

**Lidia Zapór, Jolanta Skowroń,
Katarzyna Miranowicz-Dzierżawska**

**NANOTECHNOLOGIE
W PRZEMYŚLE CERAMICZNYM
– POTENCJALNE ZAGROŻENIA
ZASADY BEZPIECZNEJ PRACY**

Warszawa 2016

CIOP  PIB

Opracowano i wydano w ramach III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2014-2016) finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

dr Lidia Zapór, dr Jolanta Skowroń, dr Katarzyna Miranowicz-Dzierżawska
– Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Opracowanie redakcyjne
Zespół Redakcji Wydawnictw Naukowych

Opracowanie graficzne
Anna Borkowska

Projekt okładki
Anna Antoniszewska

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2016

ISBN 978-83-7373-208-7

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

Wstęp	5
Czym są nanotechnologie?	5
Nanotechnologie w przemyśle ceramicznym	7
Specyficzne właściwości nanomateriałów i ich wpływ na działanie w organizmie	9
Potencjalne zagrożenia dla zdrowia związane z narażeniem na nanomateriały	13
Narażenie w miejscu pracy	17
Ocena ryzyka zawodowego	21
Podstawy bezpiecznej pracy z nanomateriałem	25
Podsumowanie	32
Piśmiennictwo	33

Nanotechnologie należą do tzw. kluczowych technologii przyszłości i są obecnie jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin techniki światowej, która ma zastosowanie praktycznie we wszystkich gałęziach gospodarki. Jednym z obszarów zastosowań nanotechnologii jest przemysł ceramiczny.

Zastosowanie nanomateriałów (często o nie do końca określonej toksyczności) może powodować nowe zagrożenia dla bezpieczeństwa i higieny pracy pracowników. Z uwagi na brak obowiązujących prawnie normatywów higienicznych i metod pomiarowych nanocząstek w środowisku pracy, a także niewystarczających danych dotyczących bezpieczeństwa w kartach charakterystyki produktów, przedsiębiorstwa mogą mieć duże trudności z przeprowadzeniem właściwej analizy ryzyka zawodowego oraz zorganizowaniem bezpiecznych warunków pracy.

Celem niniejszego opracowania jest zwiększenie świadomości zagrożeń związanych ze stosowaniem nanomateriałów oraz wsparcie osób odpowiadających za bezpieczeństwo pracy w działaniach zmierzających do wdrażania dobrych praktyk zawodowych.

Czym są nanotechnologie?

Nanotechnologie obejmują zestaw technik wytwarzania struktur o rozmiarach od 1 do 100 nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) określanych powszechnie jako: nanocząstki, nanomateriały lub nanoobiekty. Według specyfikacji technicznych opracowanych przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (International Organization for Standardization, ISO) nanoobiekty są to oddzielne części materiału o jednym, dwóch lub trzech wymiarach zewnętrznych w nanoskali, czyli mające co najmniej jeden wymiar rzędu 100 nm lub mniejszy; nanoobiekty o trzech

zewnętrznych wymiarach w nanoskali są określane jako *nanocząstki*; nanoobiekty o dwóch podobnych zewnętrznych wymiarach w nanoskali – jako *nanowłókna*; natomiast nanoobiekty z jednym zewnętrznym wymiarem w skali nano i znacznie większymi dwoma pozostałymi – jako *nanopłytki*. **Nanomateriały** są definiowane jako „mające strukturę wewnętrzną lub powierzchniową w nanoskali” (np. charakteryzujące się porami o wymiarach nano) i **wykazujące specyficzne właściwości, odmienne niż te same materiały w skali mikro** (ISO/TS 27687:2008; ISO/TR11360:2010 – [15, 16]).

Komisja Europejska sformułowała bardzo szeroką definicję nanomateriału (ramka). Zgodnie z tą definicją, nanomateriały można podzielić na projektowane i celowo wytwarzane w procesach technologicznych (ang. *engineered/manufactured nanomaterials*) oraz na powstające przypadkowo w wyniku procesów produkcyjnych, głównie związanych z powstawaniem pyłów i aerozoli, takich jak obróbka termiczna i mechaniczna (ang. *process-generated nanoparticles*). W opracowaniu przyjęto stosowanie pojęcia nanomateriału, w rozumieniu definicji wg KE [4].

„Nanomateriał – 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 nm – 100 nm” [4].

W uzasadnionych przypadkach, gdy dotyczy to ochrony środowiska, ochrony zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, wymagane 50% i więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarowym może być zmienione i może przyjmować wartości z zakresu 1÷50%.

Nanomateriałem zgodnym z definicją jest też materiał, którego powierzchnia właściwa przypadająca na objętość jest większa niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (jednak materiał, który spełnia kryterium liczbowego rozkładu wielkości cząstek jw. należy uznać za nanomateriał, nawet jeśli jego powierzchnia właściwa jest mniejsza niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$).

„Cząstka” oznacza drobinę materii o określonych granicach fizycznych; „aglomerat” oznacza zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w których ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników; „agregat” oznacza cząstkę zawierającą silnie powiązane lub stopione cząstki.

Nanotechnologie w przemyśle ceramicznym

Pojęcie „ceramiki” jest bardzo szerokie. Obejmuje ceramikę gospodarczo-użytkową (porcelana i kamionka stołowa, ceramiczne wyroby artystyczne, armatura sanitarna itp.), budowlaną (cegła budowlana i szamotowa, dachówka, terrakota) oraz techniczną (porcelanowe izolatory elektrotechniczne, świece zapłonowe itp.). W ostatnich latach obserwuje się rozwój ceramiki technicznej o wysokiej jakości, określanej mianem specjalnej lub zaawansowanej. W zależności od rodzaju i właściwości produktów, ceramikę specjalną dzieli się na: konstrukcyjną (inżynierską), w której najważniejsze znaczenie mają własności mechaniczne oraz funkcjonalną, w której największy nacisk kładzie się na rozwój właściwości elektrycznych, magnetycznych, optycznych, termicznych oraz tzw. biotolerancji (stąd dalszy podział na podgrupy: elektroceramika, magnetoceramika, optoceramika, termoceramika, bioceramika), [28, 31].

Wysokie standardy stawiane ceramice technicznej wymagają stosowania w procesie produkcyjnym proszków drobnoziarnistych. Szczególne właściwości nadają ceramice technicznej surowce w skali nano: zwiększają wytrzymałość mechaniczną, plastyczność i odporność na ścieranie i korozję oraz zmniejszają kruchość wyrobów.

Grupy surowców wykorzystywanych w ceramice technicznej to:

- materiały tlenkowe (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , BaTiO_3 , ZnO , CaO , BeO , UO_2)
- materiały beztlenowe: węglikowe (SiC , TiC), azotkowe, borkowe, krzemkowe, węglowe i grafitowe oraz tzw. szkła specjalne
- materiały ilaste (krzemianowe): glinokrzemiany (nanoglinki), pochodne montmoryllonitu, haloizyt [19, 21, 29, 37].

Nanoproszki ceramiczne wytwarzane są z cząstek, krystalitów o wielkości ziaren mniejszych niż 20 nanometrów. Pod względem morfologicznym mogą występować w postaci: nanocząstek (metale, tlenki metali), nanopłytek (tlenek cynku, glin, glinokrzemiany), nanowłókien (ditlenek tytanu), nanoprętów, nanodrutów (tlenek cynku). Mogą tworzyć agregaty i aglomeraty, których rozmiar jest większy

od 100 nm, mogą też stanowić część składową nanokompozytów ceramicznych. W formie użytkowej mogą występować w postaci proszków, zawiesin, roztworów, żeli (koloidów).

Z uwagi na dużą różnorodność ceramiki technicznej, trudno jest szczegółowo opisać proces produkcyjny. Ogólny schemat przedstawiono na rys. 1. Emisja nanomateriału może mieć miejsce na wielu etapach procesu produkcyjnego. Przede wszystkim na etapie przygotowywania surowców, na którym odbywa się



Rysunek 1. Ogólny schemat otrzymywania wyrobów ceramicznych

praca z czystym nanomateriałem, przy takich czynnościach, jak: rozdrabnianie mechaniczne surowców wyjściowych, mieszanie i ujednorodnianie, sporządzanie dyspersji nanoproszków, granulowanie. Uwolnienie nanomateriału do środowiska może nastąpić również na etapie formowania, w którym nieskonsolidowany ceramiczny materiał wyjściowy zostaje przekształcony w zagęszczony półprodukt. W zależności od stosowanych technik (odlewanie, formowanie plastyczne, prasowanie), procesy sprzyjające emisji to: przygotowywanie gęstwy (zawiesiny

proszku w cieczy), odlewanie z gęstwy, topienie masy, formowanie wtryskowe, termoplastyczne, wyłaczanie, formowanie suchych mas do procesu prasowania. Kolejnym etapem emitującym drobnocząsteczkowe pyły (w tym nano pyły) jest wstępna obróbka surowych kształtek oraz końcowa obróbka spieków i wyrobów, w których to procesach wykonuje się wiele czynności mechanicznych, jak: szklwienie, szlifowanie, cięcie, skrawanie, frezowanie, polerowanie, łączenie ceramik (lutowanie, spawanie), [20, 29, 37].

Specyficzne właściwości nanomateriałów i ich wpływ na działanie w organizmie

Wielkość rzędu 10^{-9} m powoduje, że nanocząstki/nanomateriały mają wiele właściwości (fizycznych, chemicznych, mechanicznych, optycznych, elektrycznych, magnetycznych, biologicznych itp.) odmiennych od właściwości ich odpowiedników o większym wymiarze cząstek (tab. 1). Przede wszystkim charakteryzują się względnie małą masą, rozbudowaną powierzchnią (dużym stosunkiem powierzchni do objętości), znaczną reaktywnością chemiczną, dużą zdolnością utleniania, inną rozpuszczalnością w cieczach [5-11].

Tabela 1. Porównanie właściwości ditlenku tytanu w zależności od wielkości cząstek

Właściwości	Ditlenek tytanu	
Wielkość cząstek	0,1 – 0,3 μm	1 – 100 nm
Powierzchnia właściwa	ok. 12 m^2/g	> 300 m^2/g
Kolor	biały	przezroczysty
Pochłanianie promieniowania UV	średnie	wysokie
Aktywność fotokatalityczna	niska	wysoka
Hydrofilowość	średnia	bardzo wysoka
Właściwości antybakteryjne	słabe	silne

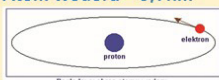
Wiele ze specyficznych właściwości nanocząstek/nanomateriałów może wpływać na ich zachowanie w organizmach żywych.

Rozmiar cząstek

Wielkość na poziomie podstawowych struktur komórkowych (rys. 2) umożliwia nanocząstkom swobodne przenikanie przez błony komórkowe, oddziaływanie na poszczególne organelle komórkowe i zaburzenie ich funkcji. Szczególne zagrożenie wiąże się z oddziaływaniem z materiałem genetycznym komórki, gdyż może skutkować działaniem genotoksycznym nanocząstek. Rozdrobnienie do wielkości nano powoduje zwiększenie powierzchni właściwej, a co za tym idzie wzrost aktywności chemicznej, szczególnie właściwości katalitycznych wpływających na wiele procesów biochemicznych zachodzących wewnątrz komórki (przede wszystkim na procesy oksydacyjno-redukcyjne powodujące powstawanie wolnych rodników), [5, 6, 9].

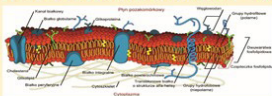
Jak duży jest 1 nanometr?

Atom wodoru ~ 0,1 nm



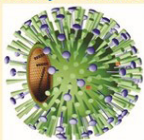
<http://library.thinkquest.org/28383/grafika/1/proton-elektron.gif>

Grubość błony komórkowej ~ 10 nm



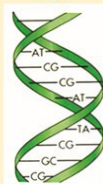
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/ff/Cell_membrane_detailed_diagram_pl.svg

Wirusy ~ 20-300 nm



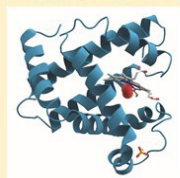
<http://www.infogrypa.pl/obrazki/grypa.jpg>

Średnica ludzkiego DNA ~ 2,5 nm



<http://www.sp3.zielonka.pl/rok2002-3/symposium/dna1.jpg>

Białka komórkowe ~ 5-50 nm



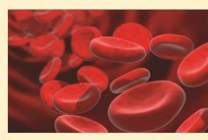
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thu mb/6/60/Myoglobin.png/300px>

Bakterie ~ 1000 nm



http://bioweb.uwlax.edu/bio203/s2008/moder_just/Images/96444A.jpg

Krwinki czerwone ~ 7000 nm



http://g.wieszjak.pl/p/_wspolne/pliki_informencj/239000/fotolia_1

Rysunek 2. Porównanie wielkości cząstek

Rozpuszczalność w wodzie

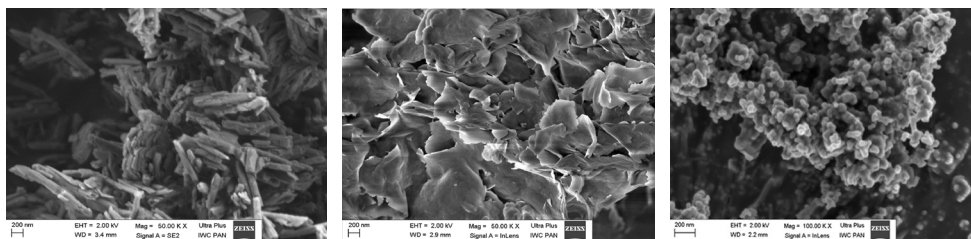
Słaba rozpuszczalność w wodzie (rozpuszczalność < 100 mg/l) determinuje biotrwałość nanomateriałów, czyli ich zdolność do pozostawania w organizmie przez dłuższy czas [1, 2, 11, 33]. Nanomateriały słabo rozpuszczalne i ziarniste (ang. *Granular Biopersistent Particles*, GBP), o dużej powierzchni właściwej powodują, że makrofagi odpowiedzialne za usuwanie cząstek z komórek w procesie fagocytozy, stają się zbyt mało „wydolne” i nie nadążają z ich usuwaniem. Skutkiem tego nanomateriały mogą długo zalegać w komórkach, kumulować się w tkankach organizmu powodując zaburzenia funkcjonowania narządów wewnętrznych i rozległe stany zapalne. Nanocząstki GBP zaabsorbowane w drogach oddechowych pod wpływem płynów zlepiają się, zwiększając rozmiar (tzw. efekt popcornu). Konsekwencją jest upośledzenie procesów fagocytozy prowadzące do tzw. przeładowania płuc nanocząstkami [2, 6, 9]. Znamienne jest, że taki mechanizm działania wykazują cząstki, które w postaci większej (mikro) wykazują niską toksyczność. Przykładem jest działanie ditlenku tytanu (TiO_2), w przypadku którego uznano, że istnieje wystarczająca liczba dowodów, by skategoryzować nano- TiO_2 jako substancję o przypuszczalnie rakotwórczym działaniu na człowieka (grupa 2B wg IARC), [13, 22]. Badania na zwierzętach wykazały, że mechanizm działania rakotwórczego nano- TiO_2 ma charakter wtórny i jest związany z efektem „przeładowania płuc”, natomiast nie jest właściwy dla TiO_2 jako substancji chemicznej. Istnieje zatem obawa, że podobne działania mogą wykazywać inne nanomateriały.

Nanomateriały dobrze rozpuszczalne w wodzie (rozpuszczalność > 100 mg/l) w organizmie tracą swoją nano specyfikę, a ich działanie toksyczne zależy, tak jak w przypadku substancji konwencjonalnych, przede wszystkim od składu chemicznego. Mogą jednak działać silniej toksycznie od substancji macierzystych, gdyż ze względu na rozbudowaną powierzchnię właściwą mogą uwalniać większą ilość jonów powodujących powstawanie reakcji wolnorodnikowych [8, 11, 33].

