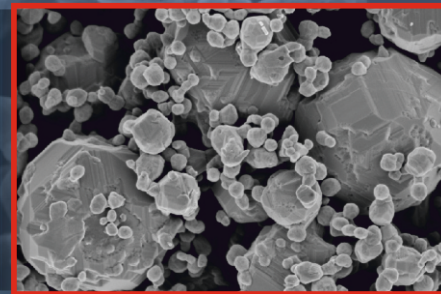


Lidia Zapór

Nanometryczne struktury metali i tlenków metali w środowisku pracy

Potencjalne zagrożenia.
Zasady bezpiecznej pracy



Lidia Zapór

Nanometryczne struktury metali i tlenków metali w środowisku pracy

Potencjalne zagrożenia.
Zasady bezpiecznej pracy

CIOP  **PIB**

Warszawa 2013

Opracowano i wydano w ramach II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2011-2013) 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 Pracy i Polityki Społecznej.

Koordinator programu:

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autor

dr Lidia Zapór – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2013



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
Podstawowa terminologia	5
Zastosowanie nanometrycznych struktur metali i tlenków metali	7
■ Właściwości nanometrycznych struktur metali i tlenków metali, ich wpływ na działanie toksyczne	8
■ Potencjalne zagrożenia związane z narażeniem na nanometale i nanotlenki metali	10
■ Zasady zapobiegania narażeniu na nanometale i nanotlenki metali w środowisku pracy	14
Informacje o stosowanym nanomateriale i zagrożeniach, jakie może powodować	16
Informacje o czynnościach, przy których może wystąpić narażenie na nanomateriał	16
Prawdopodobieństwo narażenia podczas czynności wykonywanych z nanomateriałem. Określenie poziomu środków ograniczających narażenie	17
Środki ograniczające narażenie. Zasady bezpiecznej pracy z nanomateriałami	20
Kontrola narażenia zawodowego	26

Dokumentacja oceny ryzyka. Rejestr pracowników	28
Prowadzenie nadzoru medycznego	29
■ Podsumowanie	29
■ Piśmiennictwo	30

Nanotechnologie są jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin nauki o różnorodnym zastosowaniu w wielu gałęziach gospodarki. W 2011 r. łączna roczna ilość nanomateriałów na globalnym rynku wynosiła ok. 11 mln ton. Według Międzynarodowej Organizacji Pracy (ILO) w 2020 r. ponad 20% wszystkich wytworzonych produktów będzie opierało się na nanotechnologii [1]. Produkty nanotechnologii, oprócz licznych możliwości aplikacyjnych, niosą zdaniem wielu naukowców niedostatecznie poznane zagrożenia dla człowieka i środowiska, w tym środowiska pracy. Według raportu Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (EU OSHA) nanomateriały i nanotechnologie są postrzegane jako jedno z głównych nowych zagrożeń dla zdrowia pracowników [2].

Podstawowa terminologia

Nanotechnologie obejmują zestaw technik wytwarzania struktur o rozmiarach nanometrycznych, tj. od 1 nanometra do 100 nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Struktury te są powszechnie określane jako nanoobiekty, nanocząstki lub nanomateriały.

W celu ujednoczenia terminologii Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (International Organization for Standardization – ISO) opracowała specyfikacje techniczne (ISO/TS 27687:2008; ISO/TR11360:2010) [3, 4] definiujące stosowane pojęcia. Zgodnie z nimi 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, o dwóch podobnych zewnętrznych wymiarach w nanoskali – jako nanowłókna (należą tu nanorurki, nanopręty, nanodruty, nanokable), natomiast 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 [3, 4].

Według definicji zaproponowanej przez Komisję Europejską (KE) nanomateriałem jest **naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony** materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 – 100 nm. W uzasadnionych przypadkach, gdy dotyczy to ochrony środowiska, ochrony zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, wymagane 50% i więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarów może przyjmować wartości z zakresu 1 – 50%. Nanomateriałem, zgodnie 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” – zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w których ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników; „agregat” – zbiór silnie powiązanych lub stopionych cząstek [5].

Tak więc, zgodnie z definicją KE, nanomateriały można podzielić na projektowane i celowo wytwarzane w procesach technologicznych (ang. *engineered/manufactured nanomaterials* – MNMs) 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* – PGNPs).

Zastosowanie nanometrycznych struktur metali i tlenków metali

Wraz z rozwojem technik nanotechnologii rośnie zapotrzebowanie na nanometryczne struktury metali i tlenków metali oraz powiększa się obszar ich zastosowań. Nanometale są wykorzystywane m.in. w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, motoryzacyjnym (lotniczym i samochodowym), chemicznym (kompozyty, farby, lakiery), budownictwie (zaprawy, cementy, betony, materiały wykończeniowe i izolacyjne), elektronice, biomedycynie i bioinżynierii, ochronie środowiska i wielu innych [1, 2]. Na liście priorytetowej nanomateriałów o przewidywanym największym zastosowaniu komercyjnym w najbliższej przyszłości, opublikowanej w ramach prac prowadzonych w OECD, objętych Międzypaństwowym programem rozsądnego zarządzania substancjami chemicznymi (Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals – IOMC), umieszczono następujące metale i ich tlenki: srebro, żelazo, tlenek glinu, tlenek ceru, ditlenek tytanu, tlenek cynku [6]. Jednak lista nanometrycznych form metali wykorzystywanych w nanotechnologii jest znacznie dłuższa i obejmuje również: złoto, platynę, wanad, miedź, mangan, kadm, wolfram oraz tlenki: cyrkonu, molibdenu, niklu, antymonu, kobaltu, chromu, miedzi, irydu [7].

