit i velmi nízké koncentrace máme k dispozici nanočástice čistých kovů, a to stříbra a zlata. Velikost nanočástic stříbra a zlata je možno upravovat podle použité technologie přípravy, kterou máme v Ostravě k dispozici. Na snímcích (obr. 2) pořízených v elektronovém mikroskopu je dokumentována morfologie a velikost částic vybraných vzorků stříbra a zlata.

Na obr. 3 jsou prezentovány výsledky měření a distribuce částic koloidního stříbra (dobrá rozpustnost a rozptyl částic v roztoku) a zlata, kde však dochází k shlukování částic v použitém roztoku, takže velikost částic odpovídá jejich shlukům (obr. 2). Průměrná velikost koloidního stříbra byla zjištěna 1,8 nm, u koloidního zlata 157 nm.

Je tedy možno implantovat v budoucnu tyto kovy ve formě markerů pro zjišťování jejich záchytu ve filtrech s poléťavým prachem.

\* \* \*

Práce upozorňuje na nukleární metodu – instrumentální neutronovou aktivační analýzu (INAA), pomocí které lze u některých prvků zjistit i jejich extrémně malé hmotnosti. Tato metoda může najít značné uplatnění i v problematice sledování nanočástic v životním prostředí. Vzorky se ozáří tepelnými neutrony v experimentálním jaderném reaktoru a polovodičovými detektory a speciální elektronikou se měří jejich záření  $\gamma$  a energie  $E$  tohoto záření.

V práci bylo uvedeno 31 prvků, které mohou obsahovat nanočástice a na základě výpočtů, jaderně-chemických tabulek a rozpadových schémat radionuklidů byly stanoveny minimální detekovatelné hmotnosti

prvků z tohoto souboru. Jedná se především o Au, In, Ir, u kterých lze detekovat hmotnosti v řádu tisíců biliontin gramů (femtogramů), u As, Co, Ga, La, Na, Pd, W jsou tyto hmotnosti o jeden řád větší. Experimenty by bylo vhodné ověřit, zda u některých výše uvedených prvků by mohla být prahová detekovatelná hmotnost ještě o řád menší.

Pomocí metody INAA by bylo možné také sledovat časový průběh migrace nanočástic v organismech z ovzduší, případně po injekční aplikaci markerů, což má význam pro potřeby biologického a lékařského výzkumu a procesů v životním prostředí.

#### Literatura

- Barabaszová, K.: Nanotechnologie a nanomateriály. Ostrava: VŠB – TU, 2006, 158 s.
- Drápala, J.: Nanomateriály I. Studijní opory. Ostrava: VŠB – TU, 2013, 43 s. [http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory\\_FMMI/637/637-Nanomateriály\\_1.pdf](http://katedry.fmmi.vsb.cz/Opory_FMMI/637/637-Nanomateriály_1.pdf)
- He, K.: Trace Elements in Nails as Biomarkers in Clinical Research. European Journal of Clinical Investigation, 2011, 41, 1, p. 98 – 102.
- Hošek, J.: Úvod do nanotechnologie. Praha: ČVUT, 2011, 170 s.
- Kubíček, P., Vinš, M., Drápala, J., Klupák, J.: Složení poléťavého prachu v průmyslové aglomeraci. Životné prostredie, 2017, 51, 3, s. 149 – 151.
- Kubíček, P., Vinš, M., Klupák, J., Přasličák, R., Drápala, J.: Sledování proudění poléťavého prachu v ovzduší od zdrojů v průmyslové aglomeraci pomocí markerů. Životné prostredie, 2018, 52, 3, s. 175 – 177.
- Kubíček, P.: Matematický model sledování migrace polutantů v ovzduší pomocí konvektivní difuze. Vědecká monografie, 2020, v tisku.

**prof. Ing. Petr Kubíček, DrSc., [prof.kubicek@seznam.cz](mailto:prof.kubicek@seznam.cz)**  
bývalý pracovník Vědeckovýzkumného uhelného ústavu, a. s., Ostrava – Radvanice, Česká republika

**prof. Ing. Jaromír Drápala, CSc., [jaromir.drapala@vsb.cz](mailto:jaromir.drapala@vsb.cz)**  
Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika