

dr inż. ELŻBIETA JANKOWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Nanoobiekty w środowisku pracy¹

Słowa kluczowe: nanotechnologie, nanomateriały, nanoobiekty, powietrze na stanowiskach pracy, ocena potencjalnego narażenia.

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, nano-objects, workplace air, evaluation of potential exposure.

W artykule przedstawiono niektóre zagadnienia związane z nanoobiektami (nazwa zwyczajowa: nanocząstki) i metodami badania ich parametrów.

Podano definicje, przepisy prawne i normy oraz projekty badawcze ukierunkowane na uzyskanie wyników związanych z rzeczywistym narażeniem na nanoobiekty.

Przedstawiono także przykładowe podejście do oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty występujące w środowisku pracy.

WPROWADZENIE

Nanotechnologia, tzn. produkcja bazująca na różnych nowo zaprojektowanych nanoobiektach – MNOs, *manufactured nano-objects* (nanocząstkach – ENP, *engineered nanoparticles* – nazwa zwyczajowa), ma coraz większy wpływ na codzienne życie ludzi zamieszkujących państwa uprzemysłowione. Dlatego zarówno w Polsce, jak i na świecie wzrastają wymagania społeczne w zakresie uzyskania wiarygodnych i ogólnie dostępnych informacji odnośnie do możliwych negatywnych skutków zdrowotnych wynikających z narażenia na nanoobiekty (*Oberdörster* i in. 2004; *Oberdörster* i in. 2005; *Balshaw* i in. 2005; *Bihari* i in. 2009; *Kreyling* i in. 2009). Szczególnie są zainteresowani takimi badaniami producenci nanoobiektów oraz naukowcy, gdyż obecnie problem skutków zdrowotnych nanoobiektów jest bardzo mało rozpoznany. Zebranie wiarygodnych informacji jest niezbędne przed wprowadzeniem do powszechnego stosowania nanoobiektów, aby uniknąć w przyszłości potencjalnych problemów zdrowotnych podobnych do tych, które są np. związane ze światową produkcją i stosowaniem azbestu. Zgodnie z aktualnie przyjętą terminologią, cząstki o nanowymiarach pochodzące z takich procesów, jak np. spawanie lub spalanie olejów w silnikach Diesla, są definiowane jako cząstki ultradrobne i termin nanoobiekty nie znajduje w tym przypadku zastosowania.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego "Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy" dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

NANOMATERIAŁY - DEFINICJE

W celu wprowadzenia jednolitych terminów stosowanych do określenia zagadnień związanych z nanomateriałami została opracowana specyfikacja techniczna (ISO/TS 27687:2008), w której podano takie podstawowe definicje określające terminy z tego zakresu, jak:

- nanoskala – zakres wymiarowy od 1 do 100 nm
- nanoobiekt – materiał, którego jeden, dwa lub trzy wymiary zewnętrzne są w nanoskali
- cząstka – drobna część materii z określonymi fizycznymi granicami
- aglomerat – zbiór cząstek, agregatów lub ich mieszanin związanych słabymi siłami (np. siłami Van der Waals'a), których zewnętrzna powierzchnia jest zbliżona do sumy powierzchni indywidualnych składników
- agregat – zbiór cząstek związanych silnymi siłami, których zewnętrzna powierzchnia może być znacznie mniejsza od sumy powierzchni indywidualnych składników
- nanocząstka – nanoobiekt o trzech zewnętrznych wymiarach w nanoskali
- nanopłytki – nanoobiekt z jednym zewnętrznym wymiarem w nanoskali i znacznie większymi dwoma pozostałymi zewnętrznymi wymiarami; najmniejszy zewnętrzny wymiar jest grubością nanopłytki, dwa znacznie większe wymiary mogą różnić się od wymiaru w nanoskali więcej niż trzy razy, a większe zewnętrzne wymiary niekoniecznie muszą być w nanoskali
- nanowłókno – nanoobiekt z dwoma podobnymi zewnętrznymi wymiarami w nanoskali i z trzecim wymiarem znacznie większym; dwa podobne zewnętrzne wymiary mogą różnić się mniej niż trzy razy i znacznie większy trzeci wymiar może różnić się od dwóch pozostałych więcej niż trzy razy; nanowłókno może być giętkie lub sztywne
- nanorurka – puste nanowłókno
- nanopręt – pełne nanowłókno
- nanokabel – przewodzący lub półprzewodzący nanopręt
- cząstka ultradrobna – cząstka o równoważnym wymiarze mniejszym niż 100 nm; termin ten jest często stosowany w kontekście cząstek wytworzonych w wyniku procesu.

W celu zdefiniowania nanomateriałów, głównie z uwagi na ich odniesienie do uregulowań prawnych, niektóre organizacje zaproponowały inne definicje niż przedstawione w ISO/TS 27687:2008.

W Międzynarodowej Radzie Stowarzyszeń Chemicznych (ICCA, International Council of Chemical Associations) stwierdzono (ICCA 2010), że kluczowymi zasadami w podejściu do zharmonizowania definicji dotyczącej nanomateriałów, uznanej przez globalny przemysł chemiczny, jest określenie nanomateriałów jako:

- substancji stałych złożonych z cząstek
- celowo wyprodukowanych w nanoskali
- składających się z nanoobjektów, których przynajmniej jeden wymiar jest z zakresu od 1 do 100 nm (ISO/TS 27687:2008), w ilościach granicznych 10% wagowych lub więcej nanoobjektów
- ich agregatów i aglomeratów w ilościach granicznych 50% wagowych lub więcej.