Pod względem morfologicznym nanometale mogą występować w postaci: nanocząstek (srebro), nanopłytek (tlenek cynku, glin), nanowłókien (ditlenek tytanu), nanoprętów (złoto, srebro, kadm), nanodrutów (tlenek cynku, tlenek niklu), kropek kwantowych (kadm, selen, tlenek cynku). Mogą tworzyć agregaty i aglomeraty, których rozmiar jest większy niż 100 nm, mogą też być częścią składową nanomateriałów. W formie użytkowej mogą występować w postaci proszków, zawiesin, roztworów, żeli (koloidów).

Właściwości nanometrycznych struktur metali i tlenków metali, ich wpływ na działanie toksyczne

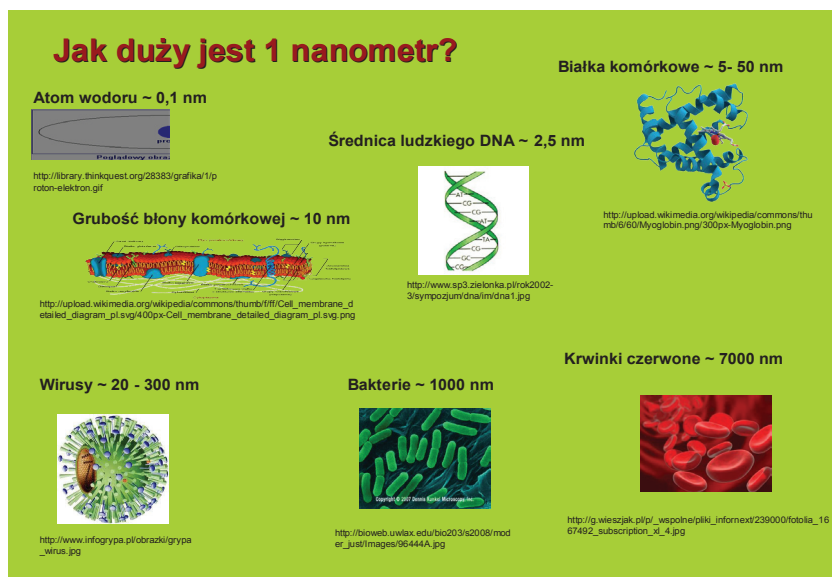
Czy metale w nanoskali są inne niż ich większe formy (tzw. „bulk”)?

Wielkość cząstek rzędu 10^{-9} m powoduje, że nanometale mają wiele właściwości (fizycznych, chemicznych, mechanicznych, optycznych, elektrycznych, magnetycznych, biologicznych itp.) odmiennych od właściwości ich odpowiedników o większym wymiarze cząstek. Przede wszystkim charakteryzują się względnie małą masą cząstek, rozbudowaną powierzchnią (duży stosunek powierzchni do objętości), znaczną reaktywnością chemiczną, dużą zdolnością utleniania, inaczej rozpuszczają się w cieczach (tab. 1). Na przykład srebro w formie makroskopowej różni się od formy nano granulometrią, rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, właściwościami wybuchowymi; nanozłoto nabiera właściwości katalitycznych, magnetycznych i przewodzących; nanokrystaliczny nikiel jest niemal tak twardy jak utwardzana stal.

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

Właściwości	Wartości w zależności od wielkości cząstek	
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	duże
Aktywność fotokatalityczna	niska	wysoka
Hydrofilowość	średnia	bardzo duża
Właściwości antybakteryjne	słabe	silne

Wiele ze specyficznych właściwości nanometali może wpływać na ich zachowanie w organizmach żywych. Przede wszystkim rozmiar na poziomie molekularnym (rys. 1) umożliwia swobodne pokonywanie błon komórkowych, co powoduje, że nanocząstki metali mogą wchodzić w interakcje ze składnikami komórek i zaburzać ich funkcjonowanie. 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 (np. na procesy oksydacyjno-redukcyjne powodujące powstawanie wolnych rodników) [8, 9, 10].



Rys. 1. Porównanie wielkości cząstek

Dane doświadczalne wskazują, że istnieje też poważne ryzyko uwalniania do komórek większej ilości jonów niż w przypadku substancji w postaci „bulk” (srebro, tlenek cynku, nikiel). Należy wziąć pod uwagę, że wiele z metali pełni w organizmie bardzo ważne funkcje, np. są katalizatorami

reakcji chemicznych, aktywnymi centrami enzymów. Zaburzenie tych funkcji może powodować trudne do oszacowania zmiany [8].

Na szczególne właściwości nanocząstek metali wpływa też ich kształt, struktura krystaliczna, ładunek powierzchniowy, zdolność do tworzenia agregatów i aglomeratów. Na przykład nanocząstki ditlenku tytanu o odmianie krystalicznej zwanej anatazą działają bardziej toksycznie w drogach oddechowych niż odmiana zwana rutylem. Ładunek powierzchniowy wpływa na zdolność nanocząstek do tworzenia agregatów i aglomeratów, powodując, że nanocząstki metalu mogą łatwo przyłączać się do białek komórkowych i wpływać na wiele procesów metabolicznych w komórkach. Zdolność do tworzenia agregatów ma szczególne znaczenie przy narażeniu inhalacyjnym. Z jednej strony powoduje, że nanocząstki zawarte w powietrzu szybciej opadają, co zmniejsza narażenie drogą oddechową, z drugiej zaś strony nanocząstki zaabsorbowane w drogach oddechowych pod wpływem płynów zlepiają się i zmieniają rozmiar (stają się większe), co w konsekwencji może opóźnić proces oczyszczania się płuc [cyt. 8].