Kształt

Kształt nanomateriałów jest bardzo ważnym parametrem wpływającym na ich toksyczność. Szczególne zagrożenie powodują nanomateriały o kształcie włókien (spełniające kryteria WHO dla włókien wdychalnych) oraz nanomateriały o tzw. wysokim współczynniku kształtu (HARNs – *High Aspect Ratio Nanomaterials*), czyli te, w których stosunek długości cząstki do jej średnicy jest większy niż 3:1. Należą do nich przede wszystkim nanorurki węglowe (CNT – *Carbon Nanotubes*), ale także wiele nanometrycznych struktur metali (nanodruty tlenku niklu, nanowłókna ditlenku tytanu) oraz wiele nanomateriałów o budowie płytkowej (np. nanopłytki grafenu). Nanomateriały włókniste z jednej strony uszkodzają makrofagi powodując zaburzenia procesu fagocytozy i wpływając na proces usuwania cząstek (klirens), z drugiej strony wykazują dużą zdolność do fibrogenezy (zwłóknienie tkanki), prowadząc do powstawania zmian rakotwórczych (mesothelioma), podobnie jak to ma miejsce w przypadku działania np. włókien azbestu. Krótkie włókna mogą być absorbowane przez makrofagi, natomiast długie uszkodzają je mechanicznie, powodując uwolnienie czynników prozapalnych (wywołują tzw. frustrację makrofagów), [2, 5, 6, 9, 11].

Toksyczność nanomateriałów sferycznych (ziarnistych) w dużej mierze zależy od ich składu chemicznego, rozpuszczalności w wodzie (biotrwłości) i powierzchni właściwej (jak opisano powyżej).



Rysunek 3. Przykłady kształtu nanomateriałów

Na szczególne właściwości nanocząstek/nanomateriałów może mieć wpływ ich struktura krystaliczna lub ładunek powierzchniowy. Na przykład nanocząstki ditlenku tytanu o odmianie krystalicznej zwanej anatazą działają bardziej toksycznie w drogach oddechowych niż odmiana zwana rutylem. Ładunek

powierzchniowy nanocząstek wpływa na ich zdolność do interakcji z białkami w organizmie, tym samym na wiele procesów metabolicznych oraz na zdolność do tworzenia agregatów i aglomeratów, co ma duże znaczenie w procesie wnikania do komórek [5, 6, 9].

Szczegółowa charakterystyka fizykochemicznych właściwości nanomateriału ma decydujące znaczenie w ocenie zagrożeń.

Potencjalne zagrożenia dla zdrowia związane z narażeniem na nanomateriały

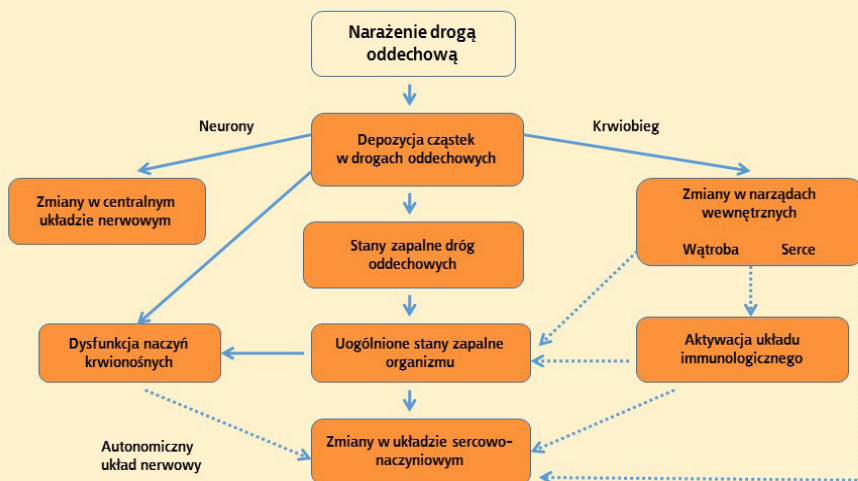
Narażenie pracowników na nanocząstki/nanomateriały może nastąpić przede wszystkim drogą oddechową, rzadziej przez skórę i drogą pokarmową.

Droga oddechowa

Wchłanianie w poszczególnych odcinkach dróg oddechowych (nosogardzieli, odcinku tchawiczo-oskrzelowym, pęcherzykach płucnych) zależy od wielkości cząstek. Cząstki najmniejsze, o wielkości ok. 1 nm w ok. 90% są zatrzymywane w górnych drogach oddechowych (nosogardzieli) i praktycznie nie docierają do pęcherzyków płucnych. Cząstki o wielkości ok. 5 nm są w równym stopniu deponowane w poszczególnych obszarach dróg oddechowych (ok. 30% w każdym odcinku), natomiast cząstki o wielkości ok. 20 nm praktycznie w 50% trafiają do pęcherzyków płucnych, czyli do obszaru wymiany gazowej, gdzie ulegają depozycji [25]. Czas depozycji cząstek zależy od ich wielkości i rozpuszczalności w płynach komórkowych i pozakomórkowych i może być bardzo długi (nawet kilka lat), co może prowadzić do miejscowych i uogólnionych reakcji zapalnych oraz zmian zwłóknieniowych. Długi czas retencji cząstek w tkance płucnej sprzyja

ich penetracji do krwiobiegu i układu limfatycznego, a następnie przemieszczaniu się do poszczególnych narządów organizmu (rys. 3), [6, 8].

Narażenie drogą oddechową



Rysunek 4. Szkodliwe działanie nanocząstek po narażeniu inhalacyjnym (opracowano na podstawie [10, 25])

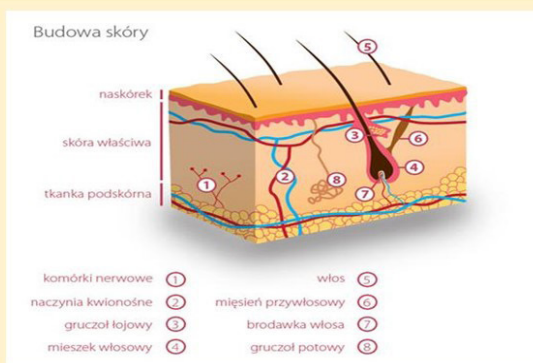
Narażenie przez skórę

Skóra, a zwłaszcza jej warstwa rogowa stanowi naturalną barierę ochronną organizmu, również przed przenikaniem nanocząstek. Jednak w przypadku zaburzeń prawidłowego stanu naskórka istnieje ryzyko penetracji nanocząstek do skóry właściwej. Nanocząstki metali (np. żelaza) mogą również przenikać do głębszych warstw skóry przez mieszki włosowe, gruczoły potowe i łojowe. Mieszki włosowe stanowią ponad 0,1% powierzchni skóry, co czyni tę potencjalną drogę narażenia istotną. W warunkach narażenia zawodowego absorpcja przez skórę może być ważną drogą narażenia u pracowników mających kontakt z nanomate-

riałami w postaci zawiesin, roztworów, emulsji wodno-olejowych i żeli (koloidów). Absorbpcję przez skórę mogą ułatwiać szczególne warunki pracy, jak np. wysoka wilgotność i ciśnienie [5, 6, 10].