W ICCA przyjęto definicję nanomateriału, opierając się na definicji substancji zgodnie z artykułem 3. REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). Za wartości graniczne zaproponowano przyjęcie wartości w procentach wagowych nanoobjektów i/lub ich aglomeratów i agregatów, uzasadniając to faktem, że stężenie masowe – ogólnie stosowane w prawie chemicznym – lepiej charakteryzuje działanie biologiczne nanomateriałów w kontekście dawka/odpowiedź niż stężenie liczbowe. Za kryterium podziału na wartości graniczne w procentach wagowych w ICCA przyjęto metodę uzyskiwania nanoobjektów: tzw. "top-down", czyli rozdrobnienia struktury materiałów wyjściowo makro- lub mikroskopowych i tzw. "bottom-up", czyli budowania z pojedynczych atomów lub cząstek. Dla procesów top-down przyjęto za wartość graniczną 10% wagowych lub więcej nanoobjektów, zgodnie z definicją ISO (włączając aglomeraty i agregaty o

przynajmniej jednym wymiarze poniżej 100 nm). Natomiast dla procesów *bottom-up* przyjęto za wartość graniczną 50% wagowych lub więcej nanoobjektów w postaci agregatów i aglomeratów. W tym przypadku stosunek powierzchni do objętości zwykle wynosi $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

W marcu 2010 r. Komisja Europejska poprosiła Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) o opinię dotyczącą podstaw naukowych definicji dotyczącej nanomateriału. Wynikało to z konieczności podjęcia działań zmierzających do efektywnego wdrożenia istniejącego prawa i podjęcia międzynarodowych prac w zakresie dialogu odnośnie do definicji dotyczących nanotechnologii (EC, SANCO C7). W szczególności SCENIHR został poproszony o zidentyfikowanie:

- rodzajów fizycznych i chemicznych właściwości nanomateriałów
- wartości granicznych, przy których właściwości specyficzne nanomateriałów mogą być istotne
- potencjalnych metodologii do scharakteryzowania nanomateriałów.

Po publicznych konsultacjach SCENIHR w dniu 8 grudnia 2010 r. przedstawił naukowe podstawy do formułowania definicji nanomateriałów. Według SCENIHR obecnie brak jest danych naukowych do wskazania jednego specyficznego górnego wymiaru determinującego specjalne właściwości nanomateriałów w nanoskali, który aktualnie jest przyjmowany jako 100 nm (SCENIHR 2010). Stosowanie bowiem tylko jednej górnej granicy może być zbyt ograniczeniem w klasyfikacji nanomateriałów. Należy zatem wziąć pod uwagę cały zakres wymiaru nano, a mianowicie $1 \div 999 \text{ nm}$, a następnie określić pośrednie górne wartości graniczne, np. 500 nm jako wyższą górną wartość graniczną i 100 nm jako niższą górną wartość graniczną. Przy takim założeniu podział na kategorie jest następujący:

- kategoria 1. – wymiar cząstek $> 500 \text{ nm}$. Jeśli wymiar (np. średni, mediana) cząstek materiału jest powyżej 500 nm, to można przypuszczać, że rozkład wymiarowy w dolnym zakresie najprawdopodobniej będzie powyżej niższej górnej wartości granicznej 100 nm. Powinno to jednak być potwierdzone przez określenie rozkładu wymiarowego cząstek. Konieczności dalszej oceny, w związku z możliwością wystąpienia nanospecyfiki cząstek, może być nadany niższy priorytet i można poprzestać na klasycznej ocenie ryzyka dokonanej na podstawie oceny natury materiału składającego się z cząstek
- kategoria 2. – $500 \text{ nm} > \text{wymiar cząstek} > 100 \text{ nm}$. Gdy wymiar jest $< 500 \text{ nm}$, to wtedy jest bardziej prawdopodobne, że część rozkładu wymiarowego cząstek będzie w obszarze wymiarowym poniżej 100 nm i taki materiał może być uznawany za nanomateriał. W tym przypadku powinna być przeprowadzona bardziej dokładna charakterystyka cząstek i ocena ryzyka wynikająca z ich nanospecyfiki. Zakłada się, że nanospecyfika występuje wtedy, jeżeli $> 0,15\%$ liczbowego rozkładu wymiarowego jest dla cząstek o wymiarach $< 100 \text{ nm}$. Jeżeli nie występuje nanospecyfika, to ocenie ryzyka może być nadany niższy priorytet i można poprzestać na klasycznej ocenie ryzyka dokonanej na podstawie oceny natury materiału składającego się z cząstek
- kategoria 3. – $100 \text{ nm} > \text{wymiar cząstek} > 1 \text{ nm}$. Materiał jest uznawany za nanomateriał i należy dokonać oceny ryzyka na bazie nanospecyfiki. Za dodatkową wartość graniczną może być przyjęty wskaźnik stosowany do kwalifikowania cząstek o wymiarach poniżej 100 nm, np. stosunek powierzchni do objętości $> 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Aby scharakteryzować cząstki w każdej z wymienionych kategorii, powinny być udostępnione, oprócz wyników badań, także informacje dotyczące zastosowanej podczas badań metody.

Różne sposoby ujęcia zagadnienia oceny ryzyka, w tym na podstawie omówionej kategoryzacji cząstek według ich wymiarów, zostały szczegółowo przedstawione w rozdziale: Ocena ryzyka wynikająca z potencjalnego narażenia na nanomateriały.

W dniu 20.10.2011 r. w „Official Journal of the European Union” (L 275/38) opublikowano definicję nanomateriału jako Commission recommendation z dnia 18.10. 2011 r. Definicja nano-

materiału jest rekomendowana do stosowania przez państwa członkowskie Unii Europejskiej, agencje UE oraz ekonomistów i jest następująca:

1. Nanomateriał jest to naturalny, przypadkowo lub specjalnie wytworzony materiał zawierający cząstki, które występują jako cząstki pojedyncze albo jako agregaty, albo aglomeraty oraz w którym 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarowym ma co najmniej jeden zewnętrzny wymiar w zakresie $1 \div 100$ nm. W uzasadnionych przypadkach, gdy dotyczy to ochrony środowiska, ochrony zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, wymaganie 50% i więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarowym może być zmienione i może przyjmować wartości z zakresu $1 \div 50\%$. Fulereny, grafeny i jednościenne nanorurki, o co najmniej jednym wymiarze zewnętrznym poniżej 1 nm powinny być także uznawane za nanomateriały.
2. Jeżeli ze względów technicznych jest to możliwe i wymagane w danym systemie prawnym, to stosowanie się do definicji przedstawionej w punkcie 1. może być ustalone na podstawie określania powierzchni właściwej w odniesieniu do objętości materiału. Materiał może być uznawany za nanomateriał, zgodnie z definicją w punkcie 1., gdy określona powierzchnia właściwa w odniesieniu do objętości materiału jest większa niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Jednak materiał, który spełnia kryterium w odniesieniu do jego liczbowego rozkładu wymiarowego cząstek zgodnie z definicją w punkcie 1., należy uznać za nanomateriał, nawet w przypadku gdy specyficzna powierzchnia w odniesieniu do objętości materiału jest mniejsza niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Przedstawione w „Official Journal of the European Union” definicje „cząstki” „aglomeratu” i „agregatu” są zgodne z definicjami podanymi w specyfikacji technicznej (ISO/TS 27687:2008).