Potencjalne zagrożenia związane z narażeniem na nanometale i nanotlenki metali

Nanocząstki metali i tlenków metali są grupą bardzo niejednorodną pod względem działania toksycznego – podobnie jak metale i tlenki o większym wymiarze cząstek. Większość metali w postaci macierzystej stanowi zagrożenie dla zdrowia (działanie toksyczne, rakotwórcze, mutagenne, szkodliwe na rozrodczość, neurotoksyczne, alergiczne). Dlatego też, biorąc pod uwagę dużą reaktywność chemiczną nanocząstek metali na poziomie molekularnym, przypuszcza się, że ich toksyczność może być

co najmniej taka jak toksyczność postaci „bulk” lub większa. Przykładem jest nanometryczny ditlenek tytanu, który został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) za przypuszczalny kancerogen w warunkach narażenia drogą oddechową (grupa 2B wg IARC), chociaż większe cząstki ditlenku tytanu nie mają takiego działania [11].

Narażenie drogą oddechową

Układ oddechowy jest podstawową drogą wchłaniania nanoaerozoli występujących w powietrzu środowiska pracy (rys. 2). Wchłanianie w poszczególnych odcinkach dróg oddechowych (nosogardzieli, odcinku



Rys. 2. Szkodliwe działanie nanocząstek po narażeniu inhalacyjnym (opracowano na podstawie [10])

tchawiczo-oskrzelowym, pęcherzykach płucnych) zależy od wielkości cząstek. Najmniejsze z nich, o wielkości ok. 1 nm, w ok. 90% są deponowane w górnych drogach oddechowych (nosogardzieli) i praktycznie nie docie-

rają 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 te o wielkości ok. 20 nm praktycznie w 50% trafiają do pęcherzyków płucnych, czyli do obszaru wymiany gazowej, gdzie ulegają depozycji [9]). Czas depozycji cząstek zależy od ich wielkości i rozpuszczalności w płynach komórkowych i pozakomórkowych, i może być bardzo długi (nawet kilka lat). W konsekwencji może dojść do miejscowych i uogólnionych reakcji zapalnych oraz zmian zwłóknieniowych. Długi czas pozostawania cząstek w tkance płucnej sprzyja ich penetracji do krwiobiegu i układu limfatycznego, a następnie przemieszczaniu się do poszczególnych narządów organizmu. Badania eksperymentalne prowadzone na zwierzętach narażanych drogą inhalacyjną na nanocząstki metali (manganu, molibdenu, srebra, żelaza, cynku, miedzi, złota, glinu, ditlenku tytanu) wykazały ich kumulację w drogach oddechowych, a także w mózgu, wątrobie, śledzionie, nerkach, gruczołach limfatycznych, komórkach układu rozrodczego [cyt. 8]. Przy narażeniu inhalacyjnym istnieje też ryzyko migracji nanocząstek (np. manganu, ditlenku tytanu) drogą neuronalną przez nerw węchowy, którego zakończenia są zlokalizowane w nosie, do układu nerwowego i mózgu [12].

Narażenie przez skórę

Skóra, a zwłaszcza jej warstwa rogowa, jest naturalną barierą ochronną organizmu. Często uważa się, że również przed przenikaniem nanocząstek. Jednak w badaniach na zwierzętach wykazano swobodną migrację nanocząstek złota, ditlenku tytanu i tlenku cynku pomiędzy głębszymi warstwami skóry, dlatego też w przypadku zaburzeń prawidłowego stanu naskórka istnieje ryzyko penetracji nanocząstek do skóry właściwej [13]. Warstwa rogowa nie stanowi też bariery dla kropek kwantowych zawierających metale (np. kadm) [14]. Nanocząstki metali (np. żelaza) mogą również przenikać do głębszych warstw skóry przez mieszki włosowe, gruczoły potowe i łojowe. Mieszki włosowe to ponad 0,1% powierzchni skóry, dlatego ta potencjalna droga narażenia jest istotna.

Ze skóry właściwej nanocząstki mogą być rozprowadzane po organizmie wraz z krwią, limfą lub drogą neuronalną do narządów wewnętrznych (głównie wątroby, gruczołów limfatycznych, nerek). Absorpcja przez skórę może być ważną drogą narażenia u pracowników mających kontakt z nanomateriałami w postaci zawiesin, roztworów, emulsji wodno-olejowych i żeli (koloidów). Absorpcję przez skórę mogą ułatwiać szczególne warunki pracy, jak np. duża wilgotność i wysokie ciśnienie powietrza [15].

Narażenie drogą pokarmową

Narażenie pokarmowe na nanocząstki metali w warunkach narażenia zawodowego może nastąpić w razie bezpośredniego przeniesienia drogą ręka – usta bądź też na skutek połykania ziaren aerozoli odkrztuszanych w wyniku oczyszczania się dróg oddechowych.

Szybkość absorpcji nanocząstek w przewodzie pokarmowym zależy od wielkości cząstek oraz od ich ładunku elektrycznego. Cząstki o średnicy 14 nm przechodzą przez warstwę śluzu pokrywającą nabłonek jelit w ciągu 2 min, o średnicy 415 nm – w ciągu 30 min, a o średnicy 1000 nm – nie pokonują bariery śluzowej. Cząstki naładowane dodatnio są wychwytywane przez ujemnie naładowaną warstwę śluzu, natomiast te o ładunku ujemnym dyfundują przez nią i docierają do enterocytów, a następnie są transportowane do narządów wewnętrznych [16].

