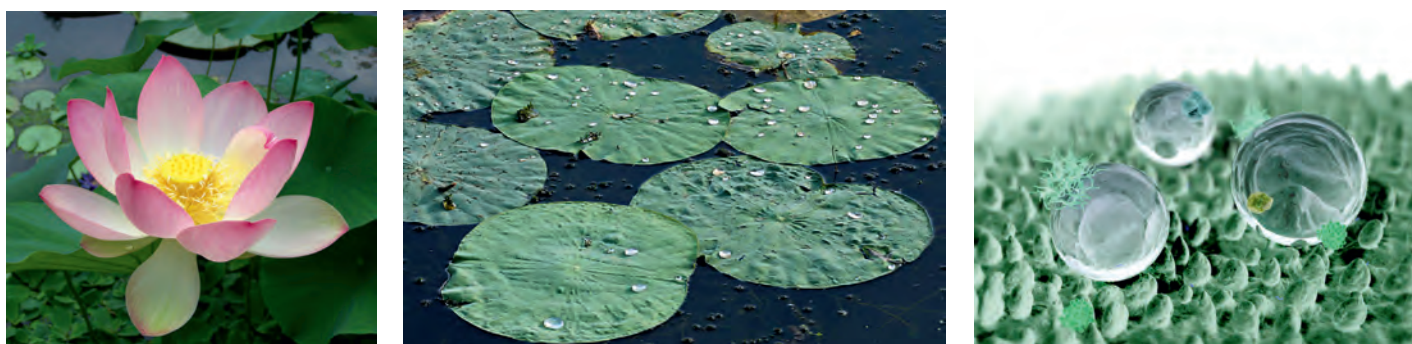


Nanofilm-sprayprodukter og helbredseffekter

Mange nanofilmprodukter leveres i sprayflasker, hvorfor der er risiko for, at brugeren kan indånde aerosoler af produktet under påføring. I et samarbejdsprojekt mellem NFA og KU er der bl.a. for en gulvforsøger påvist voldsomme effekter på lungerne hos mus.



Figur 1. Lotusblomsten, vanddråber på et lotusblad efter et regnvejr og yderst til højre en computergrafik af overfladen. Billederne er hentet fra www.wikipedia.com hvor de er uploadet i henhold til Creative Commons Attribution ShareAlike license. Fotograferne er henholdsvis Teacoolish Voekler (Lotusblomst), J.M. Garg (vanddråber på lotusblad) og William Thielicke (computergrafik).

Af Søren Thor Larsen¹, Asger Nørgaard¹, Steen Seier Poulsen², Maria Hammer¹, Keld Alstrup Jensen¹, Peder Wolkoff¹ og Gunnar Damgård Nielsen¹.

¹Det Nationale Forskningscenter for Arbejdsmiljø (NFA) og ²Københavns Universitet (KU)

I de senere år er en række nanobaserede sprayprodukter til behandling af forskellige overflader blevet markedsført i Danmark. I modsætning til klassiske silikoneoliebaserede produkter kan flere af de nye produkter binde sig kovalent til den overflade, de påføres og derved danne en særdeles slidstærk film.

Der findes i dag skræddersyede produkter til mange af de overflader, man finder i industrien og i private husholdninger. Det gælder f.eks. keramiske klinker, natursten, glas, beton, stål, gulvlak, vinyl, linoleum, tekstiler, bilruder og autolak. Hensigten med at benytte produkterne er at opnå smudsafvisende og i visse tilfælde selvrensende overflader.

Inspireret af Lotusblomsten

De grønne blade på Lotusblomsten (*Lenumbo*) er ultrahydrofobe, hvilket vil sige, at kontaktvinklen med vand overstiger 150°. Disse egenskaber opnås dels ved, at de er belagt med et hydrofobt vokslag, og dels ved en speciel nåleformet overfladetekstur, som bevirker, at vanddråber nærmest svæver oven på bladene (figur 1). Producenter af nanofilmprodukter forsøger at efterligne naturen ved at designe produkter, som giver de imprægnerede overflader hydrofobe og i visse tilfælde tillige lipofobe (fedtafvisende) egenskaber.