NANOMATERIAŁY – RODZAJE I ICH ZASTOSOWANIE

Niektóre materiały, które są obecnie traktowane jako nanomateriały, są na rynku już od dawna dostępne. Na przykład sadza jest prawie od 100 lat stosowana jako składnik wzmacniający strukturę opon samochodowych (The Handbook...). Do nanomateriałów stosowanych od dawna należą również: krzemionka (SiO_2), ditlenek tytanu (TiO_2) i tlenek cynku (ZnO). Te nanomateriały, wraz z ostatnio powszechnie wprowadzanymi na rynek nanocząstkami srebra, są materiałami najczęściej wykorzystywanymi do produkcji dostępnych na rynku wyrobów zawierających nanoobiekty (JRC 2010).

Na rynek światowy ciągle są wprowadzane nowe nanomateriały. Obecnie do często stosowanych w badaniach naukowych i rozwojowych należą również takie nanomateriały, jak: aluminium, tlenek aluminium, wodorotlenek aluminium, tlenek antymonu, pięciotlenek antymonu, węglan baru, tlenek bizmutu, tlenek boru, tlenek wapnia, tlenek ceru, tlenek chromu, kobalt, tlenek kobaltu, złoto koloidalne, tlenek miedzi (II), dendrymery, tlenek dysprozu, fulereny, ditlenek germanu, tlenek indu, żelazo, tenki żelaza, tlenek lantanu, tytanian litu, tlenek manganu, tlenek molibdenu, nanokleje, tlenek neodymu, nikiel, niob, pallad, platyna, polietylen, polistyren, tlenek prazeodymu, rod, tlenek samaru, jednościenne i wielościenne rurki węglowe, tantal, tlenek terbu, wolfram, tlenek irydu i tlenek cyrkonu (EC, SEC 2009).

Dzięki zastosowaniu nanomateriałów konsumenci użytkują produkty: lżejsze, mocniejsze, czystsze, tańsze, wydajniejsze, dokładniejsze i estetyczniejsze (JRC 2010). Produkty zawierające nanomateriały mogą poprawić jakość naszego życia, np. przez stosowanie "inteligentnych" leków, lepszych narzędzi diagnostyki medycznej, szybszych komputerów czy czystszej energetyki.

Przykładami produktów zawierających nanomateriały są: kosmetyki i produkty higieny osobistej, farby i powłoki, produkty domowe, katalizatory i smary, produkty sportowe, tkaniny, produkty medyczne i ochrony zdrowia, składniki odżywcze, opakowania spożywcze, środki chemiczne stosowane w rolnictwie, weterynaryjne środki medyczne, materiały budowlane, broń i materiały wybuchowe oraz elektronika użytkowa. Około jedną trzecią tych produktów stanowią kosmetyki do opalania lub ochrony skóry, czyli produkty mające bezpośredni kontakt z ciałem ludzkim,

dlatego bezpieczeństwo stosowania produktów zawierających nanomateriały jest przedmiotem wielu badań i dyskusji.

Należy podkreślić, że rozwój w zakresie wytwarzania i stosowania nanomateriałów jest bardzo szybki i dlatego w najbliższych latach przewiduje się ich intensywne wykorzystywanie, np. w: sektorach medycznym i farmaceutycznym, bionanotechnologii i bioczuJNIkach, energetyce (w tym w ogniwach paliwowych, bateriach i ogniwach fotowoltaicznych), sektorze ochrony środowiska (w tym uzdatniania wody), sektorze samochodowym, lotniczym, sektorze budowlanym (w tym materiałów zbrojeniowych), kompozytach oraz elektronice, optoelektronice i fotonice.

NARAŻENIE NA NANOObIEKTY

Obecnie grupami zawodowymi, które mogą być narażone na nanoobiekty, są:

- pracownicy zatrudnieni w obszarach związanych z dostarczaniem nanotechnologii
- nanobadacze, czyli pracownicy uczelni i instytutów badawczych
- nanoproducenci, czyli użytkownicy nanotechnologii (np. zakłady produkcyjne, usługowe, itd.)
- konsumenci, czyli użytkownicy produktów zawierających nanoobiekty.

Z punktu widzenia ochrony człowieka i środowiska naturalnego przed nanoobiektami, emitowanymi do powietrza podczas ich wytwarzania i stosowania, konieczne jest prowadzenie badań, które umożliwiałyby dokonywanie oceny rzeczywistego narażenia i oceny ryzyka zawodowego, a także dobranie i stosowanie właściwych środków ochrony, przede wszystkim zbiorowej, zapewniającej zarówno odpowiednią ochronę człowieka, jak i środowiska naturalnego. Ważnym zagadnieniem jest również ocena wpływu na zdrowie człowieka nanoobiektów zawartych w produktach, które są lub będą stosowane powszechnie przez społeczeństwo i które będą przedostawały się do organizmu, pozostając w nim przez pewien czas, m.in. w wyniku stosowania: preparatów do czyszczenia i odkażania, kremów, leków, past do zębów czy szczoteczki do zębów z ochroną bakteryjną.

Wzrastająca wciąż liczba firm wytwarzających lub stosujących nanoobiekty oraz duże zainteresowanie nanotechnologiami wpłynęły na wzrost liczby publikacji z tego zakresu, jednakże liczba publikacji bezpośrednio związanych z emisją i narażeniem na nanoobiekty jest nadal dość ograniczona, a wyniki tych badań nie mogą stanowić podstawy do oceny rzeczywistego narażenia (*Fujitani i in. 2008; Han i in. 2008; Tsai i in. 2009; Yeganeh i in. 2008; Brouwer i in. 2009; Jankowska, Zatorski 2009; Hagedorfer i in. 2010; Kumar i in. 2010; Marra i in. 2010; Sahu, Biswas 2010; Schulte i in. 2010; Broekhuizen i in. 2011; Kreyling i in. 2011; Ogura i in. 2011; Stebounova i in. 2011*).