Narażenie dermalne

Rozmiar cząstek	Przenikanie przez skórę
> 45 nm	Mało prawdopodobne
21 - 45 nm	Przenikanie przez uszkodzoną skórę
4 – 20 nm	Możliwe przenikanie, głównie przez mieszki włosowe
< 4 nm	Możliwe przenikanie przez nieuszkodzoną skórę (dane doświadczalne)



http://www.hydroarch.pl/wp-content/uploads/2013/11/budowa_skory_g%C5%82.jpg

Rysunek 5. Szkodliwe działanie nanocząstek po narażeniu przez skórę (opracowano na podstawie [10])

Narażenie drogą pokarmową

Narażenie pokarmowe na nanomateriały w warunkach narażenia zawodowego może mieć miejsce w przypadku bezpośredniego przeniesienia drogą ręka – usta, bądź też w przypadku połknięcia ziaren aerozoli odkrztuszanych w wyniku oczyszczania się dróg oddechowych. Przy przestrzeganiu podstawowych zasad higieny pracy powinno mieć marginalne znaczenie [7, 26, 34].

Potencjalne skutki narażenia

Najczęściej opisywane w raportach toksykologicznych skutki narażenia na nanomateriały to [2, 5, 6, 9, 12, 13]:

- ▶ stany zapalne płuc prowadzące do alergii i astmy, a nawet zmian nowotworowych, powodowane przez nanocząstki słabo rozpuszczalne, ziarniste i biotrwale (GBP), które z uwagi na dużą powierzchnię właściwą, osłabiają wydolność makrofagów odpowiedzialnych za proces fagocytozy. W efekcie cząstki te spowalniają proces oczyszczania się płuc, ulegają długotrwałej depozycji w pęcherzykach płucnych, wskutek czego dochodzi do tzw. przeładowania płuc
- ▶ zmiany zwłóknieniowe tkanki mięszkowej płuc, powodowane przede wszystkim przez nanomateriały o tzw. wysokim współczynniku kształtu (HARNs)
- ▶ zmiany w układzie sercowo-naczyniowym (zaburzenia rytmu serca, zmiany w układzie krzepnięcia krwi), które mogą być następstwem reakcji zapalnych, wynikających z bezpośredniej interakcji nanocząstek z krwinkami (czerwonymi i białymi), płytkami krwi lub komórkami wyściełającymi ściany naczyń krwionośnych. Zmiany takie wykazywano głównie w przypadku nanocząstek metali, nanorurek węglowych, fulerenów
- ▶ zmiany neurologiczne, w tym zmiany patologiczne w mózgu, powodowane głównie przez metale i tlenki metali
- ▶ kumulacja w narządach wewnętrznych: wątrobie, nerkach, śledzionie, gruczołach limfatycznych, komórkach układu rozrodczego. Zmiany obserwowane były w przypadku nanorurek węglowych, metali i tlenków metali, po narażeniu inhalacyjnym zwierząt doświadczalnych
- ▶ zmiany genotoksyczne (CNT, ZnO, SiO₂)
- ▶ działanie rakotwórcze: nano-TiO₂, sadza techniczna, MWCNT-7 (grupa 2B wg IARC).

Dane toksykologiczne wskazują, że wśród surowców stosowanych w ceramice technicznej potencjalnie największe zagrożenie związane jest z nanomateriałami tlenkowymi i metalami. Większość metali o wymiarze cząstek większym niż 100 nanometrów (tzw. postać *bulk*) stanowi zagrożenie dla zdrowia (działanie

toksyczne, rakotwórcze, mutagenne, szkodliwe na rozrodczość, neurotoksyczne, alergiczne). Dlatego też, biorąc pod uwagę wysoką reaktywność chemiczną nanocząstek metali na poziomie molekularnym, przypuszcza się, że mogą one wykazywać poziom toksyczności w stopniu co najmniej takim, jak cząstki większe. Jednak nie wszystkie nanomateriały należy uważać *a priori* za toksyczne tylko dlatego, że posiadają wymiar w skali nano. W stosunku do wielu nanomateriałów ceramicznych nie ma jednoznacznych wyników badań potwierdzających ich szkodliwe działanie (nanoglinki, ditlenek cyrkonu, hydroksyapatyty, materiały węglkowe).

Jeśli nanomateriał w postaci macierzystej (nie nano) ma właściwości rakotwórcze, mutagenne, teratogenne lub działające szkodliwie na rozrodczość bądź działa uczulająco na układ oddechowy lub skórę – należy założyć, że w skali nano będzie również wykazywał takie właściwości (o ile nie udowodniono inaczej).

Narażenie w miejscu pracy

Sytuacje sprzyjające narażeniu w środowisku pracy

Prawdopodobieństwo narażenia na dany nanomateriał zależy przede wszystkim od jego zdolności do uwalniania się do środowiska pracy. Największe zagrożenie dla pracowników stanowią czynności i procesy otwarte, przebiegające z możliwością uwalniania swobodnych nanocząstek (w postaci pyłów, cieczy, kropli aerozoli). Nanocząstki: związane w matrycach, zamknięte w kapsułach, wchodzące w skład powłok, stanowią nieznaczne zagrożenie, o ile nie są poddawane procesom mechanicznym lub termicznym [7, 8, 10, 23, 24, 34, 38].

Czynności sprzyjające narażeniu:

- ▶ pakowanie i rozpakowywanie surowców (otwieranie naczyń, zaworów, zdejmowanie uszczelek, opróżnianie opakowań, przelewanie roztworów, napełnianie naczyń reakcyjnych)
- ▶ mielenie, granulacja
- ▶ ważenie, filtracja, separacja
- ▶ sporządzanie roztworów z proszków: mieszanie, wytrząsanie, sonifikacja
- ▶ suszenie proszków (suszenie wstępne, suszenie rozpyłowe)
- ▶ inkorporacja nanoproszków do matrycy kompozytów ceramicznych
- ▶ topienie masy, odlewanie gęstw
- ▶ prasowanie (mechaniczne, hydrauliczne, udarowe, frykcyjne, izostatyczne)
- ▶ przetwarzanie i obróbka (cięcie, polerowanie, ścieranie, piaskowanie, szlifowanie mokre i suche)
- ▶ rozpylanie, natryskiwanie
- ▶ czyszczenie wyposażenia procesowego
- ▶ pobieranie próbek (kontrola jakości)
- ▶ wymiana filtrów
- ▶ czyszczenie miejsc pracy, podłóg, ścian
- ▶ usuwanie rozlanego materiału
- ▶ transport wewnętrzny surowców, przenoszenie surowców
- ▶ gospodarka odpadami (pakowanie, transport, magazynowanie)
- ▶ wszelkie sytuacje awaryjne (rozlanie, rozerwanie opakowań, rozszczelnienie instalacji procesowej).

Monitorowanie narażenia

Ocenę narażenia i nadzór nad warunkami pracy umożliwiają pracodawcy pomiary stężeń substancji chemicznych w powietrzu stanowisk pracy. W przypadku nanomateriałów, aktualnie nie ma ustalonych, opartych na kryteriach zdrowotnych wartości normatywów higienicznych, jak również wartości wskaźnikowych. Dla niektórych nanomateriałów rejestrowanych zgodnie z rozporządzeniem REACH ustalane są wartości DNEL (DNEL – pochodny poziom dawkowania (stężenia), przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian) (tab. 2).