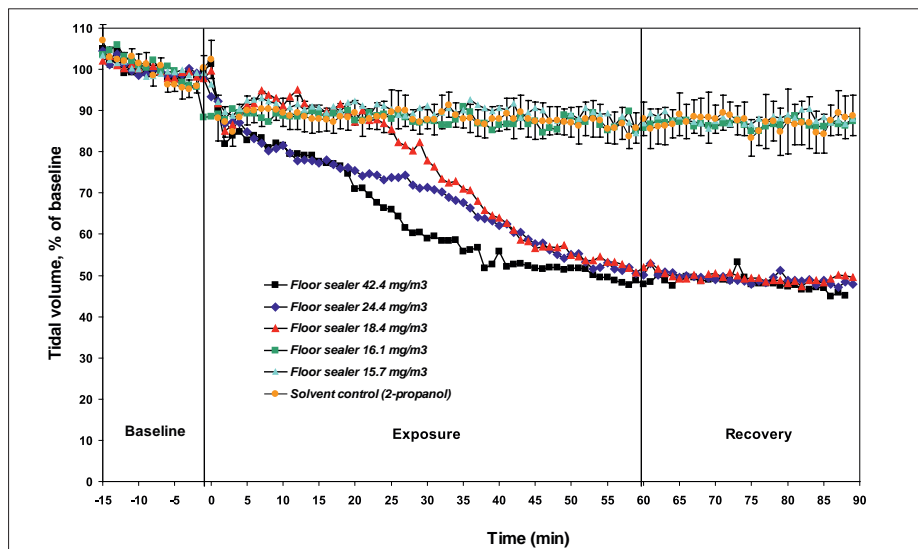
Effekter af at indånde sprayproduktet

Når mus indånder kemiske stoffer, medfører det karakteristiske ændringer i vejtrækningsmønstret, afhængig af hvor i luftvejene stofferne virker. Derfor kan man ud fra respirationsmønstret skelne næseirriteranter som f.eks. formaldehyd, ammoniak og eddikesyre fra lungeirriteranter som f.eks. ozon og nitrogendioxid. Virkningsstedet er for gassers vedkommende relateret til vandopløseligheden. Dvs. at vandopløselige stoffer vil opløses i næseslimhinden og udøve effekten her, mens stoffer med lav vandopløselighed kan passere næsehulen og blive transporteret længere ned i luftvejene. For partikler gælder typisk, at store partikler fanges i næsen, mens mindre partikler kan følge luftstrømmen længere ned i luftvejene, inden de aflejres.

Vi har testet to produkter på mus; et produkt til fliser og glas og et produkt til ikke-sugende gulvmaterialer (som f.eks. linoleum eller vinyl). Under eksponeringen blev musenes åndedræt fulgt for at klarlægge, hvordan produkterne potentielt kan påvirke lungefunktionen.

Sammenklappede lunger

Forsøgene viste, at udsættelse i kort tid for produktet til behandling af glas/fliser ikke havde nogen nævneværdig effekt på lungerne. Derimod bevirkede udsættelse for produktet til behandling af ikke-sugende gulvmaterialer, at lungekapaciteten blev halveret efter ca. 30 minutters udsættelse for stoffet. Virkningen på lungerne varede i mindst 24 timer efter eksponeringen, og ved højere koncentrationer førte udsættelsen til dødelig lungekader. Mikroskopi af lungevævet viste, at dele af lungerne var kollapsede, hvilket forklarer den nedsatte lungekapacitet. Der var desuden tydelige tegn på blødninger, som resultat



Figur 2. Effekt af udsættelse for gulvforsegler på respirationsvolumenet (tidal volume). I både baseline- og recovery-perioderne udsættes musene for ren luft. Dette for at identificere den enkelte mus' basalniveau henholdsvis genvinding af respirationsvolumenet efter endt eksponering. Værdierne for solventeksponerede mus er vist som middelværdien for de 10 mus i gruppen sammen med deres 95% konfidensinterval. Bemærk det markante skift i respons, når koncentrationen af sprayprodukt øges fra 16,1 til 18,4 mg/m³.

af vævsødelæggelser. Endelig kunne vi konstatere, at en del af væggene mellem alveolerne var ødelagt. Alveolerne var blevet større, men færre, hvilket giver en mindre samlet overflade, hvorfra O₂/CO₂-gasudvekslingen kan foregå.