Obecny stan wiedzy w zakresie metod badawczych stosowanych do określania parametrów cząstek uniemożliwia dokładne określenie, jaka liczba mierzonych cząstek to nanoobiekty, a jaka to wszechobecne cząstki ultradrobne pochodzące np. ze spalania olejów napędowych w silnikach Diesla lub obecne w powietrzu w wyniku np. obecności i ruchu osób przebywających w pomieszczeniach. W związku z powyższym, analiza większości dostępnych wyników może być prowadzona tylko pod kątem oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty.

METODY BADANIA PARAMETRÓW NANOObIEKTÓW

W przypadku stanowisk pracy, na których są emitowane zanieczyszczenia w wyniku realizacji typowych procesów produkcyjnych, do określania parametrów charakteryzujących zanieczyszczenia są stosowane różne, z reguły zdefiniowane metody badawcze. Do oceny narażenia jest przede wszystkim stosowana dozymetria indywidualna, natomiast w badaniach mających na celu identyfikację źródeł emisji i dobór środków ochronnych są stosowane różne techniki w zależności od rodzajów tych źródeł i wymagań w zakresie typu ochrony przewidywanej do zastosowania (np.:

hermetyzacja, częściowa obudowa czy odciąg miejscowy zakończony ssawką). Do podstawowych parametrów charakteryzujących takie zanieczyszczenia możemy zaliczyć ich stężenie masowe, zwykle oznaczane metodą grawimetryczną, a także wymiary cząstek.

W przypadku badania narażenia na nanoobiekty trudno jednak jednoznacznie określić najbardziej istotne parametry charakteryzujące ich emisję. Obecnie częściej uważa się, że takimi parametrami są: powierzchnie nanoobektów, ich wymiar oraz stężenie liczbowe, a nie stężenie masowe. Podstawą metod stosowanych do oznaczenia tych parametrów nie są z reguły pomiary w odniesieniu do średnicy aerodynamicznej cząstek, która jest najbardziej istotna z uwagi na ocenę procesu osadzania się cząstek w układzie oddechowym człowieka. W związku z powyższym, w badaniach parametrów charakteryzujących nanoobiekty są zazwyczaj stosowane jednocześnie różne przyrządy pomiarowe umożliwiające określenie: powierzchni, liczby i masy cząstek oraz ich wymiarów, a także metody mikroskopowe, w celu zobrazowania struktury badanych nanoobektów (Mark 2007; ISO/TR 27628:2007; ISO/TS 27687:2008). W tabeli 1. zestawiono metody badawcze stosowane do pomiarów parametrów charakteryzujących nanoobiekty.

Tabela 1.

Aparatura badawcza stosowana do pomiaru parametrów nanoobektów (Mark 2007)

Parametr	Aparatura	Uwagi
Stężenie masowe	impaktory kaskadowe	impaktory kaskadowe z punktem odcięcia około 100 nm – możliwość grawimetrycznej i chemicznej analizy próbek
	rodzaj wagi oscylacyjnej (<i>tapered element oscillating microbalance</i> – TEOM)	urządzenie do pomiaru stężenia masowego nanoobektów w funkcji czasu
	automatyczny impaktor kaskadowy (<i>electrical low pressure impactor</i> – ELPI)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica aerodynamiczna) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich aktywnej powierzchni; stężenie masowe może być określone, gdy znany jest ładunek cząstek i ich gęstość
	system analizy wymiarowej cząstek (<i>scanning mobility particle sizer</i> – SMPS)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica ruchliwości) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich liczby, dający rozkład wymiarowy cząstek; stężenie masowe może być określone, gdy znany jest kształt cząstek i ich gęstość
Stężenie liczbowe	kondensacyjny licznik cząstek (<i>condensation particle counter</i> – CPC)	przyrząd umożliwiający pomiar stężeń liczbowych cząstek w zakresie wymiarowym zdeterminowanym zakresami detekcji
	SMPS	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica ruchliwości) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich liczby, dający rozkład wymiarowy cząstek
	mikroskop elektronowy	przyrząd umożliwiający określenie stężeń liczbowych cząstek oraz określenie specyfiki ich kształtów
	ELPI	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica aerodynamiczna) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich aktywnej powierzchni; daje rozkład wymiarowy cząstek; dane mogą być interpretowane do stężenia liczbowego

cd. tab. 1.

Parametr	Aparatura	Uwagi
Stężenie powierzchniowe	jonizator dyfuzyjny (<i>diffusion charger</i>)	przyrząd umożliwiający pomiar aktywnej powierzchni cząstek; może być użyty do pomiaru nanoobjektów tylko wtedy, jeżeli jest stosowany z właściwym separatorem wstępnym
	ELPI	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica aerodynamiczna) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich aktywnej powierzchni
	mikroskop elektronowy	przyrząd umożliwiający określenie powierzchni cząstek w odniesieniu do ich wymiarów i kształtów
	SMPS	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica ruchliwości) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich liczby; dane mogą być interpretowane w odniesieniu do powierzchni
	SMPS i ELPI stosowane jednocześnie	różnice w pomiarach aerodynamiki i ruchliwości mogą być zastosowane do wnioskowania o wymiarach frakcyjnych cząstek, które mogą być następnie użyte do oceny powierzchni

WYMAGANIA PRAWNE, NORMY I DZIAŁANIA ORGANIZACJI WSPÓLNOTY GOSPODARCZEJ I ROZWOJU (OECD)

Systematyzowanie zagadnień związanych z nanotechnologiami w postaci przepisów prawa oraz norm jest ważnym mechanizmem w procesie tworzenia dobrych praktyk ochrony człowieka przed szkodliwym działaniem nanoobjektów. Obecnie nie ma przepisów ściśle związanych z nanomateriałami. Niemniej jednak aspekty dotyczące zdrowia, bezpieczeństwa i ochrony związanej z narażeniem na nanoobjekty są w różnym stopniu zawarte w głównych przepisach Unii Europejskiej, a mianowicie w dyrektywach: 89/391/EWG, 98/24/WE, 2004/37/WE, 89/655/EWG i 99/92/WE. Zastosowanie znajdują tu również przepisy dotyczące systemu REACH. W 2008 r. w Komisji i w agencjach EU rozpoczęto przegląd istniejących dokumentów pod kątem możliwości ich zastosowania w odniesieniu do nanomateriałów (Bard i in. 2009).

