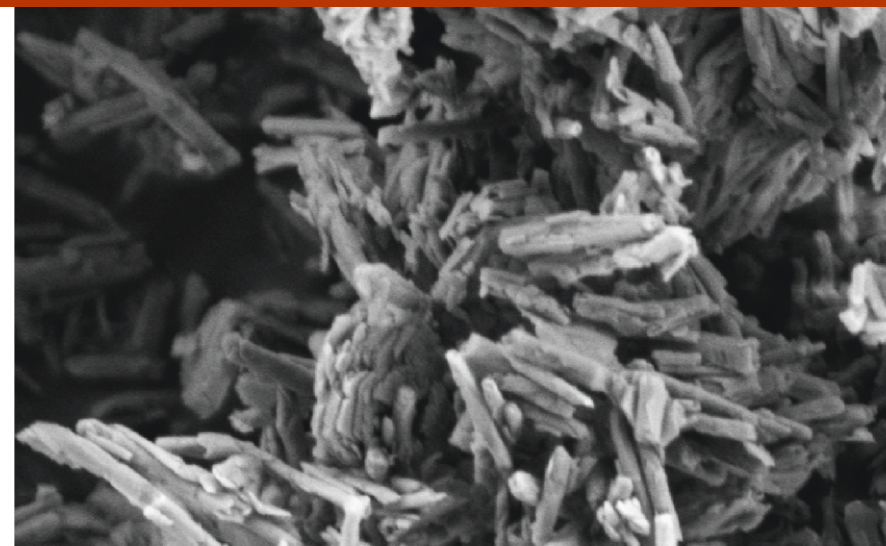


Lidia Zapór

Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych

Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego



ISBN 978-83-7373-143-1

CIOP  PIB

Lidia Zapór

Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych

Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego

CIOP  **PIB**

Warszawa 2013

Opracowano i wydano w ramach II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2011-2013) finansowanego w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

dr Lidia Zapór

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2013

ISBN 978-83-7373-143-1

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (22) 623 36 98, fax (22) 623 36 93, 623 36 95, www.ciop.pl

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych	7
2.1. Ogólna charakterystyka najważniejszych nanomateriałów stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych	7
2.2. Wpływ nanomateriałów na organizm	11
3. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanomateriały	16
3.1. Ocena ryzyka zawodowego	16
3.2. Zapobieganie zagrożeniom związanym z narażeniem na nanomateriały	32
4. Piśmiennictwo	38

1. Wprowadzenie

Nanotechnologie obejmują zestaw technik i sposobów wytwarzania struktur o rozmiarach nanometrycznych, tj. od 1 do 100 nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Struktury te są określane jako nanoobiekty, nanocząstki lub nanomateriały. Nanoobiekty, zgodnie z definicją podaną w normie ISO TS/27687:2008, są to „oddzielne części materiału o jednym, dwóch lub trzech wymiarach zewnętrznych w nanoskali”, czyli posiadające co najmniej jeden wymiar rzędu 100 nm lub mniej. Pod względem morfologicznym należą tu: nanowiry (np. silikon), nanocząstki (np. nanocząstki metali), nanorurki (np. nanorurki węglowe, fulereny), nanopłytki (nanopłytki tlenku cynku), nanowłókna (poliester). Nanoobiekty mogą występować w postaci proszków, zawiesin, roztworów, żeli (koloidów). Mogą tworzyć agregaty i aglomeraty, których rozmiar jest większy niż 100 nm, mogą też stanowić część składową nanomateriałów. Nanomateriały są definiowane jako „mające strukturę wewnętrzną lub powierzchniową w nanoskali” (np. cechujące się porami o wymiarach nano) i wykazujące specyficzne właściwości, odmienne niż te same materiały w skali mikro. Do nanomateriałów należą nanonapełniacze, nanokompozyty, nanopowłoki.

W 2011 r. Komisja Europejska zaprezentowała szersze pojęcie nanomateriału, obejmujące nie tylko nanomateriały celowo wytwarzane w procesach technologicznych, lecz również uwalniane przypadkowo w procesach produkcyjnych. Zgodnie z tą definicją nanomateriałem jest „naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 – 100 nm”. „Cząstka” oznacza drobinę materii o określonych granicach fizycznych; „aglomerat” – zbiór słabo powiązanych cząstek

lub agregatów, w których ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników; „agregat” – zbiór silnie powiązanych lub stopionych cząstek [1].

Nanotechnologie są jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin techniki światowej w ciągu ostatnich 10 lat. Według danych z 2011 r. łączną roczną ilość nanomateriałów na globalnym rynku oszacowano na około 11 mln ton, z czego największy udział pod względem wielkości obrotu miała sadza techniczna (85%) i bezpostaciowa krzemionka (12%) [2].

Jednym z głównych obszarów zastosowań nanotechnologii jest przemysł tworzyw sztucznych. Nanomateriały mają w nim zastosowanie przede wszystkim jako dodatki (nanonapełniacze) do kompozytów polimerowych. Największe zastosowanie w produkcji nanokompozytów polimerowych mają:

- ➔ nanonapełniacze włókniste o co najmniej jednym wymiarze (1D) w skali nano, jak: nanorurki węglowe, haloizyt;
- ➔ nanonapełniacze warstwowe o co najmniej dwóch wymiarach (2D) w skali nano; należą do nich przede wszystkim naturalne materiały ilaste (nanoglinki), jak: warstwowe glinokrzemiany, głównie modyfikowany związkami organicznymi montmorylonit (MMT), bentonit, kaolin;
- ➔ nanonapełniacze proszkowe (nanocząstki) o trzech wymiarach (3D) w skali nano, jak: bezpostaciowa krzemionka, sadza techniczna (ang. *carbon black*), metale i tlenki metali, fulereny, talk, kreda.

Zgodnie z definicją zaproponowaną przez Unię Europejską nanomateriały można podzielić na: projektowane i celowo wytwarzane w procesach technologicznych (ang. *engineered/manufactured nanomaterials* – MNMs) oraz powstające przypadkowo w wyniku procesów produkcyjnych głównie związanych z powstawaniem pyłów i aerozoli, takich jak obróbka termiczna i mechaniczna (ang. *process-generated nanoparticles* – PGNPs).

Pracownicy zawodowo zatrudnieni przy produkcji lub przetwarzaniu nanomateriałów są szczególnie narażeni na ich działanie, ze względu na kontakt z dużymi dawkami (stężeniami) oraz długi czas ekspozycji (kilka godzin dziennie przez nawet kilka lat). Dlatego też fundamentalne znaczenie w zapewnieniu bezpiecznych warunków pracy ma ocena ryzyka zawodowego i ograniczanie narażenia na nanomateriały.

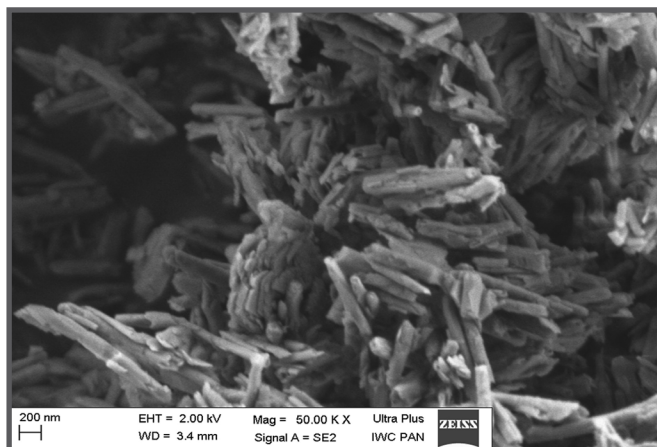
2. Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych

2.1. Ogólna charakterystyka najważniejszych nanomateriałów stosowanych w przemyśle tworzyw sztucznych

Nanorurki węglowe – wpływają na poprawę właściwości mechanicznych i elektrycznych oraz trwałości materiału. Są to cząstki włókniste lub tubularne o średnicy kilku nanometrów i długości kilku-, kilkunastu mikrometrów. Ze względu na budowę można je podzielić na: jednościenne (ang. *single walled carbon nanotubes* – SWCNT) oraz wielościenne (ang. *multi walled carbon nanotubes* – MWCNT). Toksyczność nanorurek zależy od: stosunku ich długości do średnicy, poziomu aglomeracji, właściwości powierzchniowych oraz zanieczyszczeń katalizatorem metalowym. Badania na zwierzętach wykazały, że nanorurki węglowe, wchłonięte drogą inhalacyjną, mogą się odkładać w drogach oddechowych i powodować reakcje zapalne oraz zwłóknienia tkanki płucnej. Według wielu doniesień toksykologicznych nanorurki węglowe wykazują działanie podobne do azbestu,

co oznacza, że mogą nieodwracalnie uszkadzać płuca i doprowadzić do zmian nowotworowych. Na poziomie komórkowym powodują stres oksydacyjny, reakcje zapalne, uszkodzenia błon komórkowych oraz nieodwracalne zaburzenia proliferacji komórkowej. Mechanizm działania nanorurek węglowych nie jest w wystarczającym stopniu poznany. Wielu badaczy uważa, że za toksyczność nanorurek węglowych odpowiedzialne są pozostałości metali używanych przy ich syntezie, a nie sam utworzony z atomów węgla nanomateriał [2, 3]. Jednak ostatnie badania opublikowane w 2013 r. przez Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH, USA) potwierdzają szkodliwe działanie nanorurek i nanowłókien węglowych niezależnie od ich typu (SWCNT, MWCNT) oraz stopnia zanieczyszczenia [4].