Potencjalne skutki narażenia

Najczęściej dokumentowane w badaniach na zwierzętach skutki narażenia na nanometryczne struktury metali to [2, 6, 10, 15]:

- ▶ stany zapalne dróg oddechowych, które u ludzi mogą prowadzić do alergii, astmy (dیتlenek tytanu, tlenki żelaza)
- ▶ zmiany zwłóknieniowe tkanki mięsaszowej płuc (dیتlenek tytanu)
- ▶ zmiany w układzie sercowo-naczyniowym (zaburzenia rytmu serca, zmiany w układzie krzepnięcia krwi). Takie zmiany mogą być następstwem interakcji nanocząstek z krwinkami (czerwonymi i białymi),

płytkami krwi lub komórkami wyściełającymi ściany naczyń krwionośnych. Zaburzenia mogą mieć charakter reakcji zapalnych, a nawet schorzeń o podłożu autoagresywnym

- ▶ zmiany neurologiczne, w tym zmiany patologiczne w mózgu (miedź, srebro, glin, tlenek żelaza, złoto, mangan)
- ▶ kumulacja w narządach wewnętrznych: wątrobie, nerkach, śledzionie
- ▶ zmiany genotoksyczne
- ▶ działanie rakotwórcze.

Zagrożenie pożarem i wybuchem

Drobnodispersyjne pyły wielu metali są łatwopalne i wybuchowe. Rozdrobnienie do wielkości nano powoduje, że wymagają mniejszej energii do zapłonu niż większe formy, dlatego też mogą zwiększać ryzyko wystąpienia pożaru. Poza tym nanometale mogą działać jako katalizatory chemiczne inicjujące reakcje, które stwarzają zagrożenie pożarem i wybuchem (glin, magnez, lit, cyrkon) [10].

Zasady zapobiegania narażeniu na nanometale i nanotlenki metali w środowisku pracy

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

Podstawowe etapy działań niezbędnych do zarządzania ryzykiem zawodowym w przypadku nanomateriałów [17-21]:

- sporządzenie wykazu nanomateriałów
- scharakteryzowanie ich pod kątem właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych
- identyfikacja zagrożeń dla zdrowia i zaszeregowanie nanomateriału do kategorii zagrożenia
- sporządzenie wykazu czynności, przy których może dojść do narażenia na nanomateriał
- oszacowanie prawdopodobieństwa narażenia podczas wykonywanych czynności
- określenie poziomu kontroli (poziomu środków ograniczających narażenie)
- wybór i wdrożenie środków ograniczających narażenie; opracowanie działań zapobiegawczych dla opisanych zagrożeń
- przeprowadzenie pomiarów w środowisku pracy (ocena narażenia)
- dokumentacja narażenia; rejestr pracowników
- prowadzenie nadzoru medycznego (jeśli jest to możliwe).

Zdaniem ekspertów z Komitetu Naukowego ds. Pojawiających się i Nowo Rozpoznanych Zagrożeń dla Zdrowia (SCENIHR), wyrażonym w Komunikacie Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady i Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego w sprawie drugiego przeglądu regulacyjnego nanomateriałów, zagrożenia wynikające ze stosowania nanomateriałów i ocenę związanego z tym ryzyka należy rozpatrywać indywidualnie w każdym przypadku, **po dokładnej analizie właściwości danego nanomateriału oraz jego konkretnego zastosowania**. Do oceny ryzyka zawodowego można adaptować istniejące metody, opracowane dla substancji o większym rozmiarze cząstek [1].

Informacje o stosowanym nanomateriale i zagrożeniach, jakie może powodować [17- 21]

Na podstawie wszelkich dostępnych informacji (kart charakterystyk, specyfikacji technicznych, wyników badań) należy opisać właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne każdego nanomateriału, takie jak:

- identyfikacja chemiczna (numer rejestracyjny CAS)
- czystość chemiczna (% dodatków, % zanieczyszczeń)
- zawartość nanomateriału w produkcie (% objętościowy i/lub % liczbowy), (np. w farbach i lakierach)
- wielkość cząstek lub rozkład wielkości cząstek (nm)
- morfologia powierzchni (kształt, postać krystaliczna), funkcjonalizacja powierzchni
- czy występuje w postaci włókien (jeśli tak, podać ich długość i średnicę)
- rozpuszczalność w wodzie (hydrofilowość/lipofilność)
- gęstość nanomateriału (kg/dm^3)
- postać fizyczna (ciekły, stały, cząstki swobodne, aglomeraty, agregaty, zawiesina, w stałej matrycy itp.)
- pole powierzchni, ładunek powierzchniowy, reaktywność, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, właściwości adsorpcyjne, potencjał zeta
- czy jest trwały w środowisku (biotrwałość)
- czy nanomateriał (lub materiał macierzysty) należy do grupy czynników rakotwórczych, mutagennych, teratogennych i działających szkodliwie na rozrodczość (ang. *carcinogens, mutagens, teratogens and reproductive toxicants* – CMTR), uczulających, czy jest nieznanej toksyczności.

Informacje o czynnościach, przy których może wystąpić narażenie na nanomateriał [17-21]

Dla każdego nanomateriału należy określić wszystkie czynności, które mogą potencjalnie powodować jego uwolnienie (wskazać źródła zagrożeń).

Czynności te należy scharakteryzować pod kątem czasu ich trwania, częstotliwości, ilości stosowanego nanomateriału, liczby narażonych pracowników itp.