Ustanawianie i stosowanie standardów związanych z nanomateriałami jest istotnym narzędziem podczas wdrażania dobrych praktyk z uwagi na zdrowie i bezpieczeństwo pracowników zatrudnionych na stanowiskach pracy w procesach nanotechnologicznych. Komitet CEN (European Committee for Standardization) powołał Komitet techniczny CEN/TC 352 Nanotechnologies, ISO (International Organization for Standardization) – Komitet ISO/TC 229 Nanotechnologies, natomiast IEC (International Electrotechnical Commission) – Komitet TC 113 Nanotechnology Standardization for Electrical and Electronic Products and Systems. Należy jednak podkreślić, że większość projektów standardów jest ustalana pod przewodnictwem Komitetu ISO/TC 229 Nanotechnologies.

OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) również powołała grupy robocze (Working Party on Manufactured Nanomaterials oraz Working Party on Nanotechnology), których działania mają na celu opracowywanie przewodników zawierających dobre praktyki z dziedziny nanomateriałów i nanotechnologii. Przewodniki te są dostępne na stronie internetowej [http://www.oecd.org/document/53/0,3746,en_2649_37015404_37760309_1_1_1_1,00.html].

OECD przedstawiła listę nanomateriałów, które są reprezentatywne dla wytwarzanych i stosowanych nanomateriałów. Lista ta obejmuje: fulareny, jednościenne (SWCNTs) i wielościenne

(MWCNTs) nanorurki węglowe, nanocząstki srebra, żelaza, ditlenek tytanu, tlenek aluminium, tlenek ceru, tlenek cynku, ditlenek krzemu, dendrymery, nanokleje i nanocząstki złota.

PROJEKTY BADAWCZE

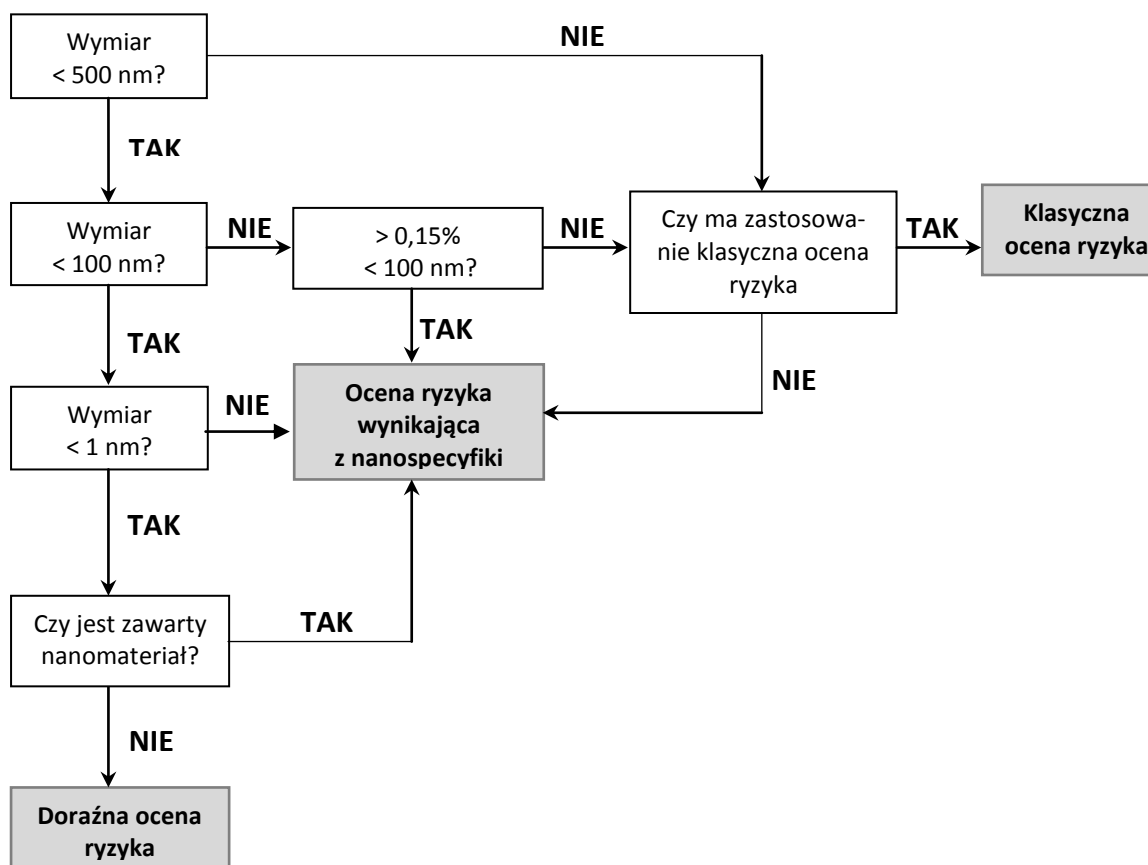
Należy podkreślić, że pomimo dużej liczby przepisów, przewodników i norm lub projektów norm dotyczących nanotechnologii nadal odczuwa się brak wiedzy, która stanowiłaby podstawę do dokonywania oceny narażenia ludzi na nanoobiekty podczas wytwarzania i stosowania nanomateriałów. Dlatego są opracowywane zarówno projekty europejskie, jak i projekty krajowe, których celem jest dostarczenie danych umożliwiających dokonywanie właściwej oceny narażenia. W celu zintensyfikowania współpracy między zespołami badawczymi realizującymi projekty dotyczące nanomateriałów powołano w 2010 r. NanoSafety Cluster [<http://www.nanosafetycluster.eu/>], w którego skład wchodzi projekty realizowane przede wszystkim w ramach 6. i 7. programu ramowego Unii Europejskiej, w tym projekty współrealizowane przez CIOP-PIB, np. NANOSH i NANODEVICE.