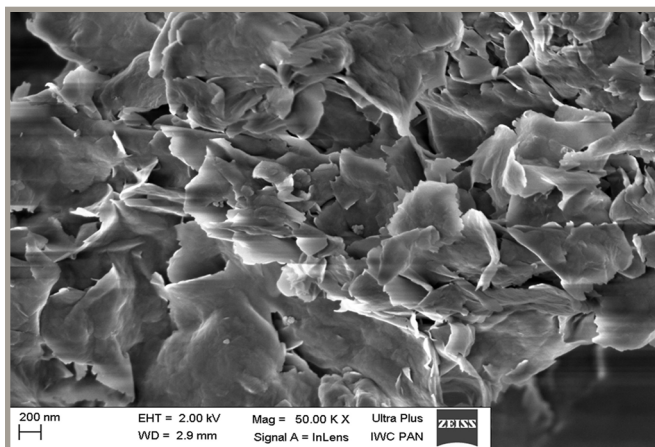
Haloizyt jest naturalnym glinokrzemianem o budowie przypominającej nanorurki węglowe (rys. 1). Jest stosowany w technologii tworzyw sztucznych, w medycynie (m.in. jako nośnik leków przeciwnowotworowych), w przemyśle kosmetycznym (jako składnik kosmetyków i środków pielęgnacyjnych), a także jako biokatalizator. Cylindryczne rurki mają średnicę ok. 40 – 50 nm, długość 0,5 – 2 μm .



Rys. 1. Obraz mikroskopowy (SEM) haloizytu (HN) przy powiększeniu 500 000x

Warstwowe krzemiany (nanoglinki) są dodawane do tworzyw w celu polepszenia ich cech fizykomechanicznych (np. odporności na ścieranie, wytrzymałości mechanicznej, elastyczności, odporności termicznej, mniejszej palności). Największe zastosowanie ma modyfikowany związkami organicznymi montmorylonit (MMT) będący podstawowym składnikiem bentonitu. Ponieważ MMT dobrze pochłania wilgoć i zapachy, więc nadaje kompozytom korzystne właściwości barierowe. Podstawową zaletą MMT jest jego biodegradowalność oraz to, że do uzyskania pożądanego efektu wystarczy niewielka jego zawartość w kompozycie – zwykle 3 – 5% lub nawet mniej (dla porównania, klasyczne kompozyty zawierają 20 – 50% napełniaczy tradycyjnych). W piśmiennictwie toksykologicznym mało jest udokumentowanych danych dotyczących toksyczności glinokrzemianów. Badania modyfikowanych pochodnych MMT prowadzone w CIOP-PIB wykazały, że ich toksyczność jest związana z rodzajem (toksycznością) substancji modyfikujących ich powierzchnię.

Rys. 2. Obraz mikroskopowy (SEM) montmorylonitu modyfikowanego 25-30% oktadecyloaminą (I.30 E) przy powiększeniu 500 000x



Metale, tlenki metali podwyższają przewodność elektryczną i ciepłą materiałów oraz działają jako katalizatory. Badania eksperymentalne prowadzone na zwierzętach narażanych drogą inhalacyjną

na nanocząstki metali (manganu, molibdenu, srebra, żelaza, cynku, miedzi, złota, glinu, ditlenku tytanu) wykazały, że mogą one gromadzić się w drogach oddechowych, a także w mózgu, wątrobie, śledzionie, nerkach, gruczołach limfatycznych, komórkach układu rozrodczego [2]. Niektóre z metali (np. nikiel) w postaci macierzystej (tj. o większym wymiarze cząstek) wykazują działanie rakotwórcze. Również ditlenek tytanu w nanoskali został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) jako przypuszczalny kancerogen (grupa 2B wg IARC), chociaż większe cząstki ditlenku tytanu nie wykazują takiego działania [5].

Krzemionka (syntetyczna krzemionka bezpostaciowa) jest dodawana do kompozytów w celu polepszenia ich właściwości mechanicznych i odporności termicznej. Według dokumentacji rejestracyjnej REACH¹, nie została sklasyfikowana jako niebezpieczna. Syntetyczna krzemionka bezpostaciowa (cząstki o wielkości 1 – 100 nm) jest dobrze rozpuszczalna w wodzie i musi być odróżniana od respirabilnej krzemionki krystalicznej (cząstki przeważnie powyżej 100 nm), która powoduje poważne przewlekłe choroby płuc, w tym krzemicę pyłową. Jednak, w zależności od stosowanej metody produkcji, amorficzna krzemionka może być zanieczyszczona krzemionką krystaliczną, co w zależności od stopnia krystaliczności może mieć wpływ na toksyczność całej próbki [2].

Sadza techniczna (ang. *carbon black*) składa się w 80 – 95% z cząstek elementarnego węgla. Do tworzyw sztucznych jest dodawana jako wypełniacz o właściwościach izolujących i przewodzących, wzmacniających oraz zapewniających ochronę przed promieniowaniem UV. Wyniki oceny toksycznego działania sadzy technicznej są niespójne. Według Komitetu Naukowego ds. Nowo Poznanych

¹REACH – Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowania ograniczeń w zakresie chemikaliów.

Zagrożeń Zdrowia (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks – SCENIHR), działającego przy Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (European Agency for Safety and Health at Work – EU-OSHA), sadza techniczna wykazuje małą toksyczność [2], natomiast IARC [5] na podstawie wyników doświadczalnych klasyfikuje sadzę techniczną jako przypuszczalnie rakotwórczą dla ludzi. Sadza techniczna została zarejestrowana w Europejskiej Agencji ds. Chemikaliów zgodnie z rozporządzeniem REACH. W jednym z trzech dokumentów rejestracyjnych sklasyfikowano ją jako rakotwórczą w narażeniu inhalacyjnym (kategoria 2 rakotwórczości), natomiast w pozostałych dwóch dokumentach nie spełniała kryteriów substancji stwarzającej zagrożenie dla zdrowia.

Fulereny są to nanocząstki oparte na węglu, o strukturze podobnej do grafitu. Najbardziej znanym fulerem jest C60 (ang. *buckyball*). Fulereny są stabilne chemicznie i nierozpuszczalne w wodzie. Dodawane są do polimerów w celu zwiększenia ich wytrzymałości (np. do wytwarzania rakiet tenisowych, piłek golfowych). Badania wskazują na możliwe szkodliwe działanie na zdrowie przy narażeniu drogą oddechową (działanie cytotoksyczne, reakcje zapalne, uszkodzenia tkanki). Istnieją też ograniczone dane wskazujące na toksyczność fulerenów dla środowiska wodnego. Nie ma jednak pewności, czy wyniki te nie są zależne od obecności rozpuszczalników użytych do syntezy [2].

2.2. Wpływ nanomateriałów na organizm

Nanomateriały mogą działać szkodliwie na organizm w bardzo szerokim zakresie, w zależności od ich natury chemicznej i właściwości fizycznych, takich jak: wielkość i kształt cząstek, pole powierzchni, stan agregacji i aglomeracji, rozpuszczalność, ładunek powierzchniowy, wszelkie modyfikacje powierzchni, struktura krystaliczna itp.