Źródłem narażenia mogą być przede wszystkim wszelkie procesy otwarte, sprzyjające powstawaniu aerozoli:

- pakowanie i rozpakowywanie surowców (otwieranie naczyń, zaworów, uszczelek, opróżnianie worków)
- procesy syntezy nanocząstek, filtracja, separacja
- inkorporacja nanoproszków do matrycy mineralnej lub polimerowej
- ważenie
- sporządzanie roztworów z proszków: mieszanie, wytrząsanie, sonifikacja
- rozpylanie
- przetwarzanie i obróbka (cięcie, polerowanie, ścieranie, piaskowanie)
- rozpylanie, natryskiwanie
- czyszczenie wyposażenia procesowego
- pobieranie próbek (kontrola jakości)
- wymiana filtrów
- czyszczenie miejsc pracy, podłóg, ścian
- usuwanie rozlanego materiału
- transport wewnętrzny
- gospodarka odpadami.

Prawdopodobieństwo narażenia podczas czynności wykonywanych z nanomateriałem. Określenie poziomu środków ograniczających narażenie [17-21]

Prawdopodobieństwo narażenia koreluje z postacią fizyczną i stopniem dyspersji nanomateriału. Jest większe w przypadku wolnych, niezwiązanych cząstek (zawieszonych w fazie gazowej lub będących w formie pylistej), natomiast maleje w przypadku cząstek zawieszonych w cie-

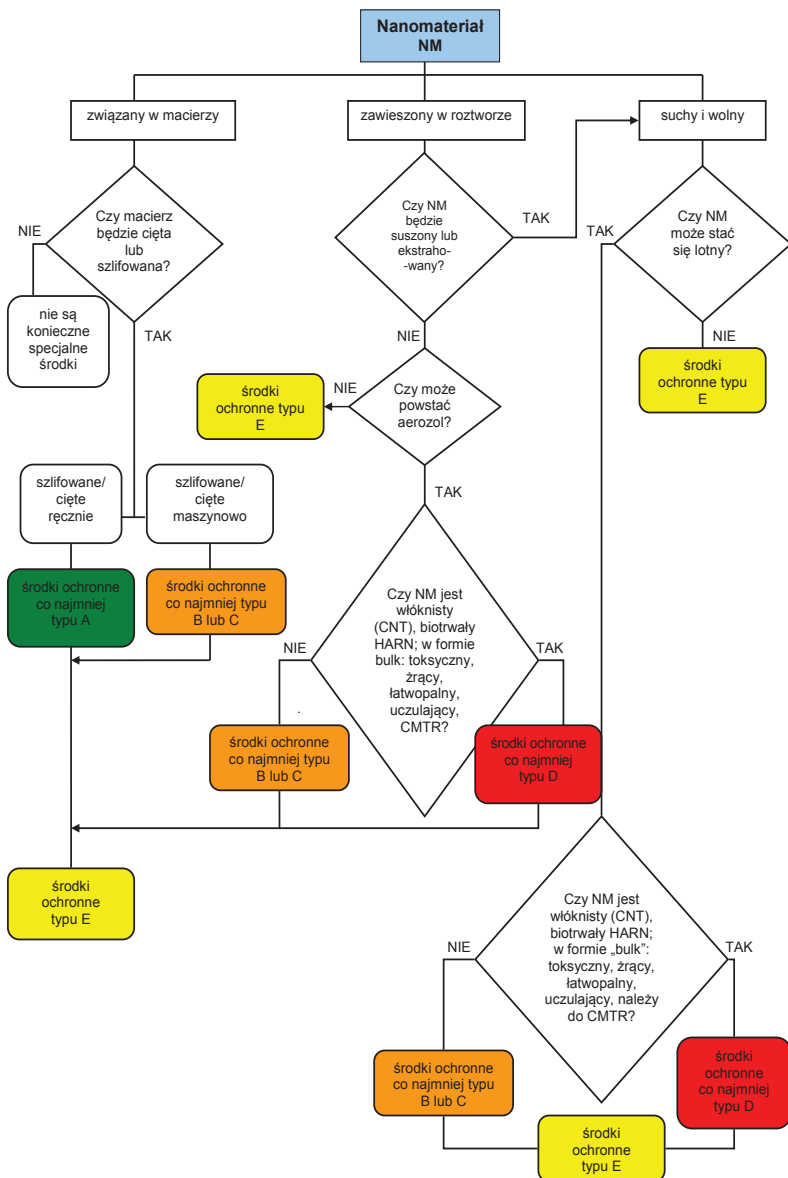
czy (zawiesiny, emulsje) i związanych w strukturach (np. w polimerach). O ryzyku narażenia decydują też warunki procesowe, ilość nanomateriału i stosowane środki zapobiegawcze. Prawdopodobieństwo narażenia należy oszacować dla każdej z wykonywanych czynności z nanomateriałem. Należy uwzględnić drogi narażenia (wziewna, przez skórę, pokarmowa, kontakt ze spojówkami).

Dalej przedstawiono strategię doboru środków ograniczających narażenie w zależności od stopnia zagrożenia, jakie stwarza stosowany nanomateriał, opracowaną przez brytyjski Inspektorat Zdrowia i Bezpieczeństwa Pracy (Health and Safety Executive – HSE) [20] (rys. 3). Strategia ma na celu zapewnienie bezpiecznej pracy z nanomateriałami ze szczególnym uwzględnieniem nanorurek (ang. *carbon nanotubes* – CNT) i innych biotrwiałych nanomateriałów o wysokim współczynniku kształtu (ang. *high aspect ratio nanomaterials* – HARNs). Do HARNs należą nanomateriały o współczynniku kształtu większym niż 3:1 (nanowłókna, nanodruty (nanowiry), nanopręty (nanorody), lecz także nanopłytki. Do takich materiałów zalicza się większość nanometrycznych struktur metali (nanowiry srebra i tlenku niklu, nanorody złota i srebra; nanowłókna ditlenku tytanu).