Tabela 2. Propozycje wartości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy dla wybranych nanomateriałów (cyt. za [6])

Nanomateriał	OEL lub REL mg/m ³	DNEL mg/m ³	Odniesienie
MWCNT (baytubes)	8 h TWA = 0,05		Pauluhn, 2010; Niemcy (Bayer)
MWCNT (wyłącznie Nanocyl)	8 h TWA = 0,0025		Nanocyl 2009 (Belgia)
CNT (SWCNT i MWCNT)	8 h TWA = 0,001		NIOSH, 2013 (USA)
SWCNT i MWCNT	8 h TWA = 0,03		Nakanishi i wsp. 2011 (Japonia)
Fulereny		0,044 (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe)	Stone i wsp. 2010
Fulereny		0,0003 (narażenie inhalacyjne przewlekłe)	Stone i wsp. 2010
TiO ₂ (21 nm)		0,017 (narażenie inhalacyjne przewlekłe)	Stone i wsp. 2010
TiO ₂ (< 100 nm)	8 h TWA = 0,3		NIOSH, 2011 (USA)
TiO ₂ (> 100 nm)	8 h TWA = 2,4		NIOSH, 2011 (USA)
TiO ₂ (< 100 nm)	8 h TWA = 0,6		NEDO (USA)
Sadza techniczna	8 h TWA = 3,5 (PEL)		UK (HSE) 2013; NIOSH 2007

W niektórych krajach, np. w Wielkiej Brytanii, proponowane jest podejście pragmatyczne i stosowanie w ocenie narażenia tzw. dawki (poziomu) wyznaczającej (*benchmark dose/level*), jako dopuszczalnego poziomu narażenia [3]. I tak, dla nierozpuszczalnych i słabo rozpuszczalnych nanocząstek, nienależących do kategorii cząstek włóknistych, rakotwórczych, mutagennych i działających szkodliwie na rozrodczość proponuje się wartość dopuszczalnego

stężenia referencyjnego na poziomie: 0,066 x OEL (*occupational exposure limit*); dla nanocząstek dobrze rozpuszczalnych w wodzie na poziomie: 0,5 x OEL; dla nanocząstek o działaniu rakotwórczym, mutagennym i działających szkodliwie na rozrodczość: 0,1 x OEL; dla nanomateriałów włóknistych: 0,01 włókna/ml (przy definicji włókna: cząstka o współczynniku kształtu większym od 3:1 i długości powyżej 5000 nm). Należy pamiętać, że dawka wyznaczająca nie jest oparta na kryteriach zdrowotnych.

Przykłady innych propozycji wartości dopuszczalnych stężeń nanomateriałów w środowisku pracy podano w tabeli 2.

W przypadku nanomateriałów ocena narażenia wykonywana na podstawie pomiarów stężeń masowych substancji nie odzwierciedla w pełni wielkości narażenia, gdyż mały rozmiar i duża powierzchnia właściwa nanomateriałów powodują, że pył nawet o niskim stężeniu masowym może zawierać bardzo dużą ilość nanocząstek o dużej powierzchni aktywnej. Dlatego też proponuje się wartości referencyjne dla nanomateriałów (NRV) oparte na stężeniu liczbowym cząstek (tab. 3). NRV mają charakter wartości granicznych, których przekroczenie powinno skutkować zastosowaniem odpowiednich środków ograniczających narażenie. Są to wartości tymczasowe i mogą ulegać zmianie w miarę postępu wiedzy dotyczącej toksyczności nanomateriałów.

Przeprowadzenie oceny narażenia na podstawie pomiarów środowiska pracy w odniesieniu do wartości NRV wymaga zastosowania odpowiednich przyrządów i metod pomiarowych oraz strategii wykonywania pomiarów [27].

Tabela 3. Wartości referencyjne (NRV) dla wybranych kategorii nanomateriałów (NRV – *Nano Reference Value*), [14, 32, 35]

Kategoria	NRV (TWA-8h)	Przykłady
Sztywne, trwałe w środowisku nanowłókna, dla których nie można wykluczyć wystąpienia skutków podobnych do azbestu	0,01 włókien/cm ³	SWCNT lub MWCNT lub włókna tlenków metali, dla których nie wyklucza się działania podobnego do azbestu

Kategoria	NRV (TWA-8h)	Przykłady
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 ₃ O ₄ , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂
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 (nanoclay), sadza techniczna (carbon black), C ₆₀ , dendrymery, polistyren lub nanowłókna bez efektów, takich jak azbest
Ziarniste, nietrwałe w środowisku nanomateriały o wielkości w zakresie 1-100 nm	wartości NDS (OEL) jak dla substancji konwencjonalnych	cząstki lipidów w nanoemulsjach, mąki, sacharozy

Ocena ryzyka zawodowego

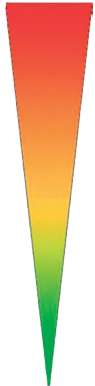
Jednym z podstawowych obowiązków pracodawcy w dziedzinie zapewnienia bezpiecznych warunków pracy jest przeprowadzenie oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem w środowisku pracy czynników niebezpiecznych oraz opracowanie systemu działań ochronnych.

Przy ocenie ryzyka zawodowego związanego z nanomateriałami ważne jest zrozumienie, że określenie: „nanocząstka, nanoobiekt, nanomateriał” obejmuje ogromną różnorodność materiałów o różnym składzie i budowie chemicznej, kształcie i wielkości. Trudno zatem znaleźć wspólną miarę toksyczności, którą można by zastosować do wszystkich nanocząstek. Dlatego też, podczas rozpatrywania informacji o zagrożeniach, jest absolutnie konieczne posiadanie danych dotyczących charakterystyki nanomateriałów tak szczegółowych, jak to możliwe. Samo określenie „nanocząstki tlenku cynku” lub „nanorurki węglowe” jest zbyt szerokie. Dane naukowe wskazują, że nawet niewielka zmiana parametrów fizykochemicznych nano-

materiałów może diametralnie zmieniać ich toksyczność. Na przykład wielościennie nanorurki węglowe typu MWCNT-7 zostały uznane przez IARC za prawdopodobnie rakotwórcze dla ludzi (kategoria 2B). Podstawą oceny były wystarczająco wiarygodne dowody badań na zwierzętach. W przypadku innych nanorurek MWCNT oraz nanorurek jednościennych SWCNT dowody działania rakotwórczego uznano za niewystarczające (kategoria 3), [5, 7, 12, 34].

W przypadku braku szczegółowych danych do identyfikacji zagrożeń pomocna może być kategoryzacja nanomateriałów pod kątem ryzyka jakie mogą stwarzać [1, 11, 33, 40]. Przykładem takiej kategoryzacji jest podział nanomateriałów zamieszczony w tabelach 3 i 4.

Tabela 4. Kategoryzacja nanomateriałów pod względem zagrożeń dla zdrowia wynikających z kształtu i rozpuszczalności nanomateriałów (opracowano na podstawie [7])

Kategoria zagrożenia		Charakterystyka nanomateriału
Zagrożenie wysokie		ślabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne (rozpuszczalność w wodzie < 100 mg/l) nanowłókna, spełniające kryteria WHO dla włókien
Zagrożenie średnie – wysokie		ślabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne (rozpuszczalność w wodzie < 100 mg/l) nanocząstki wykazujące specyficzną toksyczność i ślabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne HARNs inne niż włókna według kryteriów WHO
Zagrożenie średnie – niskie		ślabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne nanomateriały niewykazujące specyficznej toksyczności
Zagrożenie niskie		nanomateriały rozpuszczalne w wodzie

Ocenę ryzyka związanego ze stosowaniem nanomateriałów należy rozpatrywać indywidualnie w każdym przypadku, po dokładnej analizie właściwości danego nanomateriału oraz jego konkretnego zastosowania.

Podstawowe pytania do analizy ryzyka związanego z narażeniem na nanomateriały

- ▶ Jakiego nanomateriału ma zastosowanie?
- ▶ Czy jest tak zaprojektowany, że ma szczególne właściwości?
- ▶ Czy jest pochodzenia organicznego (oparty na węglu) czy nieorganicznego?
- ▶ Czy ma zmodyfikowaną powierzchnię?
- ▶ Czy ma zanieczyszczenia, które mogłyby wpływać na jego właściwości toksyczne (ekotoksyczne)?
- ▶ Jaką ma rozpuszczalność w wodzie?
- ▶ Jaki ma rozmiar cząstek (rozkład wielkości cząstek)?
- ▶ Jaki ma kształt (włóknisty, ziarnisty, płytkowy, o wysokim współczynniku kształtu)?
- ▶ Czy jest pylisty?
- ▶ Czy ma postać nie nano?
- ▶ Czy w postaci nie nano jest sklasyfikowany zgodnie z CLP jako rakotwórczy, mutagenny, teratogeny, działający szkodliwie na rozrodczość, uczulający?
- ▶ Czy ma w swoim składzie reaktywne metale?
- ▶ Czy nanomateriał jest fotoreaktywny?