Wielkość rzędu 10^{-9} m powoduje, że nanocząstki (nanomateriały) mają wiele właściwości (fizycznych, chemicznych, mechanicznych, optycznych, elektrycznych, magnetycznych itp.) odmiennych od właściwości ich odpowiedników o większym wymiarze cząstek. Nanocząstki charakteryzują się względnie małą masą, wysoką reaktywnością chemiczną, dużą zdolnością utleniania i innym ładunkiem powierzchniowym, inaczej też rozpuszczają się w cieczach i mają rozbudowaną powierzchnię właściwą². Wiele z tych właściwości może wpływać na zachowanie się nanocząstek w żywych organizmach. Przede wszystkim, małe rozmiary (rys. 3) umożliwiają swobodne pokonywanie błon komórkowych, co powoduje, że nanocząstki mogą wchodzić w interakcje ze składnikami komórek, zaburzać ich funkcje, a w konsekwencji doprowadzać do trudnych do oszacowania zmian w organizmie. Zaburzenia te mają charakter



Rys. 3. Porównanie wielkości nanocząstek

² *powierzchnia właściwa* – wielkość powierzchni zewnętrznej substancji stałej przypadającej na masę tej substancji (m^2/g).

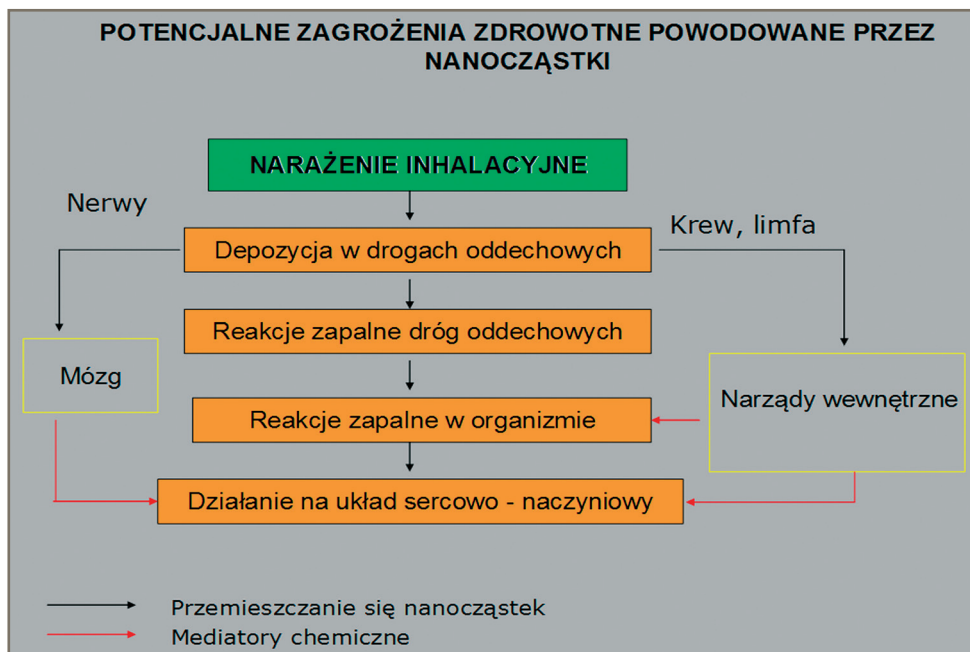
reakcji zapalnych i stresu oksydacyjnego. Reakcje te są podstawą wielu chorób, w tym chorób nowotworowych. Istotne znaczenie dla toksyczności nanocząstek ma fakt, że w organizmie człowieka praktycznie nie ma barier ograniczających przemieszczanie się cząstek o rozmiarze poniżej 10 nm. Nanocząstki mogą zatem swobodnie migrować z krwioobiegiem do różnych narządów, ulegać w nich depozycji i wywoływać szkodliwe skutki zdrowotne. Wyniki większości badań in vivo wskazują, że nanocząstki powodują szkodliwe efekty zdrowotne w dawkach mniejszych niż ich odpowiedniki o większym rozmiarze cząstek [2, 6-8].

Narażenie pracowników na nanomateriały może nastąpić:

- ➔ drogą oddechową;
- ➔ przez skórę;
- ➔ drogą pokarmową.

Podstawową drogą narażenia na nanomateriały/nanocząstki w środowisku pracy jest układ oddechowy. Nanocząstki mogą długo utrzymywać się w powietrzu, gdyż ze względu na swoje rozmiary ulegają szybkiej dyfuzji i jednocześnie powolnej sedymentacji. Układ siateczkowo-śródbłonkowy (fagocytarny) płuc jest naturalnie przystosowany do eliminacji zanieczyszczeń środowiskowych, które wnikają do dróg oddechowych. Jednak badania na zwierzętach wykazały, że efektywność tego procesu w przypadku nanocząstek jest zdecydowanie słabsza w porównaniu z efektywnością eliminacji cząstek większych. Na przykład, u szczurów narażanych inhalacyjnie na ditlenek tytanu o wymiarach 20 nm, okres półtrwania retencji nanocząstek w pęcherzykach płucnych wynosił aż 541 dni. Długi czas depozycji nanocząstek w płucach sprzyja ich penetracji do komórek nabłonka dróg oddechowych, krwioobiegu oraz układu limfatycznego. Rozprowadzane z krwią po organizmie mogą gromadzić się w narządach wewnętrznych, powodując zmiany w ich morfologii i funkcjonowaniu. Poza tym nanocząstki zalegające w płucach powodują powstawanie miejscowych reakcji zapalnych i w konsekwencji prowadzą do uszko-

dzenia tkanki płucnej. Przy narażeniu inhalacyjnym istnieje ponadto poważne ryzyko migracji nanocząstek drogą neuronalną, przez nerw węchowy, którego zakończenia są zlokalizowane w nosie, do układu nerwowego i mózgu.



Rys. 4. Szkodliwe działanie nanocząstek po narażeniu inhalacyjnym (opracowano na podstawie INRS, 2009) [9]

Dane dotyczące narażenia dermalnego na nanocząstki/nanomateriały są kontrowersyjne. Uważa się, że warstwa zrogowaciała naskórka stanowi skuteczną barierę przed przenikaniem nanocząstek. Wykazano jednak swobodną ich migrację pomiędzy głębszymi warstwami skóry, dlatego też w przypadku zaburzeń prawidłowego stanu naskórka istnieje ryzyko penetracji nanocząstek do skóry właściwej. Ze skóry właściwej mogą być rozprowadzane po organizmie wraz z krwią, limfą lub drogą neuronalną do narządów wewnętrznych (głównie wątroby, gruczołów limfatycznych, nerek). W warunkach na-

rażenia zawodowego absorpcja przez skórę może być ważną drogą narażenia u pracowników mających kontakt z roztworami koloidowymi nanocząstek. Absorpcję przez skórę mogą ułatwiać szczególne warunki pracy, jak np. wilgotność i ciśnienie.

Narażenie pokarmowe na nanomateriały/nanocząstki w warunkach narażenia zawodowego może nastąpić w przypadku bezpośredniego przeniesienia drogą ręka-usta bądź połknięcia ziaren aerozoli odkrztuszanych podczas oczyszczania się dróg oddechowych. Szybkość absorpcji nanocząstek w przewodzie pokarmowym zależy od wielkości tych cząstek oraz od ich ładunku elektrycznego. Cząstki o średnicy 14 nm przechodzą przez warstwę śluzu pokrywającą nabłonek jelit w ciągu 2 min, cząstki o średnicy 415 nm – w ciągu 30 min, a cząstki o średnicy 1000 nm nie pokonują bariery śluzowej.

Najczęściej dokumentowane w badaniach na zwierzętach skutki narażenia na nanocząstki/nanomateriały to:

- ➔ stany zapalne dróg oddechowych prowadzące do alergii, astmy;
- ➔ zmiany zwłóknieniowe tkanki mięszkowej płuc;
- ➔ zmiany w układzie sercowo-naczyniowym (zaburzenia rytmu serca, zmiany w układzie krzepnięcia krwi). Zmiany w układzie sercowo-naczyniowym mogą być następstwem interakcji nanocząstek z krwinkami (czerwonymi i białymi), płytkami krwi lub komórkami wyściełającymi ściany naczyń krwionośnych. Zaburzenia mogą mieć charakter reakcji zapalnych, a nawet schorzeń o podłożu autoagresywnym;
- ➔ zmiany neurologiczne, w tym zmiany patologiczne w mózgu;
- ➔ kumulacja w narządach wewnętrznych (wątrobie, nerkach, śledzionie);
- ➔ zmiany genotoksyczne, których skutkiem mogą być choroby nowotworowe [2, 6-8].

3. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanomateriały

3.1. Ocena ryzyka zawodowego

Nanomateriały podlegają wszystkim przepisom prawnym dotyczącym substancji i mieszanin chemicznych, w tym również przepisom w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy.

Jednym z podstawowych obowiązków pracodawcy w dziedzinie zapewnienia bezpiecznych warunków pracy, jest przeprowadzenie oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem w środowisku pracy czynników chemicznych.

Celem oceny ryzyka jest zidentyfikowanie wszystkich zagrożeń dla zdrowia i bezpieczeństwa pracowników, opracowanie i wdrożenie działań zapobiegawczych oraz poinformowanie pracownika o wynikach oceny. Analiza ryzyka musi być przeprowadzona przed przystąpieniem pracownika do pracy.

Obecnie nie ma wystarczającej wiedzy potrzebnej do przeprowadzenia ilościowej oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanomateriały. Ze względu na brak obowiązujących prawnie wartości normatywnych oraz trudności towarzyszące metodom pomiarowym, zaleca się stosowanie uproszczonych, jakościowych metod oceny ryzyka [10-13].

W przypadku nanomateriałów należy zwrócić uwagę na następujące aspekty [2]:

- ➔ ocena ryzyka zawodowego na nanomateriały powinna być przeprowadzana oddzielnie dla każdego nanomateriału – i to nie tylko dla każdego rodzaju nanomateriału, lecz także

dla każdej formy danego nanomateriału (ang. *case-by-case*), gdyż właściwości fizyczne mają zasadniczy wpływ na właściwości toksyczne

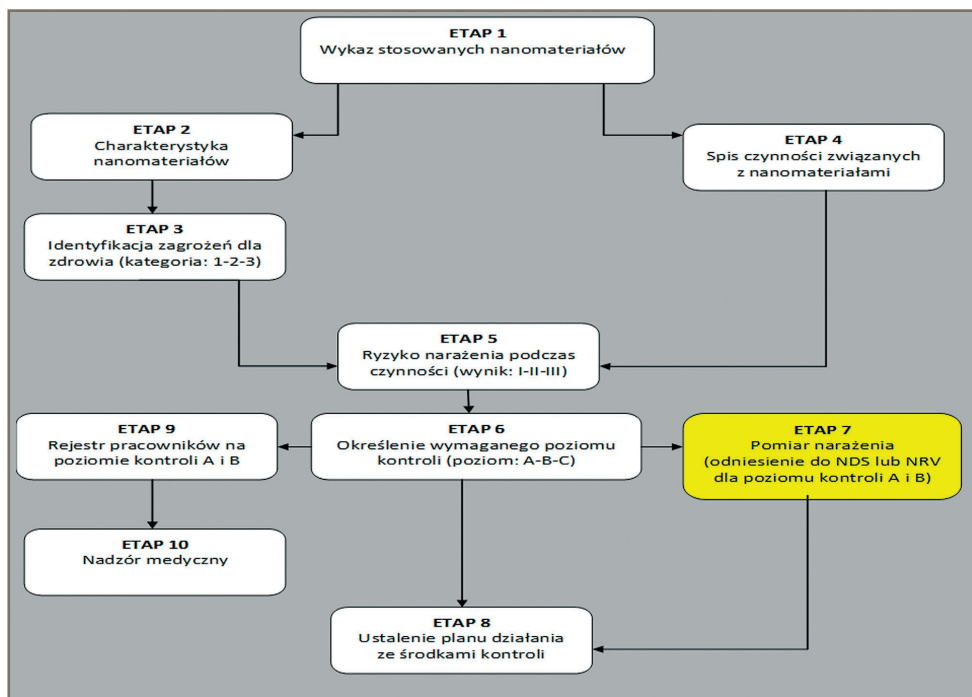
- ➔ potencjalne zagrożenia muszą być oszacowane na każdym etapie procesu produkcyjnego
- ➔ dla nanomateriałów celowo wytwarzanych ocena ryzyka, jakie ze sobą niosą, powinna obejmować cały „cykl życia” nanomateriału (ang. *life cycle assessment*), począwszy od momentu wytworzenia, poprzez badania i rozwój, produkcję, dystrybucję, użycie, aż do usunięcia lub recyklingu.

Dalej przedstawiono zaproponowany przez Europejską Agencję Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (EU OSHA) sposób oceny ryzyka i zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanomateriały projektowane (MNMs) oparty na międzynarodowej strategii zarządzania ryzykiem na jego różnych poziomach (ang. *control banding* – zarządzanie pasmami ryzyka) [11]. Strategia ta umożliwiła dobór środków ochronnych dla różnych kategorii zagrożeń i różnych poziomów narażenia i jest zalecana przez NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) dla małych i średnich przedsiębiorstw, gdy nie ma ustalonych wartości dopuszczalnych stężeń substancji w powietrzu środowiska pracy.

Ocena ryzyka i zarządzanie ryzykiem związanym z narażeniem na nanomateriały powinno być realizowane w kilku etapach (tzw. 10 kroków do zapewnienia bezpiecznej pracy z nanomateriałami):

1. Sporządzenie wykazu nanomateriałów.
2. Scharakteryzowanie nanomateriałów pod kątem właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych.
3. Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia i zaszeregowanie nanomateriału do kategorii zagrożenia.
4. Sporządzenie wykazu czynności, w których może dojść do narażenia na nanomateriał.

5. Oszacowanie prawdopodobieństwa narażenia podczas wykonywanych czynności.
6. Określenie poziomu kontroli (środków ochronnych).
7. Przeprowadzenie pomiarów w środowisku pracy (pomiar narażenia).
8. Wybór i wdrożenie środków kontroli narażenia. Opracowanie działań zapobiegawczych dla opisanych zagrożeń.
9. Dokumentacja narażenia. Rejestr pracowników.
10. Prowadzenie nadzoru medycznego (o ile jest to możliwe).



Rys. 5. Ocena ryzyka i zarządzanie ryzykiem związanym z narażeniem na nanomateriały (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

Etap 1

Sporządzenie wykazu stosowanych nanomateriałów

Należy sporządzić wykaz **wszystkich** nanomateriałów występujących na stanowisku pracy, zarówno tych w stanie wolnym, jak i tych związanych w matrycy.

Etap 2

Charakterystyka stosowanych nanomateriałów

Na podstawie wszelkich dostępnych informacji (karty charakterystyk, specyfikacje techniczne, wyniki badań) należy opisać właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne każdego nanomateriału.

Przykład podstawowych informacji zawiera tabela 1.

Tabela 1. Charakterystyka nanomateriałów (NM) stosowanych lub produkowanych (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

	Nazwa nanomateriału (NM)		
	NM 1	NM 2	itd. ...
Nazwa nanomateriału/nanoproduktu			
Nazwa chemiczna nanomateriału			
Numer rejestracyjny CAS			
Wielkość cząstek lub rozkład wielkości NM (nm)			
Rozkład NM w produkcie (% objętościowy i/lub % liczbowy)			
Czy rozpuszczalność w wodzie NM jest większa niż 100 mg/l Tak/Nie			
Czy produkt zawiera NM w postaci włókien? Tak/Nie (jeśli Tak, sprecyzuj ich długość i średnicę)			
Gęstość nanomateriału/-ów (w kg/dm ³)			
Czy którykolwiek z NM jest trwały w środowisku? Tak/Nie			
Postać fizyczna NM w produkcie (ciekłe, stałe, cząstki swobodne, aglomeraty, agregaty, w zawiesinie, w stałej matrycy itp.)			
Czy którykolwiek z NM (lub ich materiał macierzysty) został sklasyfikowany jako substancja CMR? (rakotwórcza, mutagenna, reprotoksyczna)			


Etap 3

Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia

Należy ocenić i opisać potencjalne szkodliwe działanie nanomateriału i zaszeregować go do odpowiedniej kategorii według za-

grożeń, jakie stwarza dla zdrowia. Zaproponowano cztery kategorie zagrożenia (1, 2a, 2b, 3), (tab. 2). Podstawą klasyfikacji nanomateriałów jest rozmiar cząstek, ich kształt, gęstość i trwałość w środowisku. Im niższa kategoria, tym większe przewidywane zagrożenie dla zdrowia. Do kategorii 3 należą cząstki biodegradowalne i dobrze rozpuszczalne w wodzie, a więc niewykazujące działania specyficznego dla rozmiarów nano (mające podobne właściwości i niosące podobne zagrożenia jak substancja macierzysta).