En anden interessant observation i forbindelse med gulvforsegleren, var den ekstremt stejle koncentrationseffektkurve; mens der ikke var nogen effekt efter udsættelse for 16,1 mg produkt pr. m³ luft, så vi en markant sammenklapning af lungerne efter udsættelse for 18,4 mg/m³ (figur 2).

Kemien i sprayprodukterne og deres toksikologi

Ifølge deklARATIONERNE på flaskerne indeholder produkter til glas/flise alkylsilan opløst i ethanol, mens gulvforsegleren indeholder fluorsilan opløst i 2-propanol. Flaskerne er færemærket "meget brandfarlig" og "lokallirriterende" pga. de høje koncentrationer af alkohol.

Vha. massespektrometri bestemte vi, at aktivstofferne var hydrolysater og kondensater af hexadecyltrimethoxysilan og 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriisopropoxysilan (figur 3) for hhv. glas/flise-produktet og gulvforsegleren. Når produkterne påføres en overflade, vil silanerne/siloxanerne indgå i kondensationsreaktioner med hinanden, hvorved der dannes et polysiloxan-netværk, som udgør den funktionelle film. Benævnelsen nanofilm kommer af, at filmen er ca. 20 nm tyk. Mens produktet baseret på fluorsilan havde en markant effekt på lungekapaciteten, fandt vi ikke nævneværdig effekt af alkylsilanproduktet. Fluorering af alkylkæderne ser derfor ud til at være en

determinant for toksiciteten. Også antallet af frie hydroxygrupper i fluorsilanforbindelserne har afgørende betydning for toksiciteten. Vi kunne ved kontrolleret hydrolyse af 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriisopropoxysilan konstatere, at toksiciteten steg i takt med antallet af frie (reaktive) hydroxygrupper. Det peger på, at stoffets kemiske reaktivitet har afgørende betydning for toksiciteten. Hvad der er de præcise targets for de kemisk reaktive fluorsilaner, håber vi at kunne udrede i løbet af projektet.

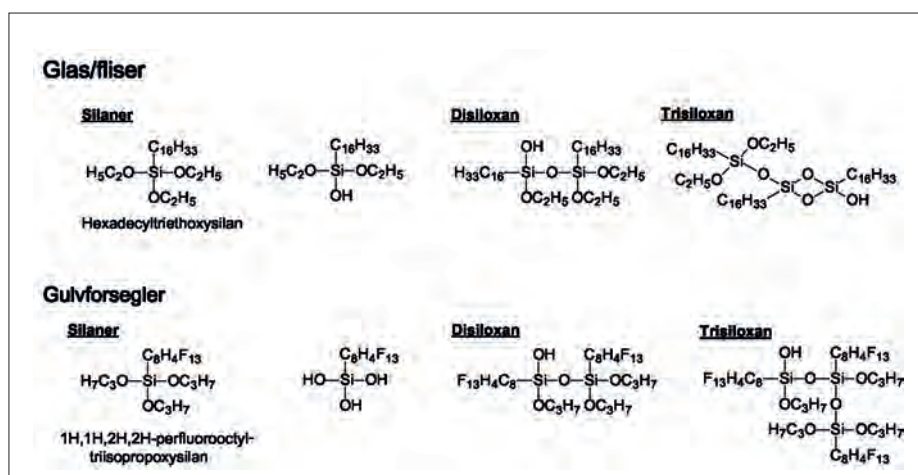
Projektets praktiske betydning

På baggrund af de voldsomme effekter som gulvforsegleren viste sig at have, valgte Miljøstyrelsen den 16. april 2010 at forbyde det videre salg af produktet fra forretninger og internetbutikker. Pga. den mangelfulde deklARATION af de forskellige produkter er det dog sandsynligt, at andre importører af nanofilmprodukter stadig sælger produkter, der indeholder de samme aktive stoffer som den nu forbudte gulvforsegler. Miljøstyrelsen har derfor udbedt sig yderligere information om indholdsstofferne i en række andre produkter af samme type som den undersøgte gulvforsegler.

Forfatterne skylder en stor tak til Arbejdsmiljøforskningsfonden, som finansierer en del af projektet.

E-mail-adresse

Søren Thor Larsen: stl@arbejdsmiljoforskning.dk



Figur 3. Hexadecyltrimethoxysilan og 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriisopropoxysilan samt eksempler på deres hydrolysater og kondensater.