Metody oceny ryzyka zawodowego

Obecnie nie ma wystarczającej wiedzy do przeprowadzenia ilościowej (opartej na pomiarach środowiska pracy) oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanomateriały. Z uwagi na brak obowiązujących prawnie wartości normatywnych oraz trudności metod pomiarowych, zaleca się stosowanie uproszczonych, jakościowych metod oceny ryzyka. Narzędzia stosowane do oceny ryzyka są sukcesywnie publikowane i aktualizowane w miarę postępu wiedzy o nanomateriałach w piśmiennictwie naukowym i poradnikach wydawanych przez wiodące w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy organizacje i instytuty badawcze [7, 26, 30, 34, 39].

Jednym z proponowanych narzędzi jakościowej oceny ryzyka jest adaptowana do specyfiki nanomateriałów metoda COSHH Essentials (*Control of*

Substances Hazardous to Health – utrzymywanie pod kontrolą substancji niebezpiecznych dla zdrowia) opracowana przez brytyjską inspekcję pracy (*Health and Safety Executive, HSE*), tzw. metoda control banding (zarządzanie pasmami ryzyka). Metoda ta umożliwia dobór środków ochronnych w odniesieniu do różnych kategorii zagrożeń (grup nanomateriałów) i różnych poziomów narażenia [7, 34]. Podstawowym kryterium zaszeregowania do odpowiedniej kategorii zagrożeń jest kształt nanomateriału (włóknisty, HARN, ziarnisty) i jego rozpuszczalność w wodzie, czyli czynniki decydujące o biotrwałości, natomiast o poziomie narażenia decyduje możliwość emisji do środowiska pracy i zdolność utrzymywania się w powietrzu (pylistość, rozkład wymiarowy cząstek itp.), [7].

Podobne rozwiązanie proponuje holenderska organizacja ds. stosowanych badań naukowych TNO – Innovation for Life, w której opracowano informatyczne narzędzie do jakościowej oceny ryzyka – Stoffenmanager Nano version 1.0. W tej ocenie nanomateriały kategoryzuje się do 5 grup (A-E) na podstawie takich parametrów, jak wielkość cząstek, rozpuszczalność w wodzie, struktura (materiały włókniste uznawane są za najbardziej toksyczne) oraz dostępnych informacji dotyczących zagrożeń dla zdrowia nanomateriałów i ich materiałów macierzystych. Natomiast w paśmie charakteryzującym narażenie uwzględnia się wiele zmiennych dotyczących np.: czasu i częstotliwości stosowania nanomateriału, stosowanych środków ochrony zbiorowej i środków ochrony indywidualnej, stężenia nanocząstek wynikające z małej lub dużej odległości stanowiska pracy od źródła emisji oraz stężenia tła [36].

Metoda *control banding* znalazła również odzwierciedlenie w specyfikacjach technicznych Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (International Organization for standardization, ISO): ISO/TS 12901-1:2012 i ISO/TS 12901- 2:2014 [17-18].

Podstawy bezpiecznej pracy z nanomateriałem

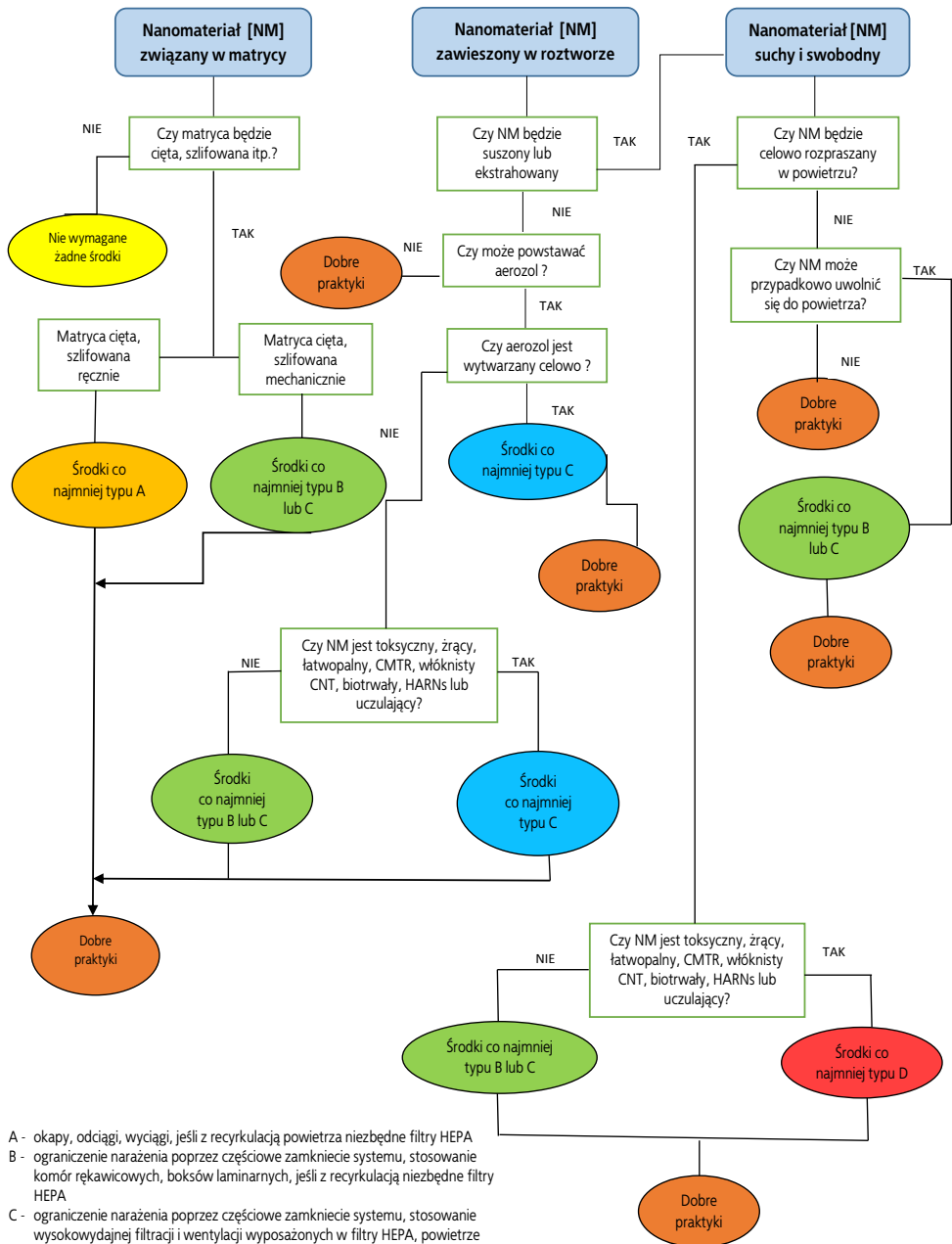
Każde potencjalne zagrożenie dla zdrowia wynikające z właściwości danego nanomateriału może być ograniczone przez opracowanie i przestrzeganie zasad bezpiecznego postępowania z nanomateriałem.

Zasada ostrożności

W sytuacji, gdy istnieje duży stopień niepewności naukowej co do zagrożeń, 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 przez **utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe.**

Ograniczenie narażenia powinno przebiegać już na etapie projektowania całego procesu pracy. Stanowiska pracy powinny być tak zaprojektowane, aby ograniczyć/wyeliminować wdychanie aerozoli. Podstawowe i niezbędne minimum to przestrzeganie ogólnych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy ustalonych w odniesieniu do zagrożeń chemicznych oraz zasad zawartych w dobrych praktykach laboratoryjnych i produkcyjnych.

Poniżej przedstawiono strategię doboru środków ograniczających narażenie w zależności od stopnia zagrożenia jaki stanowi stosowany nanomateriał, opracowaną przez grupę brytyjskich instytutów badawczych i jednostek odpowiedzialnych za bezpieczeństwo pracy (UK NanoSafety Group). Strategia ma na celu zapewnienie bezpiecznej pracy z nanomateriałami ze szczególnym uwzględnieniem nanorurek (Carbon nanotubes – CNT) i innych biotrwałych nanomateriałów o wysokim współczynniku kształtu (High aspect ratio nanomaterials – HARNs), [34].