Tabela 2. Klasyfikacja nanomateriałów na podstawie zagrożeń dla zdrowia (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

Kategoria zagrożenia	Charakterystyka nanomateriału	MNM 1 = ...	MNM 2 = ...	itd.
1	 <p>Sztywne, trwałe w środowisku nanowłókna, dla których nie można wykluczyć wystąpienia efektów podobnych do działania azbestu <i>Przykłady: SWCNT (jednościenne nanorurki węglowe), MWCNT (wielościennie nanorurki węglowe), włókna tlenków metali</i></p>			
2a	<p>Trwałe w środowisku, ziarniste nanomateriały (niewłókniste), o gęstości > 6 000 kg/m³ <i>Przykłady: cząstki, takie jak Ag, Au, CeO₂, Fe, Fe₃O₄, La, Pb, Sb₂O₅, lub SnO₂</i></p>			
2b	<p>Ziarniste, trwałe w środowisku nanomateriały i nanowłókna, o gęstości < 6 000 kg/m³, dla których efekty podobne jak w przypadku azbestu mogą być wykluczone <i>Przykłady: cząstki, takie jak Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnO, CaCO₃, nanoglinki, sadza, C60, dendrymery, polistyren</i></p>			
3	<p>Nietrwałe w środowisku, ziarniste lub rozpuszczalne w wodzie nanomateriały (rozpuszczalność > 100 mg/l) <i>Przykłady: cząstki lipidów, mąki, sacharozy</i></p>			

Etap 4

Spis czynności związanych z nanomateriałami

Dla każdego nanomateriału należy określić wszystkie czynności, które mogą potencjalnie powodować jego uwolnienie (wskazać źródła zagrożeń). Czynności te należy scharakteryzować pod kątem czasu ich trwania, częstotliwości, ilości stosowanego MNM, liczby narażonych pracowników itp. (tab. 3).

Źródłem narażenia mogą być przede wszystkim:

- ➔ procesy otwarte i przebiegające z wykonywaniem czynności manualnych, np.:
 - na etapie produkcji: przygotowywanie przedmieszek produkcyjnych, mielenie, mieszanie, ścieranie materiału wyjściowego („bulk”), oczyszczanie surowców, suszenie, wyjmowanie z otwartych reaktorów, granulacja, etapy procesu filtracji;
 - na etapie przetwórstwa: frezowanie, szlifowanie, cięcie, piaskowanie, wiercenie;
 - magazynowanie, pakowanie i wysyłka;
- ➔ niewłaściwe gospodarowanie odpadami;
 - brak higieny (nieodpowiednie nawyki higieniczne personelu, niedostateczna świadomość);
 - transport;
 - czyszczenie i naprawa instalacji.

Tabela 3. Charakterystyka czynności związanych z nanomateriałami (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) (11)

Czynność	Nazwa nanoprodktu: Nazwa nanomateriału / -ów:				
	Stosowana ilość (kg, litr)	Emisja pyłu/mgły/mgieleki (Tak / Nie)	Czas trwania czynności (minuty)	Częstotliwość wykonywania czynności (ilość razy na dzień / tydzień / miesiąc)	Liczba narażonych pracowników (n)
Produkcja surowego nanomateriału					
Odbiór i przechowywanie nanomateriału					
Transport wewnętrzny (wózek widłowy, ręczny itd. ...)					
Maszyny robocze					
Sposób postępowania (otwieranie naczyń, zaworów, uszczelek, opróżnianie worków, malowanie pędzlem, natryskiwanie ...)					
Obróbka (wiercenie, ścieranie, polerowanie, mielenie ...)					
Filtracja/separacja					
Pobieranie próbek (kontrola jakości)					
Napełnianie / pakowanie końcowego produktu					
Ważenie					
Inne ...					
Praca z nanomateriałem					
Odbiór i przechowywanie nanomateriału					

Tabela 3, cd.

Czynność	Nazwa nanoprodktu: Nazwa nanomateriału/-ów:				
	Stosowana ilość (kg, litr)	Emisja pyłu/mgły/mgielki (Tak / Nie)	Czas trwania czynności (minuty)	Częstotliwość wykonywania czynności (ilość razy na dzień/tydzień/miesiąc)	Liczba narażonych pracowników (n)
Transport wewnętrzny (wózek widłowy, ręczny itd. ...)					
Maszyny robocze					
Sposób postępowania (otwieranie naczyń, zaworów, uszczelki, opróżnianie worków, malowanie pędzlem, natryskiwanie ...)					
Obróbka (wiercenie, ścieranie, polerowanie ...)					
Filtracja/separacja					
Pobieranie próbek (kontrola jakości)					
Napełnianie/pakowanie końcowego produktu					
Inne ...					
Czyszczenie i konserwacja					
Czyszczenie i konserwacja sprzętu					
Czyszczenie i konserwacja maszyn					
Czyszczenie obszaru pracy, podłóg, ścian					
Inne ...					

Tabela 3, cd.

Czynność	Nazwa nanoprodktu: Nazwa nanomateriału/-ów:				
	Stosowana ilość (kg, litr)	Emisja pyłu/mgły/mgiełki (Tak / Nie)	Czas trwania czynności (minuty)	Częstotliwość wykonywania czynności (ilość razy na dzień/tydzień/miesiąc)	Liczba narażonych pracowników (n)
Transport i przewóz					
Transport drogowy na zewnątrz (ciężarówka, kontener, ...)					
Transport morski/powietrzny (kontener, ...)					
Przetwarzanie i usuwanie odpadów					
Przetwarzanie odpadów na miejscu					
Gromadzenie odpadów					
Usuwanie odpadów					
Inne ...					
Inne					
Inne czynności ...					

Etap 5

Oszacowanie prawdopodobieństwa narażenia podczas wykonywanych czynności

W przypadku nanomateriałów prawdopodobieństwo narażenia koreluje z postacią fizyczną i stopniem dyspersji nanomateriału. Prawdopodobieństwo jest większe w przypadku wolnych, niezwiązanych cząstek (zawieszonych w fazie gazowej lub będących w formie pylistej), natomiast maleje w przypadku cząstek zawieszonych w cieczy (zawiesiny, emulsje) i związanych w strukturach (np. w polimerach). O ryzyku narażenia decydują też warunki procesowe

i stosowane środki zapobiegawcze. Proponuje się trzy kategorie narażenia (tab. 4). Każda czynność z użyciem nanomateriału powinna być przypisana do odpowiedniej kategorii.

Tabela 4. Prawdopodobieństwo narażenia na nanomateriały (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

Nazwa nanomateriału:				
Kategoria narażenia	Opis	Czynność 1 =	Czynność 2 =	Czynność 3 =
I	Możliwa emisja (pierwotnych) MNM w postaci proszków (1-100 nm)			
II	Możliwa emisja nanomateriałów osadzonych w większej (> 100 nm) stałej lub ciekłej matrycy (emulsje, zawiesiny)			
III	Zminimalizowana emisja nanomateriałów (np. ze względu na pracę w całkowicie zamkniętym systemie)			

Etap 6.

Określenie poziomu środków ochronnych niezbędnych do zapewnienia bezpiecznych warunków pracy (określenie odpowiedniego stopnia/poziomu zabezpieczenia)

Strategia zarządzania ryzykiem na jego różnych poziomach zakłada wyodrębnienie trzech poziomów kontroli: A, B, C (tab. 5) adekwatnych do poziomu ryzyka określanego na podstawie kategorii zagrożenia (etap 3) oraz kategorii narażenia (etap 5), (tab. 6).

Poziom A wymaga zastosowania wszystkich możliwych środków kontroli narażenia dla najwyższego poziomu ryzyka z uwzględnieniem zasady ostrożności (ang. *precautionary principle*). Doboru środków zapobiegawczych należy dokonywać zgodnie ze strategią STOP opisaną w rozdziale 3.2 opracowania. Przy doborze środ-

ków zapobiegawczych nie należy kierować się zasadą racjonalności i względami ekonomicznymi.