OCENA RYZYKA WYNIKAJĄCA Z POTENCJALNEGO NARAŻENIA NA NANOObIEKTY

Określenie sposobu postępowania podczas oceny ryzyka wynikającego z narażenia na nanoobiekty jest zagadnieniem trudnym, gdyż obecnie dostępna wiedza jest niepełna lub nie ma wiedzy z zakresu szkodliwego działania na organizm człowieka nanobięktów o różnych właściwościach fizykochemicznych, a także ogólnie przyjętych wartości dopuszczalnych stężeń dla różnych nanoobjektów. Trwa również dyskusja co do jednolitego podejścia do parametrów charakteryzujących nanoobjekt – czy będzie to stężenie liczbowe i rozkład wymiarowy oraz powierzchnia cząstek (czyli parametry preferowane z uwagi na nanospecyfikę), czy też stężenie masowe (korzystne z uwagi na charakterystykę w kontekście biologicznym dawka/odpowiedź). Dużo problemów naręcza również normalizacja i walidowanie metod do określania parametrów charakteryzujących nanoobjekt. Poniżej przedstawiono dwa przykładowe podejścia do oceny ryzyka, a mianowicie:

- bazujące na definicji nanomateriału zaproponowanej przez SCENIHR (SCENIHR 2010), która definiuje trzy kategorie nanocząstek w zależności od ich wymiarów (omówione wcześniej w rozdziale: Nanomateriały – definicje)
- zaproponowane przez instytuty niemieckie (Tiered approach to an exposure measurement 2011), które obecnie jest przedmiotem dyskusji podczas spotkań ekspertów w celu zharmonizowania pomiarów i strategii do oceny narażenia na wytwarzane nanoobjekt (Harmonization of measurement: strategies for the assessment of exposure to manufactured nano-objects).

Ocenę ryzyka bazującą na definicji nanomateriału przedstawiono na rysunku 1. (SCENIHR 2010).



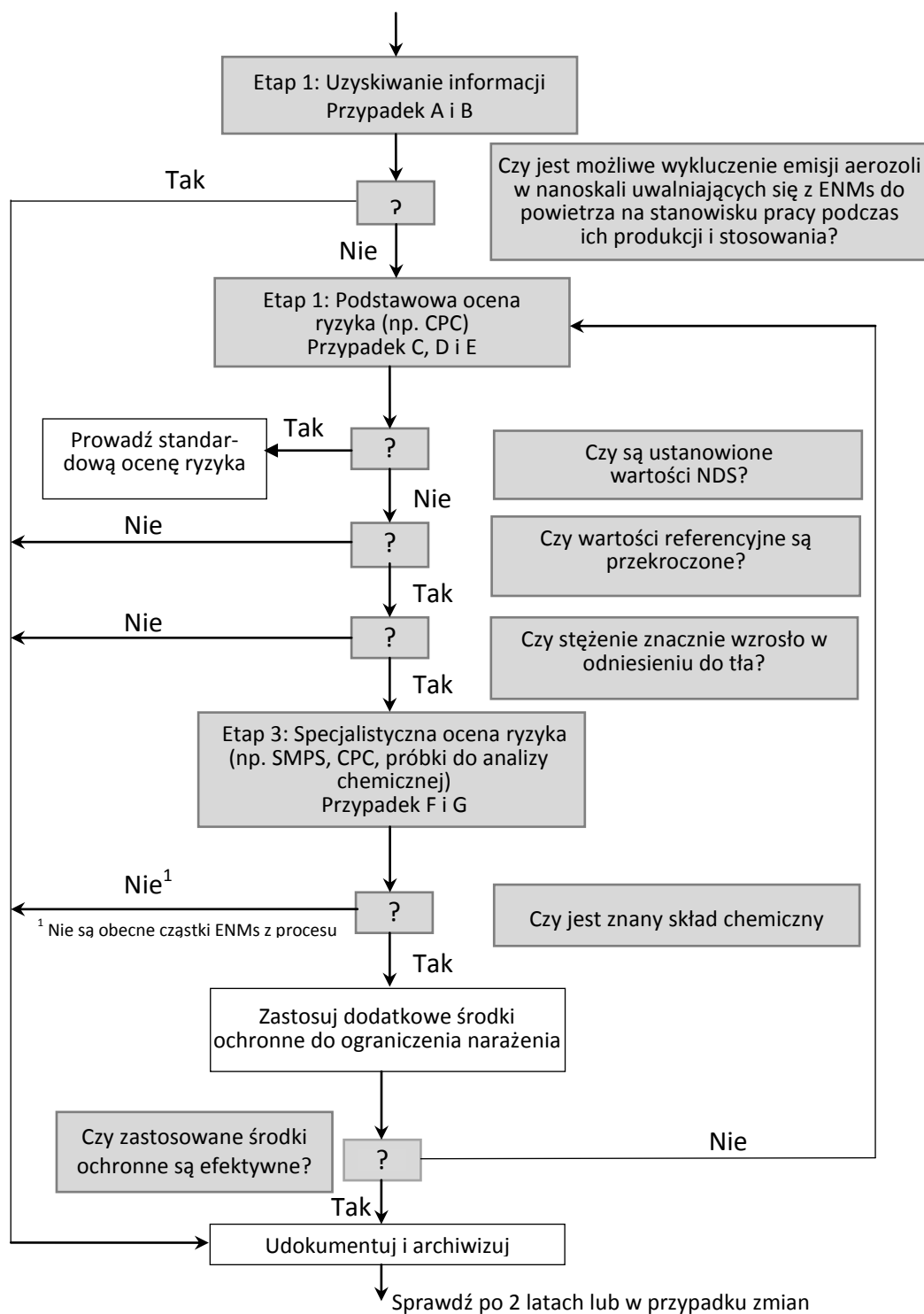
Rys. 1. Ocena ryzyka narażenia na nanomateriały na bazie wymiaru cząstek (SCENIHR 2010)

W wyniku współpracy instytutów niemieckich (IUTA, BAuA, BG RCI, VCI, IFA i TUD) opracowano dokument: “Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations” (Tiered... 2011). W dokumencie tym, który jest ukierunkowany na zakres wymiarowy od 1 do 100 nm, zaproponowano trzyetapowe podejście do oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty oraz ich agregaty i aglomeraty, a mianowicie:

- etap 1.: Ocena ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy, w celu potwierdzenia lub wykluczenia występowania narażenia na aerozole w nanoskali uwalniające się z nanomateriałów (ENMs). W przypadku potwierdzenia występowania narażenia należy przejść do etapu 2.
- etap 2.: Jeżeli wartość dopuszczalna nie jest ustalona, wyniki pomiaru stężenia (zmierzonego z zastosowaniem łatwego w użyciu przyrządu pomiarowego), należy odnieść do wartości referencyjnej określonej w stosunku do poziomu tła aerozolu w nanoskali uwalniającego się z ENMs. Jeżeli wartość referencyjna jest przekroczona i jest znacząco większa od całkowitego stężenia tła cząstek, należy przeprowadzić badanie potencjalnego narażenia zgodnie z etapem 3.
- etap 3.: Ocena potencjalnego narażenia na aerozole w nanoskali uwalniające się z ENMs musi być przeprowadzona z wykorzystaniem takiej najnowszej wiedzy i aparatury pomiarowej, jak np.: kondensacyjny licznik cząstek (CPC), system analizy wymiarowej cząstek (SMPS) i miernik stężenia powierzchniowego (NSAM). Jednocześnie powinny być pobierane próbki do dalszej analizy z zastosowaniem mikroskopów elektronowych: skaningowego (SEM) lub transmisyjnego (TEM), lub atomowej spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES).

Trzyetapowa ocena ryzyka wynikającego z narażenia na nanomateriały jest zobrazowana w postaci przedstawionej na rysunku 2. (Tiered ... 2011). Strategia ta obejmuje 7 różnych przypad-

ków (przypadki A-G), które zostały omówione w tabelach 2. i 3. Takie podejście umożliwia podejmowanie decyzji w procesie oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty w zależności od warunków występujących na stanowiskach pracy. Omawiana strategia działania może być powszechnie stosowana do oceny ryzyka zarówno w małych i średnich przedsiębiorstwach, jak również w dużych firmach chemicznych.



Rys. 2. Trzyetapowe podejście do oceny ryzyka narażenia na nanomateriały (Tiered... 2011)

Tabela 2.

Przypadki A-G podczas trzyetapowego podejścia do oceny ryzyka narażenia na nanomateriały
(Tiered... 2011)

Przypadek	Etap	Przekroczenie wartości referencyjnej	Znaczny wzrost ponad określone tło aerozolu	Chemiczna identyfikacja aerozolu z ENM stosowanego na stanowisku pracy
A	1.	kryteria nie mają zastosowania; emisja aerozolu w nanoskali z ENMs może być wykluczona		
B	1.	kryteria nie mają zastosowania; emisja aerozolu w nanoskali z ENMs nie może być wykluczona. Przejdź do etapu 2.		
C	2.	Nie	nie	nie, zwykle nie wykonywane w etapie 2.
D	2.	Nie	tak	
E	2.	Tak	nie	
F	3.	Tak	tak	nie
G	3.	Tak	tak	tak

Tabela 3.

Działania, które należy podjąć w wyniku identyfikacji przypadków A-G (Tiered ... 2011)

Przypadek	Etap	Działania
A	1.	udokumentowanie i archiwizowanie
B	1.	udokumentowanie i archiwizowanie; przejście do etapu 2.
C	2.	udokumentowanie i archiwizowanie; do rozważenia dodatkowe działania ograniczające narażenie
D	2.	udokumentowanie i archiwizowanie; zwiększenie częstotliwości monitorowania stanowiska pracy (dodatkowe działania ograniczające ryzyko mogą nie być wymagane, jeżeli w wyniku chemicznej analizy zostanie stwierdzone, że cząstki aerozolu to cząstki tła)
E	2.	udokumentowanie i archiwizowanie; przejście do etapu 3.
F	3.	udokumentowanie i archiwizowanie; bazując na informacjach, należy podjąć decyzję, czy dodatkowe działania do ograniczenia narażenia są wymagane
G	3.	udokumentowanie i archiwizowanie; zastosowanie odpowiednich działań ograniczających narażenie i sprawdzenie efektywności wdrożonych działań

PODSUMOWANIE

Korzystając z dokumentu "Tiered approach to an exposure measurement" (2011), prezentujemy podstawowe kierunki działań, które powinny być podjęte w celu umożliwienia dokonywania oceny ryzyka wynikającego z narażenia na nanoobiekty:

1. Opracowanie pragmatycznej strategii pomiaru narażenia na nanoobiekty uwalniające się z nanomateriałów jest decydującym elementem w ocenie ryzyka zawodowego, która jest niezbędna do zapewniania bezpieczeństwa pracy na stanowiskach, na których są wytwarzane lub stosowane nanomateriały.
2. Strategia pomiaru i oceny narażenia na nanoobiekty powinna być opracowana na podstawie wymagań prawnych, z uwzględnieniem wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń lub wartości referencyjnych, jeżeli zostały ustalone.

3. Istotnym elementem jest opracowanie wymagań prawnych na podstawie nowych definicji, określonych specjalnie do tego celu, a także wdrożenie takich wymagań do praktyk, zarówno przez władze krajowe, jak i przez higienistów przemysłowych.
4. Podczas obecnie trwającej dyskusji dotyczącej definicji nanomateriałów – z uwagi na wymagania prawne – należy wziąć pod uwagę najnowocześniejsze praktyki stosowane w higienie przemysłowej nie tylko z uwagi na określone warunki na stanowisku pracy, lecz także wybór metod i wyposażenia pomiarowego stosowanego w badaniach.
5. Przedstawione trzyetapowe podejście do oceny ryzyka, obejmujące siedem przypadków szczególnych, może być punktem wyjścia do międzynarodowej harmonizacji oceny narażenia na aerozole w nanoskali uwalniające się z nanomateriałów, co wpłynie na poprawę warunków na nanotechnologicznych stanowiskach pracy i możliwość porównywania i analizowania danych dotyczących narażenia zawodowego.

PIŚMIENNICTWO

Balshaw D. M., Philbert M., Suk W.A. (2005) Research strategies for safety evaluation of nanomaterials. Part III. Nanoscale technologies for assessing risk and improving public health. *Toxicological Sciences* 88(2), 298–306.

Bard D., Mark D., Möhlmann C. (2009) Current standardisation for nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series* 170.

Bihari P., Holzer M., Praetner M., Fent J., Lerchenberger M., Reichel CA., Rehberg M., Lakatos S., Krombach F. (2009) Single-walled carbon nanotubes activate platelets and accelerate thrombus formation in the microcirculation. *Toxicology* 269(2-3), 148–54.

Broekhuizen P., Broekhuizen F., Cornelissen R., Reijnders L. (2011) Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *J. Nanopart. Res.*, doi 10.1007/s11051-010-0195-9.