Objaśnienia do rysunku 3:

CNT – nanorurki węglowe; HARN – nanomateriały o wysokim współczynniku kształtu; CMTR – rakotwórcze, mutagenne, teratogenne, działające szkodliwie na rozrodczość.

- Typ A** – stosowanie odciągów, wyciągów, okapów chemicznych.
- Typ B** – ograniczenie narażenia poprzez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie komór rękawicowych, boksów laminarnych.
- Typ C** – ograniczenie narażenia poprzez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie wysoko wydajnej filtracji i wentylacji wyposażonych w filtry HEPA.
- Typ D** – ograniczenie ekspozycji do minimum przez stosowanie systemów zamkniętych; systemy wentylacyjne wyposażone w filtry HEPA najwyższej klasy.
- Typ E** – środki zwykle stosowane do ograniczania narażenia w miejscu pracy w przypadku narażenia na substancje chemiczne (np. wentylacja ogólna pomieszczenia, w razie potrzeby wentylacja miejscowa wyciągowa i/lub obudowa źródła emisji, sprzęt ochrony indywidualnej, organizacyjne środki ograniczania narażenia, stosowanie zasad bhp).



Rys. 3. Strategia doboru środków ograniczających narażenie na nanomateriały (opracowano na podstawie [20])

Środki ograniczające narażenie. Zasady bezpiecznej pracy z nanomateriałami [10, 15, 17-21]

Gdy istnieje duży stopień niepewności naukowej co do zagrożeń, a jednocześnie dostępne 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 (wyliminowania) narażenia lub też ograniczać ryzyko przez utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe (dyrektywa 98/24/WE – art. 5; 89/391/EWG) [1, 17-21].

Ograniczenie narażenia powinno przebiegać już na etapie projektowania całego procesu pracy (planów budowlanych, organizacji produkcji, transportu, magazynowania itp.). Stanowiska pracy powinny być tak zaprojektowane, aby ograniczyć/wyliminować wdychanie aerozoli.

Podstawowym i niezbędnym minimum jest przestrzeganie ogólnych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy (bhp) ustalonych w odniesieniu do zagrożeń chemicznych oraz zasad zawartych w dobrych praktykach laboratoryjnych i produkcyjnych.

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 na stanowiskach pracy z nanomateriałami. Możliwa jest jednak zmiana niektórych form fizycznych danego nanomateriału w celu zredukowania jego uwalniania, np. przez:

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

Środki techniczno-inżynieryjne (zapobieganie u źródła)

Do środków techniczno-inżynieryjnych należą:

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

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

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

UWAGA. Urządzenia wentylacyjne powinny być wyposażone w filtry HEPA (ang. *high efficiency particulate arrester*), gdyż używanie 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 wykorzystanie komór laminarnych z filtrami HEPA klasy H14. W laboratoriach wysokiej klasy czystości (ang. *clean*

rooms) zalecane są filtry ULPA pochłaniające cząstki 120 nm z wydajnością 99,999%. Projektując urządzenia wentylacyjne, należy brać pod uwagę zdolności wybuchowe nanomateriałów.

Mikrobiologiczne komory laminarne mogą być wykorzystywane tylko przy pracy z małą ilością nanomateriału (< 1 g) [20].

Środki organizacyjno-administracyjne

Ten rodzaj działań obejmuje:

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

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

- ▶ opracowywanie i wdrożenie pisemnych procedur i instrukcji bezpiecznej pracy z nanomateriałem:
 - procedury czyszczenia stanowisk pracy w celu minimalizacji narażenia

UWAGA. 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 należy wykonywać w sposób bezpieczny, zapobiegający kontaktowi z odpadami. Personel wykonujący te czynności powinien być pouczony o zagrożeniach oraz wyposażony w środki ochrony indywidualnej. Należy wprowadzić i dokumentować szczegółowy plan czyszczenia wszystkich obszarów pracy.

- Nie zmiatać 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).

- procedury postępowania w razie awarii, wypadku, narażenia
- procedury postępowania z odpadami
- instrukcji prawidłowego użytkowania, obsługi, konserwacji sprzętu ochrony indywidualnej i technicznych środków bezpieczeństwa
- procedury odpowiedniej obsługi i okresowej konserwacji systemów wentylacji wyciągowej

UWAGA. Według HSE wszystkie systemy wentylacji miejscowej wywiewnej (LEV) powinny być sprawdzane co najmniej raz na 14 miesięcy (zapis takiego przeglądu należy przechowywać przez co najmniej pięć lat od dnia, w którym został wykonany) [20]. Należy na bieżąco kontrolować i naprawiać nieszczelności i niedopasowane złącza systemów wentylacji, aby zapobiec wydostawaniu się nanomateriałów.

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

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

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

- ▶ umieszczenie na opakowaniach znaku ostrzegawczego i ostrzeżenia, że produkt powinien być rozpakowywany w kontrolowanym środowisku
- ▶ przechowywanie nanomateriałów zamkniętych, jeśli nie są używane; nanometale i nanotlenki metali, ze względu na zagrożenia pożarem lub wybuchem, należy przechowywać w miejscach chłodnych, dobrze wentylowanych, z dala od źródeł zapłonu i promieniowania słonecznego oraz innych materiałów łatwopalnych. W przypadku nanocząstek takich metali, jak: glin, magnez, lit, cyrkon można wziąć pod uwagę przechowywanie w kontrolowanej atmosferze w celu zredukowania ryzyka spontanicznego zapłonu
- ▶ stosowanie dobrych praktyk zawodowych, np.:
 - umieszczenie mat klejących przy wejściach i wyjściach z pomieszczeń, w których przebiega praca z nanomateriałami
 - zabezpieczanie stołów, na których wykonuje się czynności manualne, sorpcyjnym papierem zapobiegającym skażeniu powierzchni itp.