Poziom B wymaga ograniczania ryzyka poprzez utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe i technicznie wykonalne. Techniczne i organizacyjne środki kontroli są dobierane pod kątem możliwości ich wykorzystania z technicznego, organizacyjnego i ekonomicznego punktu widzenia.

Dla poziomu C można stosować środki zwykle stosowane do kontrolowania narażenia w miejscu pracy w przypadku narażenia na substancje chemiczne, np. wentylację ogólną pomieszczenia, wentylację miejscową wyciągową i/lub obudowę źródła emisji, sprzęt ochronny indywidualnej.

Tabela 5. Poziomy kontroli z użyciem strategii zarządzania ryzykiem na jego różnych poziomach (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

Poziom kontroli	Poziom ryzyka	Priorytetowe środki kontroli	Zalecane podejście
A	Wysoki	Najwyższy	Stosowanie zasady ostrożności Należy zredukować ekspozycję do minimum z zastosowaniem hierarchii środków zapobiegawczych; nie stosuje się zasady racjonalności przy doborze środków zapobiegawczych
B	Niepewny	Średni	Stosowanie dodatkowych środków kontroli Należy minimalizować ryzyko poprzez utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe i technicznie wykonalne
C	Niski	Najniższy	Środki kontroli zwykle stosowane do kontrolowania narażenia w miejscu pracy w przypadku narażenia na substancje chemiczne (np. wentylacja ogólna pomieszczenia, w razie potrzeby wentylacja miejscowa wyciągową i/lub obudowa źródła emisji, sprzęt ochronny indywidualnej)

Tabela 6. Określenie odpowiedniego poziomu kontroli dla stosowanych nanomateriałów (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

Opis kategorii zagrożenia dla każdego nanomateriału Prawdopodobieństwo narażenia na nanomateriał w trakcie wykonywania czynności	Kategoria zagrożenia 1 Sztywne, trwałe w środowisku nanowłókna, dla których nie można wykluczyć wystąpienia efektów podobnych do azbestu	Kategoria zagrożenia 2a i 2b Ziarniste, trwałe w środowisku nanomateriały i nanowłókna, dla których efekty podobne do azbestu są wykluczone	Kategoria zagrożenia 3 Nietrwałe w środowisku i ziarniste lub rozpuszczalne (w wodzie) nanomateriały
Kategoria narażenia I: Możliwa emisja (pierwotnych) MNM w postaci proszków (1-100 nm)	A	A	C
Kategoria narażenia II: Możliwa emisja nanomateriałów osadzonych w większej (> 100 nm) stałej lub ciekłej matrycy (emulsje, zawiesiny)	A	B	C
Kategoria narażenia III: Zminimalizowana emisja swobodnych nanocząstek ze względu na pracę w całkowicie zamkniętym systemie	B	C	C

Tabela 7. Rejestr poziomu kontroli dla wszystkich czynności związanych z narażeniem na nanomateriały (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012) [11]

Nr	Nanomateriał	Czynność	Poziom kontroli		
			A	B	C
1			
2			
3			
4			

Etap 7

Przeprowadzenie pomiarów środowiska pracy (pomiar narażenia)

Pomiary czynników chemicznych w środowisku pracy umożliwiają ocenę, czy występuje potencjalne narażenie na dany czynnik i czy przedsięwzięte środki techniczne są odpowiednie. Wytyczne dotyczące parametrów i metod pomiaru nanocząstek/nanomateriałów w powietrzu środowiska pracy są dopiero opracowywane. W Polsce oraz w większości państw nie ma również obowiązujących prawnie wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu dla nanomateriałów. Problematicznym zagadnieniem jest, czy wartości dopuszczalnych stężeń opracowane dla substancji w skali makro (tzw. „bulk”) można odnosić do wielkości nano. W niektórych krajach lub przedsiębiorstwach proponuje się podejście pragmatyczne i stosowanie w ocenie narażenia wartości referencyjnych opartych na istniejących wartościach dopuszczalnych stężeń (ang. *occupational exposure limits* – OEL). Na przykład w OECD zaproponowano dla nanocząstek celowo wytwarzanych przyjęcie wartości referencyjnej na poziomie piętnastokrotnie niższym niż obowiązująca wartość OEL dla danej substancji o większym wymiarze cząstek (OEL/15).

Brytyjski Instytut Standaryzacji (British Standard Institution – BSI) zaproponował dla nanocząstek o działaniu rakotwórczym, mutagennym, powodujących astmę i działających szkodliwie na rozrodczość (ang. *carcinogenic, mutagenic, asthmogenic, reproductive* – CMAR) wartość na poziomie dziesięciokrotnie niższym niż wartość OEL wyznaczona dla tych substancji w większej skali (OEL/10); dla nierozpuszczalnych i niewłóknistych nanocząstek, nienależących do CMAR – wartość na poziomie piętnastokrotnie niższym niż obowiązująca wartość OEL (OEL/15); dla nanomateriałów włóknistych (jak np. nanorurki węglowe) – wartość OEL = 0,01 włókna/cm³ (przy zdefiniowaniu włókna jako cząstki o współczynniku kształtu większym od 3:1 i długości powyżej 5000 nm). Należy pamiętać, że dawka wyznacza-

jąca nie jest oparta na kryteriach zdrowotnych³. Propozycje wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu środowiska pracy przedstawiono w tab. 8.

Tabela 8. Propozycje wartości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy dla wybranych nanomateriałów [15, 16]

Nanomateriał	OEL lub REL mg/m ³	DNEL mg/m ³	Odniesienie
MWCNT (baytubes)	8 h TWA = 0,05		Pauluhn 2010
MWCNT (wyłącznie Nanocyl)	8 h TWA = 0,0025		Nanocyl 2009
CNT (SWCNT i MWCNT)	8 h TWA = 0,001		NIOSH 2013
Fulereny		44,4 (narażenie inhalacyj- ne krótkotrwałe)	Stone i wsp. 2010
Fulereny		0,27 (narażenie inha- lacyjne przewlekłe)	Stone i wsp. 2010
TiO ₂ (21 nm)		17 (narażenie inha- lacyjne przewlekłe)	Stone i wsp. 2010
TiO ₂ (10-100 nm) REL (10 h/dobę; 40 h/tydzień)	8 h TWA = 0,3		NIOSH 2011
Sadza techniczna	8 h TWA = 3,5 (PEL)		UK (HSE 2013) NIOSH 2007

CNT – nanorurki węglowe; SWCNT – jednościenne; MWCNT – wielościenne; REL – zalecany limit narażenia; PEL – dopuszczalny limit narażenia; TWA – średni czas narażenia, DNEL – pochodny poziom dawkowania (stężenie), przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian.

Mając na uwadze fakt, że toksyczność nanocząstek/nanomateriałów silnie zależy od ich właściwości fizycznych, zaproponowano wartości referencyjne dla nanomateriałów (NRV) oparte na stężeniu liczbowym cząstek. NRV mają charakter wartości granicznych, których przekroczenie powinno skutkować zastosowaniem odpowied-

³ Dawka wyznaczająca – pojęcie stosowane do oceny ryzyka związanego z narażeniem na substancje chemiczne nierakotwórcze. Oznacza dolną granicę przedziału ufności, np. 95%, dla wielkości narażenia (lub dawki pobranej), które może spowodować niewielki wzrost, np. o 5% lub 10%, częstości występowania szkodliwych efektów zdrowotnych.

nich środków kontroli narażenia. Są to wartości tymczasowe i mogą ulegać zmianie w miarę postępu wiedzy dotyczącej toksyczności nanomateriałów. Podstawą klasyfikacji nanomateriałów jest rozmiar cząstek i gęstość. Wartości referencyjne dla czterech klas nanomateriałów podano w tabeli 9.