Brouwer D., Duuren-Stuurman B., Berges M., Jankowska E., Bard D., Mark D. (2009) From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J Nanopart Res*, doi 10.1007/s11051-009-9772-1, 11(8), 1867–1881.

Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). *Official Journal of the European Union* 20.10.2011, L 275/38 [text with EEA relevance].

EC, SANCO C7, Explanatory note how the comments received during the public consultation were taken into account for the final SCENIHR opinion on the scientific basis for the definition of the term "nanomaterial" [http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenih_r_o_032_note.pdf].

EC, SEC(2009)1468, Nanosciences and Nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009 - Second Implementation Report 2007-2009 [<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri>] = COM:2009:0607:FIN:EN:PDF.

Fujitani Y., Kobayashi T., Arashidani K., Kunugita N., Suemura K. (2008) Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment. *J. Occup. Environ. Hyg.* 5(6), 380–389, doi 10.1080/15459620802050053.

Hagendorfer H., Lorenz Ch., Kaegi R., Sinnet B., Gehrig R., Goetz N.V., Scheringer M., Ludwig Ch., Ulrich A. (2010) Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 12, 2481-2494, doi 10.1007/s11051-009-9816-6.

Han J.H., Lee E.J., Lee J.H., So K.P., Lee Y.H., Bae G.N., Lee S-B., Ji J.H., Cho M.H., Yu I.J. (2008) Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility. *Inhal. Toxicol.* 20,741–749, doi 10.11080/08958370801942238.

ICCA (International Council of Chemical Associations) Regulatory Definition of Nanomaterials, 2010 [http://www.icca-chem.org/ICCADocs/Oct-2010_ICCA-Core-Elements-of-a-Regulatory-Definition-of-Manufactured-Nanomaterials.pdf].

ISO/TR 27628 (2007) Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols– Inhalation exposure characterization and assessment.

ISO/TS 27687 (2008) Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.

Jankowska E., Zatorski W. (2009) Emission of nanosize particles in the process of nanoclay blending [W:] Proceedings of IEEE 147–151. Mexico, Cancun, doi 10.1109/ICQNM.2009.33.

Joint Research Center (JRC), JRC Reference Report Considerationson a Definition of nanomaterial for Regulatory Purposes, EUR 24403 EN, 2010 [http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_eport_201007_nanomaterials.pdf].

Kreyling WG., Semmler-Behnke M., Seitz J., Szymczak W., Wenk A., Mayer P., Takenaka S., Oberdörster G. (2009) Size dependence of the translocation of inhaled iridium and carbon nanoparticle aggregates from the lung of rats to the blood and secondary target organs. *Inhal. Toxicol.* 21(suppl. 1), 55–60.

Kreyling W.G., Biswas P., Messing M.E., Gibson N., Geiser M., Wenk A., Sahu M., Deppert K., Cydzik I., Wigge Ch., Schmid O., Semmler-Behnke M. (2011) Generation and characterization of stable, highly concentrated titanium dioxide nanoparticle aerosols for rodent inhalation studies. *J. Nanopart. Res.* 13(2), 511–524.

Kumar P., Fennell P., Robins A. (2010) Comparison of the behaviour of manufactured and other airborne nanoparticles and the consequences for prioritising research and regulation activities. *J. Nanopart. Res.* 12(5), 1523–1530, doi 10.1007/s11051-010-9893-6.

Marra J., Voetz M., Kiesling H-J. (2010) Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 12(10), 21-37, doi 10.1007/s11051-009-9695-x.

Mark D. (2007) Occupational exposure to nanoparticles and nanotubes. *Issues Environmental Science and Technology* 24, 50–80.

Oberdörster G., Gelein R.W.K., Cox C. (2004) Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhal. Toxicol.* 16, 437–445.

Oberdörster G., Maynard A., Donaldson K., Castranova V., Fitzpatrick J., Ausman K., Carter J., Karn B., Kreyling W., Lai D. (2005) Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials. *Elements of a screening strategy. Part Fibre Toxicol.* 2–8.

Ogura I., Sakurai H., Mizuno K., Gamo M. (2011) Release potential of single-wall carbon nanotubes produced by super-growth method during manufacturing and handling. *J. Nanopart. Res.* 13(3), 1265–1280, doi 10.1007/s11051-010-0119-8.

Sahu M., Biswas P. (2010) Size distributions of aerosols in an indoor environment with engineered nanoparticle synthesis reactors operating under different scenarios. *J. Nanopart. Res.* 12 (3), 1055–1064, doi 10.1007/s11051-010-9874-9.

SCENIHR, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. Scientific basis for definition of the term "Nanomaterial", 8 December 2010 [http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenihr_o_032.pdf].

Schulte P.A., Murashov V., Zumwalde R., Kuempel E.D., Geraci C.L. (2010) Occupational exposure limits for nanomaterials: state of the art. *J. Nanopart. Res.* 12(6), 1971–1987, doi 10.1007/s11051-010-0008-1.

Stebounova L.V., Guio E., Grassian V.H. (2011) Silver nanoparticles in simulated biological media: a study of aggregation, sedimentation, and dissolution. *J. Nanopart. Res.* 13(1), 233–244, doi 10.1007/s11051-010-0022-3.

The handbook of Texas – On-line [<http://www.tshaonline.org/handbook/online/articles/CC/doc1.html>].

Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations (2011) [<https://www.vci.de/Downloads/Nanomaterials%20in%20Workplace%20Operations.pdf>].

Tsai S-J., Ada E., Isaacs J.A., Ellenbecker M.J. (2009) Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods. *J. Nanopart. Res.* 11, 147–161, doi 10.1007/s11051-008-9459-z.

Yeganeh B., Kull C.M., Hull M.S., Marr L.C. (2008) Characterization of airborne particles during production of carbonaceous nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4600–4606, 2008, doi 10.1021/es703043c.

ELŻBIETA JANKOWSKA

Nano-objects at workplaces

A b s t r a c t

In the article some issues connected with nano-objects (vernacular of the "nanoparticles") and methods of investigation of nano-objects parameters were presented.

Definitions, provisions of law and norms and research projects directed at achieving results associated with real exposure to nano-objects were given.

An also model attempt at the evaluation of potential exposure to nano-objects in a workplace was described.