Środki ochrony indywidualnej

Do grupy środków ochrony indywidualnej należą:

- ▶ maski i półmaski z filtrami klasy P2, FFP2; P3, FFP3 lub w razie dłuższej pracy – sprzęt ze wspomaganym przepływem powietrza wyposażony w maski, półmaski skompletowane z filtrem klasy P3
- ▶ maski i półmaski o wskaźniku efektywności APF (ang. *assigned protection factor*) co najmniej 20, a w przypadku nanomateriałów o potencjalnie dużej toksyczności (CNT, HARNs) zalecany jest nawet APF = 40 [20]
- ▶ odzież ochronna dobierana w zależności od stopnia zagrożenia: do pracy krótkotrwałej np. fartuch laboratoryjny (nie bawełniany), do

prac długotrwałych lub przebiegających z dużym ryzykiem pylenia nanomateriału – kombinezony z tworzywa o właściwościach barierowych, np. TYVEC [17, 20]. Odzież zanieczyszczona nanomateriałami pylistymi powinna być natychmiast wymieniana na czystą

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

Kontrola narażenia zawodowego

Ocena narażenia zawodowego na pyły w powietrzu środowiska pracy jest przeprowadzana na podstawie wyników pomiarów stężeń masowych substancji wyrażonych w miligramach na metr sześcienny powietrza (dla włókien kryterium oceny narażenia jest oparte na ich liczbie w jednostce objętości powietrza). W przypadku oceny narażenia na nanocząstki zastosowanie stężenia masowego może nie odzwierciedlać w pełni wielkości narażenia, gdyż mały rozmiar i duża powierzchnia właściwa powodują, że pył nawet o małym stężeniu masowym może zawierać bardzo dużą ilość nanocząstek o dużej powierzchni aktywnej. Dlatego też jest rozważany pomiar takich parametrów, jak: stężenie liczbowe (liczba cząstek w jednostce objętości powietrza), rozkład wielkości cząstek lub pomiar ich pola powierzchni. Lecz takie podejście wymaga opracowania referencyjnych wartości dopuszczalnego narażenia i ujednoczenia metod pomiarowych. Wytyczne dotyczące parametrów i metod pomiaru nanocząstek w powietrzu środowiska pracy są w trakcie opracowywania [1].

Tabela 2. Wartości referencyjne (NRV) dla nanomateriałów (opracowano na podstawie [17])

Nanomateriał	NRV (TWA-8h)	Przykłady
Sztywne, trwałe w środowisku nanowłókna, dla których nie można wykluczyć wystąpienia skutków podobnych do skutków działania azbestu	0,01 włókien/cm ³	SWCNT lub MWCNT lub włókna tlenków metali, dla których nie wyklucza się działania podobnego do działania azbestu
Trwałe w środowisku, ziarniste nanomateriały o wielkości cząstek w zakresie 1 – 100 nm i gęstości > 6000 kg/m ³	20 000 cząstek/cm ³	Ag, Au, CeO ₂ , CoO, Fe, Fe _x O _y , La, Pb, Sb ₂ O ₅ , SnO ₂
Ziarniste, trwałe w środowisku nanomateriały i nanowłókna w zakresie 1 – 100 nm i gęstości < 6 000 kg/m ³	40 000 cząstek/cm ³	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiN, TiO ₂ , ZnO, nanoglinki (ang. <i>nanoclay</i>), sadza techniczna (ang. <i>carbon black</i>), fulereny C ₆₀ , dendrymery, polistyren lub nanowłókna bez efektów, takich jak w wypadku azbestu

SWCNT – jednościenne nanorurki węglowe; MWCNT – wielościenne nanorurki węglowe; TWA – średni czas narażenia.

Europejska Agencja Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (European Agency for Safety and Health and Work – EU OSHA) przyjęła wartości referencyjne dla nanomateriałów (ang. *nano reference value* – NRV) oparte na stężeniu liczbowym cząstek (tab. 2). NRV mają charakter wartości granicznych, których przekroczenie powinno skutkować zastosowaniem odpowiednich środków kontroli narażenia. Są to wartości tymczasowe i mogą ulegać zmianie w miarę postępu wiedzy dotyczącej toksyczności nanomateriałów [17].

Proponowane jest również podejście pragmatyczne, polegające na stosowaniu w ocenie narażenia wartości referencyjnych, często opartych na istniejących wartościach dopuszczalnych stężeń (ang. *occupational exposure limits* – OEL). Na przykład w OECD zaproponowano dla celowo wytwarzanych nanocząstek przyjęcie wartości referencyjnej na poziomie piętnastokrotnie niższym niż obowiązująca wartość OEL dla danej substancji o większym wymiarze cząstek (OEL/15). W Wielkiej Brytanii, British Standard Institution (BSI) proponuje stosowanie w ocenie

narażenia tzw. dawki (poziomu) wyznaczającej (ang. *benchmark dose/level*) jako dopuszczalnego poziomu narażenia. Tak więc dla nanocząstek o działaniu rakotwórczym, mutagennym, powodujących astmę i działających szkodliwie na rozrodczość (ang. *carcinogenic, mutagenic, asthmogenic, reproductive* – CMAR), wartość na poziomie dziesięciokrotnie niższym niż wartość OEL wyznaczona dla tych substancji w większej skali (OEL/10); dla nierozpuszczalnych i niewłóknistych nanocząstek, nienależących do CMAR, wartość na poziomie piętnastokrotnie niższym niż obowiązująca wartość OEL (OEL/15); dla nanomateriałów włóknistych (jak np. nanorurki węglowe) wartość OEL = 0,01 włókna/cm³ (jeśli włókno definiuje się jako: cząstkę o współczynniku kształtu większym niż 3:1 i długości powyżej 500 nm) [cyt. 22] Należy pamiętać, że dawka wyznaczająca nie jest oparta na kryteriach zdrowotnych.*

W USA, Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (National Institute for Occupational Safety and Health – NIOSH) zaproponował dla nanometrycznego ditlenku tytanu (10 – 100 nm) wartość zalecanego limitu narażenia (REL) na poziomie nieprzekraczającym 0,3 mg/cm³.