Tabela 9. Wartości referencyjne (NRV) dla czterech klas nanomateriałów (NRV – ang. *nano reference value*) (opracowano na podstawie EU OSHA 2012)

Klasa	Opis	NRV (TWA-8h)	Przykłady
1	Sztywne, trwałe w środowisku nanowłókna, dla których nie można wykluczyć wystąpienia efektów podobnych do azbestu	0,01 włókien/cm ³	SWCNT lub MWCNT lub włókna tlenków metali, dla których nie wyklucza się działania podobnego do azbestu
2a	Trwałe w środowisku, ziarniste nanomateriały o wielkości cząstek w zakresie 1 – 100 nm i gęstości > 6 000 kg/m ³	20 000 cząstek/cm ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe _x O _y , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂
2b	Ziarniste, trwałe w środowisku nanomateriały i nanowłókna w zakresie 1 – 100 nm i gęstości < 6 000 kg/m ³	40 000 cząstek/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, nanoglinki (ang. <i>nanoclay</i>), sadza techniczna (ang. <i>carbon black</i>), C ₆₀ , dendrymery, polistyren lub nanowłókna bez efektów, takich jak azbest
3	Ziarniste, nietrwałe w środowisku nanomateriały o wielkości w zakresie 1 – 100 nm	Wartości NDS (OEL) mają zastosowanie	Cząstki lipidów w nanoemulsjach, mąki, sacharozy

Przeprowadzenie oceny narażenia na podstawie pomiarów w środowisku pracy w odniesieniu do wymienionych w tabeli 9 war-

tości NRV wymaga zastosowania odpowiednich metod pomiarowych i strategii wykonywania pomiarów. W prezentowanej strategii zarządzania ryzykiem wykonywanie pomiarów w środowisku pracy nie jest etapem obligatoryjnym, jeżeli producent lub dostawca nanomateriału przekazuje scenariusz narażenia lub jeśli można wykazać, że możliwa jest kontrola narażenia za pomocą zastosowanych środków.

Etap 8

Wybór i wdrożenie środków kontroli narażenia. Opracowanie działań zapobiegawczych dla opisanych zagrożeń

Środki zapobiegawcze i ochronne powinny być proporcjonalne do poziomu ryzyka (jak w etapie 6). Środki kontroli narażenia i strategia ich doboru zostały opisane w rozdziale 3.2.

Etap 9

Dokumentacja narażenia. Rejestr pracowników

Zaleca się prowadzenie i przechowywanie rejestrów osób narażonych na nanomateriały sklasyfikowane na poziomie kontroli A lub B (z kopią dla lekarza medycyny pracy). Rejestr powinien zawierać wykaz pracowników, okres aktywności zawodowej, nazwę nanomateriału, opis czynności i czas jej trwania.

Etap 10

Prowadzenie nadzoru medycznego

Obecnie nie ma wiedzy, na podstawie której można by wyznaczyć wskaźniki narażenia (biomarkery) charakterystyczne dla nanomateriałów. W tym względzie należy stosować się do przepisów związanych z formą „bulk” danego nanomateriału. W badaniach okresowych należy zwracać szczególną uwagę na układ oddechowy i sercowo-naczyniowy pracowników [14].

3.2. Zapobieganie zagrożeniom związanym z narażeniem na nanomateriały

Środki zapobiegawcze i ochronne powinny być proporcjonalne do poziomu ryzyka. W sytuacji, gdy stopień niepewności naukowej co do zagrożeń jest duży, a jednocześnie istniejące dane wskazują, że skutki narażenia mogą być bardzo poważne, należy stosować „zasadę ostrożności” i traktować nanomateriał, jako potencjalnie niebezpieczny, tzn. opracować i stosować środki zapobiegawcze niezbędne do zredukowania (wyeliminowania) narażenia lub też ograniczać ryzyko poprzez utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe (zasada ALARA – *as low as reasonably achievable*).

Ograniczenie narażenia powinno przebiegać już na etapie projektowania całego procesu pracy (planów budowlanych, organizacji produkcji, transportu, magazynowania itp.).

Podstawowe i niezbędne minimum to przestrzeganie ogólnych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy (BHP) ustalonych w odniesieniu do zagrożeń chemicznych oraz zasad zawartych w dobrych praktykach laboratoryjnych i produkcyjnych.

Strategia stosowania środków zapobiegawczych powinna być zgodna z zasadą STOP:

- S** (*substitution*) – zastąpienie;
- T** (*technical protection*) – środki techniczno-inżynierskie;
- O** (*organisation*) – środki organizacyjno-administracyjne;
- P** (*personal precaution*) – środki ochrony indywidualnej.

Zastąpienie

Zastąpienie lub eliminacja są często niewykonalne u pracowników wykonujących pracę z nanomateriałami. Możliwa jest jednak

zmiana niektórych form fizycznych danego nanomateriału w celu zredukowania jego uwalniania, np. poprzez:

- ➔ zastosowanie materiału zwilżonego, który jest mniej pylisty (jednocześnie mniej wybuchowy);
- ➔ związanie nanomateriału pylistego (proszku) przez stosowanie emulsji, zawiesin, roztworów dyspersyjnych i past.

Środki techniczno-inżynierskie (zapobieganie u źródła)

Do środków techniczno-inżynierskich należą:

- ➔ ograniczanie uwalniania nanomateriałów przez izolowanie ich w systemach zamkniętych (hermetyzacja, automatyzacja procesów);

UWAGA: Stosowanie systemów zamkniętych nie zwalnia z obowiązku zapewnienia procedur postępowania oraz stosowania środków ochrony indywidualnej przy czynnościach wymagających otwarcia systemu, jak: czyszczenie, napełnianie, opróżnianie, zbieranie odpadów.

- ➔ izolowanie procesów lub części wyposażenia, np. umieszczenie wyłaczarek w osobnym pomieszczeniu;
- ➔ tworzenie barier pomiędzy operatorem a strefami niebezpiecznymi – według badań obudowa mieszalników zmniejsza nawet o cztery rzędy wielkości emisję nanowłókien do powietrza środowiska pracy
- ➔ stosowanie wysokowydajnej filtracji i wentylacji – stosowanie systemów wentylacyjnych, odciągów, wyciągów; okapów chemicznych, komór rękawicowych, boksów laminarnych.

UWAGA: Urządzenia wentylacyjne powinny być wyposażone w filtry HEPA (ang. *high efficiency particulate arrester*), gdyż stosowanie tylko filtrów węglowych nie jest wystarczającym zabezpieczeniem. Zalecany rozwiązaniem jest stosowanie komór laminarnych wyposażonych w filtry HEPA klasy

II i III. W przypadku stosowania nanorurek i nanocząstek biotrwałych zalecane jest stosowanie komór laminarnych z filtrami HEPA klasy H14 (HSE). W laboratoriach wysokiej klasy czystości (ang. *clean rooms*) zalecane są filtry ULPA pochłaniające cząstki 120 nm z wydajnością 99,999%. Przy projektowaniu urządzeń wentylacyjnych należy brać pod uwagę zdolności wybuchowe nanomateriałów.

Środki organizacyjno-administracyjne

Środki organizacyjno-administracyjne obejmują:

- ➔ umożliwienie dostępu do nanomateriałów tylko osobom upoważnionym (np. stosowanie kodowanych wejść);
- ➔ ograniczenie liczby pracowników mających kontakt z nanomateriałem przez stosowanie pracy zmianowej;
- ➔ szkolenia pracowników (szkolenia celowane) na temat toksyczności stosowanych nanomateriałów i zagrożeń związanych z ich nieodpowiednim stosowaniem (długotrwałe skutki zdrowotne związane z narażeniem na nanopyły);

UWAGA: Pracodawca powinien poinformować pracownika o rodzaju stosowanego nanomateriału i procesie, w którym jest on stosowany; zapoznać go z wynikami przeprowadzonej szacunkowej oceny ryzyka/narażenia, z wprowadzonymi środkami zapobiegawczymi, procedurami bezpiecznej pracy i postępowaniem awaryjnym (w przypadku rozlania bądź rozsypania nanomateriału).