- A - okapy, odciąg, wyciągi, jeśli z recykulacją powietrza niezbędne filtry HEPA
- B - ograniczenie narażenia poprzez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie komór rękawicowych, boksów laminarnych, jeśli z recykulacją niezbędne filtry HEPA
- C - ograniczenie narażenia poprzez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie wysokowydajnej filtracji i wentylacji wyposażonych w filtry HEPA, powietrze odprowadzane do bezpiecznego miejsca na zewnątrz
- D - ograniczenie ekspozycji do minimum poprzez stosowanie systemów zamkniętych. Systemy wentylacyjne wyposażone w filtry HEPA najwyższej klasy.

Środki ograniczające narażenie [7, 9, 1, 24, 25, 38, 40]

Hierarchia ustalania środków ochronnych i 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 w przypadku wykonywania pracy z nanomateriałami. Możliwa jest jednak zmiana niektórych form fizycznych danego nanomateriału w celu zredukowania jego uwalniania, np. przez:

- stosowanie materiału zwilżonego, który jest mniej pylisty
- związanie nanomateriału pylistego (proszku) przez stosowanie emulsji, żelu, zawiesin, roztworów dyspersyjnych i past.

Środki inżyniersko-techniczne (zapobieganie u źródła):

- ograniczanie uwalniania nanomateriałów przez izolowanie ich w systemach zamkniętych (hermetyzacja, automatyzacja procesów)
- izolowanie procesów lub części wyposażenia przez stosowanie osłon
- stosowanie odpowiednich podajników (plastikowe tuleje lub rękawy)
- tworzenie barier między operatorem a strefami niebezpiecznymi (osłony, kurtyny)
- stosowanie wysokowydajnej filtracji i wentylacji – stosowanie systemów wentylacyjnych, odciągów, wyciągów; okapów chemicznych, komór rękawicowych, boksów laminarnych:
 - urządzenia wentylacyjne powinny być wyposażone w filtry HEPA (High Efficiency Particulate Arrester), stosowanie tylko filtrów węglowych nie jest wystarczającym zabezpieczeniem. Zalecanym rozwiązaniem jest stosowanie komór laminarnych wyposażonych w filtry HEPA klasy II i III.
 - W przypadku stosowania nanorurek i nanocząstek biotrwałych (HARNs)

zalecane jest stosowanie komór laminarnych z filtrami HEPA klasy H14. W laboratoriach wysokiej klasy czystości (cleanrooms) zalecane są filtry ULPA pochłaniające cząstki 120 nm z wydajnością 99,999%.

- przy projektowaniu urządzeń wentylacyjnych należy brać pod uwagę właściwości wybuchowe nanomateriałów
- należy na bieżąco kontrolować i naprawiać nieszczelności i niedopasowane złącza systemów wentylacji, aby zapobiec wydostawaniu się nanomateriałów.

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

Środki administracyjno-organizacyjne:

- ograniczenie dostępu tylko dla osób upoważnionych (np. stosowanie kodowanych wejść)
- ograniczenie obszaru roboczego do pracowników bezpośrednio zaangażowanych przy pracach z nanomateriałem
- ograniczenie liczby pracowników mających kontakt z nanomateriałem przez stosowanie pracy zmianowej.
- stosowanie oznakowań miejsc o dużym ryzyku tworzenia pyłów i aerozoli.
- 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, które generują możliwie najmniej aerozoli.
- wyznaczenie strefy czystej i brudnej (odzież osobista musi być przechowywana oddzielnie)
- szkolenia pracowników (szkolenia celowane) na temat toksyczności stosowanych nanomateriałów i zagrożeń związanych z ich nieodpowiednim stosowaniem.

Pracodawca powinien:

- poinformować pracownika o rodzaju stosowanego nanomateriału i procesie w którym jest stosowany;

- zapoznać z wynikami przeprowadzonej oceny ryzyka/narażenia;
- zapoznać z wprowadzonymi środkami zapobiegawczymi oraz procedurami bezpiecznej pracy, postępowaniem awaryjnym (w przypadku rozlania, rozsypania nanomateriału),
- zapewnić odpowiedni nadzór nad pracownikami.

Pracownik powinien być pouczony o obowiązku zgłaszania wszelkich usterek i niedociągnięć w środkach ograniczających narażenie.

Szkolenia powinny obejmować naukę prawidłowego mycia rąk oraz prawidłowego zdejmowania odzieży i rękawic, w celu zapobiegania kontaminacji skóry.

- Opracowywanie i wdrożenie pisemnych procedur i instrukcji bezpiecznej pracy z nanomateriałem:

a) procedura czyszczenia stanowisk pracy minimalizująca narażenie

Należy zapewnić regularne czyszczenie 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 ścierki powinny być składowane jako odpad. Czyszczenie trzeba wykonywać w sposób bezpieczny, zapobiegający kontaktowi z odpadami. Personel wykonujący czynności powinien być pouczony o zagrożeniach oraz wyposażony w środki ochrony indywidualnej. Powinien być wprowadzony i dokumentowany szczegółowy plan czyszczenia wszystkich obszarów pracy.

- ▶ Nie zamiatać za pomocą szczotek, mioteł i innych narzędzi powodujących wzbudzenie pyłu.
- ▶ Nie stosować do czyszczenia powierzchni sprężonego powietrza.
- ▶ Nie używać do sprzątania zwykłych odkurzaczy (bez odpowiednich filtrów).

- b) procedury postępowania w wypadku awarii, wypadku, narażenia
- c) procedury postępowania z odpadami
- d) instrukcje prawidłowego użytkowania, obsługi, konserwacji sprzętu ochrony indywidualnej i technicznych środków bezpieczeństwa
- e) procedury odpowiedniej obsługi i okresowej konserwacji systemów wentylacji wyciągowej.

- Zapewnienie urządzeń do mycia rąk na stanowiskach pracy.
- Zapewnienie zmywalnych powierzchni (powierzchnie robocze, ściany, podłogi) łatwych w utrzymaniu czystości (w przypadku nanomateriałów należących do najwyższych grup ryzyka – podłogi powinny być wykonane z tworzywa lub żywicy).
- Bezwzględny zakaz jedzenia i picia na stanowisku pracy.
 - 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 (HSE, NIOSH).
- Zapewnienie przewozu/transportu nanomateriałów w zamkniętych opakowaniach.
- Rozważenie (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 w zamkniętych opakowaniach, jeśli nie są używane.
- ▶ Wykorzystywanie dobrych praktyk zawodowych np.:
 - stosowanie 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.

Środki ochrony indywidualnej

- ▶ Ochrony indywidualne dróg oddechowych (maski, półmaski z filtrami klasy nie niższej niż FFP3) lub w przypadku pracy dłuższej – sprzęt ze wspomaganie przepływu powietrza wyposażony w maski, półmaski skompletowane z filtrem klasy P3.
- ▶ Ochrony indywidualne dróg oddechowych: maski, półmaski o wskaźniku efektywności APF (APF – assigned protection factor) co najmniej 20, a w przypadku nanomateriałów o dużej toksyczności (nanorurki, nanozłotki biotrwałe) zalecany jest APF = 40.
- ▶ Ochrona oczu: okulary ochronne jako podstawowe wyposażenie.
- ▶ Odzież ochronna powinna być dobierana w zależności od stopnia zagrożenia:
 - do pracy krótkotrwałej np. fartuch laboratoryjny (nie bawełniany), zalecany z polietylenu (UK NanoSafety Group, 2016), koniecznie z regulowanymi mankietami na nadgarstkach; ubranie dwuczęściowe (spodnie bez mankietów); obuwie z materiałów o niskiej przenikalności (skóra)
 - do prac długotrwałych lub przebiegających z dużym ryzykiem pylenia nanomateriału odzież ochronna typ 5, kombinezony z tworzywa o właściwościach barierowych np. TYVEC/TYCHEM.