Dokumentacja oceny ryzyka. Rejestr pracowników

Zaleca się prowadzenie i przechowywanie rejestrów (informacji) osób narażonych na nanomateriały sklasyfikowane jako wymagające najwyższego poziomu kontroli. Rejestr powinien zawierać wykaz pracowników, okres ich aktywności zawodowej, nazwę nanomateriału, opis czynności i czas jej trwania [17, 20].

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

Prowadzenie nadzoru medycznego

Obecnie nie ma wiedzy, na podstawie której można by wyznaczyć wskaźniki narażenia (biomarkery) charakterystyczne dla nanomateriałów. W tym względzie należy się stosować do przepisów odnoszących się do postaci danego nanomateriału o większym wymiarze cząstek („bulk”). W badaniach okresowych należy zwracać szczególną uwagę na układ oddechowy i sercowo-naczyniowy [23].

Podsumowanie

Zarządzanie ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanometale i nanotlenki metali powinno być integralną częścią systemu zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy w zakładach pracy, w których takie narażenie może wystąpić. Dotyczy to wielu gałęzi gospodarki, m.in. przemysłu chemicznego i przetwórczego, budownictwa, a także laboratoriów badawczych. Wyniki oceny ryzyka stanowią podstawę do podejmowania odpowiednich działań zapobiegawczych, ograniczających potencjalne narażenie. Opracowany dokument może być narzędziem ułatwiającym przygotowanie planu bezpiecznej pracy z nanomateriałami.

1. European Commission. *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, http://ec.europa.eu/nanotechnology/index_en.html.
2. European Agency for Safety and Health at Work. European Risk Observatory Report EN 8, *Expert forecast on emerging chemical risks related to occupational safety and health*. 2009.
3. ISO TS/27687:2008 *Nanotechnologies – Terminology and definitions for nanoobjects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate*.
4. ISO/TR 11360:2010 *Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials*.
5. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance. OJ L 275/38 z 20.10.2011).
6. *Current developments/activities on the safety of manufactured nanomaterials*. Report of the OECD(ENV/JM/MONO)12, 2011. <http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf?cote=env/jm/mono%282011%2912&doclanguage=en>.
7. Commission of the European Communities. *Nanosciences and Nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009 – Second Implementation Report 2007-2009*. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=SEC:2009:1468:FIN:EN:PDF>.
8. Zapór L.: *Toksyczność nanocząstek metali – wybrane zagadnienia*. Przemysł Chemiczny 2012, 91 (6), s. 1237-1240.
9. Obersdörster G, Obersdörster E. Obersdörster J.: *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles*. Environ. Health Perspect. 2005, 113, s. 823-839.

10. *Nanomaterials. Definitions, toxicological risk, characterisation of occupational exposure and prevention measures.* INRS ed 6050, 2009. <http://www.inrs.fr/default/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-6050BIS/ed6050bis.pdf>.
11. *Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc.* IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Vol. 93, 2010. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>.
12. Elder A. i in.: *Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system.* Environ. Health Persp. 2006, 114, s. 1172-1178.
13. Savolainen K. i in.: *Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety – A review.* Safety Science. 2010, 48, s. 957-963.
14. Li K.G. i in. *Intracellular oxidative stress and cadmium ions release induce cytotoxicity of unmodified cadmium sulfide quantum dots.* Toxicology in Vitro 2009, 23, s. 1007-1013.
15. Ostigny C., Roberge B., Woods C., Soucy B.: *Engineered Nanoparticles. Current Knowledge about OHS Risks and Prevention Measures.* IRSST Report R-656. Second Ed. IRSST 2010. <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-656.pdf>.
16. Jani T.K. i in. *Biodistribution, clearance, and biocompatibility of oxide magnetic nanoparticles in rats.* Mol. Pharm. 2008, 5, s. 316-327.
17. *Working safely with engineered nanomaterials and nanoproducts. A guide for employers and employees (version 4.2).* EU OSH publication 2012. http://www.ivam.uva.nl/fileadmin/user_upload/PDF_documenten/Artikelen_en_Publicaties/NANO/Guidance%20version%204%202.pdf.
18. *Approaches to Safe Nanotechnology. Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Nanomaterials.* NIOSH 2012.

19. *Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials.* OECD Environment, Health and Safety Publications. No. 33, (ENV/JM/MONO) 8, 2012.
20. *Using nanomaterials at work. Including carbon nanotubes (CNTs) and other biopersistent high aspect ratio nanomaterials (HARNs).* HSE 2013.
21. *Risk Assessment of Products of Nanotechnologies.* Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks SCENIHR 2009. http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_023.pdf
22. Schulte P.A. i in.: *Occupational exposure limits for nanomaterials: state of the art.* J. Nanopart. Res. 2010, 12, s. 1971-1987.
23. *Interim Guidance for Medical Screening and Hazard Surveillance for Workers Potentially Exposed to Engineered Nanoparticles.* Current Intelligence Bulletin 60. NIOSH 2009. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-116/pdfs/2009-116.pdf>.