- ➔ opracowywanie i wdrożenie pisemnych procedur i instrukcji bezpiecznej pracy z nanomateriałem:
 - a) procedura czyszczenia stanowisk pracy minimalizującego narażenie

UWAGA: Należy zapewnić regularne czyszczenia miejsc pracy (co najmniej po każdej zmianie roboczej) za pomocą urządzeń odkurzających wyposażonych w filtry HEPA lub metodą „na mokro” za pomocą wilgotnych ścierek. ZABRONIONE powinno być sprzątanie na sucho. Należy czyścić wnętrza komór laminarnych i okapów chemicznych. Zanieczyszczone ściereki powinny być składowane jako odpad. Czyszczenie należy wykonywać w sposób bezpieczny, zapobiegający kontaktowi z odpadami. Personel wykonujący te czynności powinien być pouczony o zagrożeniach oraz wyposażony w środki ochrony indywidualnej. Powinien być wprowadzony i dokumentowany szczegółowy plan czyszczenia wszystkich obszarów pracy.

b) procedury postępowania w wypadku awarii, wypadku, narażenia

c) procedury postępowania z odpadami

d) instrukcje prawidłowego użytkowania, obsługi, konserwacji sprzętu ochrony osobistej i technicznych środków bezpieczeństwa

e) procedury odpowiedniej obsługi i okresowej konserwacji systemów wentylacji wyciągowej;

UWAGA: Według HSE wszystkie systemy wentylacji miejscowej wywiewnej LEV powinny być sprawdzane co najmniej raz na 14 miesięcy (zapis takich badań należy przechowywać przez co najmniej pięć lat od dnia, w którym zostały one wykonane) [16]. Należy na bieżąco kontrolować i naprawiać nieszczelności i niedopasowane złącza systemów wentylacji, aby zapobiec wydostawaniu się nanomateriałów.

- ➔ zapewnienie urządzeń do mycia rąk na stanowiskach pracy;
- ➔ zapewnienie czystej odzieży roboczej;

UWAGA: Odzież osobista musi być przechowywana oddzielnie (należy wyznaczyć strefę czystą i brudną). Powinien obowiązywać zakaz prania odzieży roboczej w domu;

- ➔ zapewnienie zmywalnych powierzchni (powierzchnie robocze, ściany, podłogi), łatwych w utrzymaniu czystości (w przypadku nanomateriałów należących do najwyższych grup ryzyka powinno się zapewnić podłogi z tworzywa lub żywicy)
- ➔ bezwzględny zakaz jedzenia i picia na stanowisku pracy;
UWAGA: Personel powinien być pouczony o konieczności mycia rąk po pracy z nanomateriałem, przed spożyciem posiłku, paleniem papierosów czy korzystaniem z toalety.
- ➔ właściwa gospodarka odpadami (zamykanie w szczelnych pojemnikach na odpady, stosowanie podwójnych opakowań, unieruchamianie odpadów w żywicy lub cieczy) – nanomateriały powinny być usuwane jako odpad chemiczny niebezpieczny [11, 13, 16];
- ➔ stosowanie oznakowań miejsc o dużym ryzyku tworzenia aerozoli (obecnie nie ma ustalonego znaku ostrzegawczego dotyczącego zagrożeń nanomateriałami);
- ➔ przewożenie/transportowanie nanomateriałów w zamkniętych opakowaniach;
- ➔ zakaz stosowania większej ilości nanomateriałów niż jest to konieczne (wykorzystywanie gotowych do użycia nanomateriałów w celu uniknięcia dalszego przygotowywania do użycia w miejscu pracy);
- ➔ wybór metod pracy generujących możliwie najmniej aerozoli, np. cięcie zamiast piłowania, malowanie pędzlem zamiast malowania natryskowego;
- ➔ rozważenie (wraz z dostawcą nanomateriałów) możliwości wykonania opakowań minimalizujących narażenie (np. opakowania rozpuszczalne w wodzie eliminujące konieczność rozpakowywania ręcznego);

- ➔ umieszczenie na opakowaniach znaku ostrzegawczego i ostrzeżenia, że produkt powinien być rozpakowywany w kontrolowanym środowisku;
- ➔ przechowywanie nanomateriałów zamkniętych, jeśli nie są używane;
- ➔ stosowanie dobrych praktyk zawodowych, np.:
 - umieszczenie mat klejących przy wejściach i wyjściach z pomieszczeń, w których przebiega praca z nanomateriałami
 - zabezpieczanie stołów, na których wykonuje się czynności manualne, sorpcyjnym papierem zapobiegającym skażeniu powierzchni itp.

Środki ochrony indywidualnej

Do grupy środków ochrony indywidualnej należą:

- ➔ maski i półmaski z filtrami klasy P2, FFP2; P3, FFP3 lub w przypadku dłuższej pracy – sprzęt ze wspomaganym przepływem powietrza wyposażony w maski, półmaski skompletowane z filtrem klasy P3;
- ➔ maski i półmaski o wskaźniku efektywności APF (ang. *assigned protection factor*) co najmniej 20, a w przypadku nanomateriałów o dużej toksyczności (nanorurki, nanocząstki biotrwale) zalecany jest nawet APF = 40 [16];
- ➔ odzież ochronna dobierana w zależności od stopnia zagrożenia: do pracy krótkotrwałej np. fartuch laboratoryjny (nie bawełniany), do prac długotrwałych lub przebiegających z dużym ryzykiem pylenia nanomateriału – kombinezony z tworzywa o właściwościach barierowych, np. TYVEC (kombinezon, który zabezpiecza ludzi oraz procesy technologiczne i produkty przed zanieczyszczeniem). Odzież zanieczyszczona nanomateriałami pylistymi powinna być natychmiast wymieniana na czystą;

- ➔ rękawice jednorazowe z nitrilu, lateksu, neoprenu i winylu charakteryzujące się najmniejszą przepuszczalnością dla nanocząstek. Należy mieć na uwadze, że rękawice muszą być odporne na działanie innych czynników chemicznych (i formy macierzystej substancji). Rękawice powinny obejmować zarówno dłonie, jak i nadgarstki i powinny być zakładane „na zakładkę” z rękawami fartucha. Zalecane jest zakładanie podwójnych rękawic, gdy praca przebiega z nanocząstkami, których formy „bulk” są niebezpieczne (rakovotwórcze, mutagenne i działające na rozrodczość – CMR). Natychmiast po zdjęciu rękawic należy myć ręce wodą z mydłem.

4. Piśmiennictwo

1. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance), L 275/38 Official Journal of the European Union 20.10.2011. (2011/696/EU).
2. Commission Staff Working Paper: Types and uses of nanomaterials, including safety aspects. Accompanying the Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee on the Second Regulatory Review on Nanomaterials., Brussels, 3.10.2012, SWD(2012) 288 final. http://ec.europa.eu/nanotechnology/index_en.html.
3. Risk management of carbon nanotubes, Health and safety executive (HSE, 2009). www.hse.gov.uk/pubns/web38.pdf.

4. NIOSH CIB 65. Occupational Exposure to Carbon Nanotubes and Nanofibers. CDC NIOSH 2013. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-145/pdfs/2013-145.pdf>.
5. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 93 (2010) Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>.
6. Engineered nanomaterials: A review of the toxicology and health hazards. Toxicology Review, November 2009. Commonwealth of Australia 2009 (online pdf).
7. Risk Assessment of Products of Nanotechnologies. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks SCENIHR 2009. http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_023.pdf.
8. IRSST Report R-656. Engineered Nanoparticles. Current Knowledge about OHS Risks and Prevention Measures. Second Edition. 2010. <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-656.pdf>.
9. Nanomaterials. Definitions, toxicological risk, characterisation of occupational exposure and prevention measures. INRS ed 6050, 2009. <http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-6050BIS/ed6050bis.pdf>.
10. Approaches to Safe Nanotechnology. Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials. CDC NIOSH, 2012.
11. Working safely with engineered nanomaterials and nanoproducts. A guide for employers and employees. 2012 (version 4.2). EU OSH publication. <http://www.ivam.uva.nl/fileadmin/>

user_upload/PDF_documenten/Artikelen_en_Publicaties/
NANO/Guidance%20version%204%202.pdf.

12. OECD Environment, Health and Safety Publications. Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. No. 33. ENV/JM/MONO(2012)8.
13. General Safe Practices for Working with Engineered Nanomaterials in Research Laboratories, CDC NIOSH, Publication 2012-147. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2012-147/>.
14. Current Intelligence Bulletin 60: Interim Guidance for Medical Screening and Hazard Surveillance for Workers Potentially Exposed to Engineered Nanoparticles. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, 2009). <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-116/pdfs/2009-116.pdf>.
15. van Broekhuizen P., Veelen W.V., Streekstra W-H, Schulte P., Reijnders L.: Exposure Limits for Nanoparticles: Report of an International Workshop on Nano Reference Values. Ann. Occup. Hyg., 2012, Vol. 56, No. 5, s. 515–524.
16. Using nanomaterials at work. Including carbon nanotubes (CNTs) and other biopersistent high aspect ratio nanomaterials (HARNs), HSG272, HSE 2013.