Odzież zanieczyszczona nanomateriałami pylistymi powinna być natychmiast wymieniana na czystą. Odzież zanieczyszczona powinna być przechowywana w zamkniętych (oznakowanych) pojemnikach lub workach – do czasu oddania jej do prania.

- ▶ Stosowanie rękawic jednorazowych. Rękawice muszą być odporne na działanie innych czynników chemicznych (i formy macierzystej substancji). W przypadku nanomateriałów o dużej toksyczności rękawice powinny być odporne na przenikanie bakteriofaga Phi-X 174 (ASTM F1671-97b/ISO 16604) (28 nm).
- ▶ Rękawice powinny obejmować dłonie i nadgarstki oraz powinny być zakładane „na zakładkę” z rękawami fartucha. Zalecane jest również zakładanie rękawic podwójnych, gdy praca przebiega z nanocząstkami, których formy „bulk” są niebezpieczne (CMR – rakotwórcze, mutagenne i działające na rozrodczość) lub HARNs. Należy myć ręce wodą z mydłem natychmiast po zdjęciu rękawic. Rękawice należy wymieniać w każdym przypadku, gdy są widoczne ślady ich zużycia. Zużyte rękawice powinny być przechowywane w zamkniętych, plastikowych workach, w obszarze roboczym, aż do przekazania ich do likwidacji w formie odpadu.

Podsumowanie

Zarządzanie ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanomateriały powinno być integralną częścią systemu zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy w zakładach pracy, w których może wystąpić narażenie. Wyniki oceny ryzyka stanowią podstawę do podejmowania odpowiednich działań zapobiegawczych ograniczających potencjalne narażenie. Celem autorów poradnika było ułatwienie pracodawcom i służbom bhp opracowanie planu bezpiecznej pracy z nanomateriałami.

1. Braakhuis H.M., Oomen A.G., Cassee F.R. (2016): *Grouping nanomaterials to predict their potential to induce pulmonary inflammation*. Toxicology and Applied Pharmacology 299: 3–7; (doi:10.1016/j.taap.2015.11.009).
2. Braakhuis H.M., Park M.V.D.Z., Gosens I., De Jong W.H., Cassee F.R. (2014): *Physico-chemical characteristics of nanomaterials that affect pulmonary inflammation*. Part. Fibre Toxicol. 11:18.
3. BSI (2007). *Published Document (PD) 6699-2: Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured NMs*.
4. 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).
5. 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.
6. Drew R., Hagen T. (2015). *Engineered Nanomaterials: An Update on the Toxicology and Work Health Hazards*. Safe Work Australia, ISBN: 978-1-76028-042-0 [PDF]. <http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/899/engineered-nanomaterials-update-toxicology.pdf>
7. EC, 2014 a. *Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterials at work. Guidance for employers and health and safety practitioners*. Employment, Social Affairs & Inclusion.
8. EC, 2014 b. *Working Safely with Manufactured Nanomaterials. Guidance for workers*. Employment, Social Affairs & Inclusion.
9. ECETOC Technical Report No. 122. (2014): *Poorly Soluble Particles / Lung Overload*. ISSN-2079-1526-122 (online).
10. EHS-DOC-035 v.3. *Nanomaterials Safety Guidelines. Environmental Health and Safety*. Concordia University. https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf
11. Gebel T., Foth H., Damm G., Freyberger A., Kramer P.J., Lilienblum W., Rohl C., Schupp T., Weiss C., Wollin K.M., Hengstler J.G. (2014). *Manufactured nanomaterials:*

- categorization and approaches to hazard assessment*. Arch. Toxicol. 88: 2191-2211 (doi:10.1007/s00204-014-1383-7).
12. IARC *Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Volume 111 in preparation.
 13. IARC *Monographs 93 (2010) Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc*. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>
 14. IFA (2012). *Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures*. Institut fuer Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. <http://www.dguv.de/ifa/en/fac/nanopartikel/beurteilungsmasstaebe/index.jsp>.
 15. ISO TS/27687:2008 *Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate*.
 16. ISO/TR 11360:2010 *Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials*.
 17. ISO/TS 12901-1:2012 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches*.
 18. ISO/TS 12901-2:2014 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Use of the control banding approach*.
 19. Jurczyk M., Jakubowicz J. (2004): *Nanomateriały ceramiczne*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań.
 20. KE (2007). *Dokument referencyjny dla najlepszych technik dostępnych (BAT) dla przemysłu ceramicznego*. https://www.mos.gov.pl/fileadmin/introduction/images/BAT_dla_przemyslu_ceramicznego.pdf
 21. Kurzydłowski K., Lewandowska M.: *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*. PWN 2011, s. 280.
 22. NIOSH (2011) Current intelligence bulletin 63: *Occupational exposure to titanium dioxide*. United States National Institute for Occupational Safety and Health, Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>.
 23. NIOSH [2013] *Current strategies for engineering controls in nanomaterial production and downstream handling processes*. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2014–102.
 24. NIOSH [2016] *Building a safety program to protect the nanotechnology workforce: a guide for small to medium-sized enterprises*. By Hodson L., Hull M. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and

Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2016-102.

25. Obersdörster G., Obersdörster E., Obersdörster J. (2005): *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles*. Environ Health Perspect 113: 823-839.
26. OECD (2012) *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
27. OECD, 2015 *Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces*. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 55. ENV/JM/MONO(2015)19
28. Pampuch R. (2005): *Współczesne materiały ceramiczne*. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.
29. Pampuch R. (2002): *Kompozyty ceramiczne*. Kompozyty (Composites) 2: 3-16.
30. Pośniak M., Dobrzyńska E., Szewczyńska M. (2012): *Projektowane nanomateriały w środowisku pracy. Narzędzia do oceny ryzyka*. Przemysł Chemiczny 91/4: 588-593.
31. Raabe J., Bobryk E. (1997): *Ceramika funkcjonalna: metody otrzymywania i własności*. Oficyna Wydaw. Politechniki Warszawskiej, Warszawa.
32. RIVM (2010) *Provisional nano-reference values* (in Dutch). RIVM Report 601044001/2010. Dekkers S and de Heer C. Dutch National Institute for Public Health and the Environment. <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601044001.pdf>.
33. Sellers K., Deleebeeck N.M.E., Messiean M., Jackson M., Bleeker E.A.J., Sijm D.T.H.M., van Broekhuizen F.A. (2015): *Grouping nanomaterials: A strategy towards grouping and read-across*. In RIVM Report 2015-0061; National Institute of Public Health and the Environment (RIVM): Bilthoven, The Netherlands, 2015.
34. UKNPSG (2016) *Working Safely with Nanomaterials in Research & Development*. Second edition. The UK NanoSafety Group. http://www.gla.ac.uk/media/media_259466_en.pdf
35. Van Broeckhuizen P, Van Veelen W., Streekstra W.H., Schulte P., Reijnders L. (2012): *Exposure limits for nanoparticles: report of an international workshop on nano reference values*. Annals of Occupational Hygiene 56: 515-524.

36. van Duuren-Stuurman B., Vink S.R., Verbist K.J., Heussen H.G., Brouwer D.H., Kroese D.E., Van Niftrik M.F., Tielemans E., Fransman W. (2012): *Stoffenmanager Nano version 1.0: a web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects*. Ann. Occup. Hyg. 56: 525–541.
37. Wicińska P.: *Materiałoznawstwo i korozja – CERAMIKA*. <http://mt.ch.pw.edu.pl/file/ceramika1.pdf>
38. Zapór L. (2016): *Nanododatki w materiałach kompozytowych jako potencjalny czynnik narażenia zawodowego*. Przemysł Chemiczny 95 (7): 1342-1347.
39. Zapór L. (2016): *Strategia grupowania nanomateriałów*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 3 (89),: 5-15.
40. Zapór L. (2013): *Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego*. CIOP-PIB, s. 40 (ISBN 978-83-7373-143-1).