

ZALECENIA DO OCENY I OGRANICZANIA RYZYKA ZAWODOWEGO ZWIĄZANEGO Z NARAŻENIEM NA NANOCZĄSTKI METALI I TLENKÓW METALI

Nanocząstki metali oraz tlenków metali stanowią bardzo niejednorodną grupę pod względem toksycznego działania – podobnie jak metale i tlenki metali o większym wymiarze cząstek („bulk”). Większość metali w postaci macierzystej 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 wykazywać toksyczność na poziomie, co najmniej takim jak forma „bulk” lub większą.

Najczęściej dokumentowane w badaniach na zwierzętach skutki narażenia na nanometryczne struktury metali to:

- stany zapalne w tkance płucnej (ditlenek tytanu, tlenki żelaza);
- zmiany zwłóknieniowe tkanki miąższowej płuc (ditlenek tytanu);
- zmiany neurologiczne, w tym zmiany patologiczne w mózgu (miedź, srebro, glin, tlenek żelaza, złoto, mangan);
- kumulacja w narządach wewnętrznych: wątrobie, nerkach, śledzionie (złoto, tlenki żelaza, miedź, srebro, tlenek molibdenu, ditlenek tytanu);
- zmiany genotoksyczne;
- działanie rakotwórcze (ditlenek tytanu – IARC grupa 2B).

Ponadto biorąc pod uwagę wyniki badań *in vitro* oraz dane dotyczące działania frakcji drobnodispersyjnej pyłów (*ultra fine*) przypuszcza się, że nanocząstki mogą powodować zmiany w układzie sercowo-naczyniowym, będące 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.

W świetle obowiązującego prawa (rozporządzenie REACH) **nanomateriały podlegają wszystkim przepisom prawnym dotyczącym substancji i mieszanin chemicznych, w tym również przepisom w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy.**

Jednym z podstawowych obowiązków pracodawcy w dziedzinie zapewnienia bezpiecznych warunków pracy, jest przeprowadzenie oceny ryzyka zawodowego. Z uwagi na brak obowiązujących prawnie wartości normatywnych dla nanomateriałów zaleca się stosowanie uproszczonych, jakościowych metod oceny ryzyka. Jedną z nich jest zaproponowany przez Europejską Agencję Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (European Agency for Safety and Health and Work - EU OSHA) sposób oceny ryzyka i zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanomateriały projektowane (MNMs) oparty na międzynarodowej strategii zarządzania ryzykiem na jego różnych poziomach (*Control banding* – zarządzanie pasmami ryzyka). Strategia ta umożliwi dobór środków ochronnych dla różnych kategorii zagrożeń i różnych poziomów narażenia.

W opisywanej strategii zaproponowano klasyfikację nanomateriałów do czterech kategorii zagrożenia dla zdrowia (1, 2a, 2b, 3) (tab. 1), natomiast prawdopodobieństwo narażenia określono w zależności od możliwości uwalniania nanomateriału do środowiska na trzech poziomach (kategorie narażenia: I, II, III). Adekwatnie do poziomu ryzyka określanego na podstawie kategorii zagrożenia oraz kategorii narażenia wyodrębniono trzy poziomy środków ograniczających narażenie (poziomy kontroli): A (dla wysokiego poziomu ryzyka), B (dla ryzyka niepewnego) oraz C (dla ryzyka niskiego) (tab. 2). Dla każdego poziomu kontroli określono rodzaj środków ograniczających narażenie (tab. 3).


Tabela 1. Klasyfikacja nanomateriałów na podstawie zagrożeń dla zdrowia (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012)

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

Tabela 2. Określenie odpowiedniego poziomu środków ograniczających narażenie dla stosowanych nanomateriałów (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012).

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

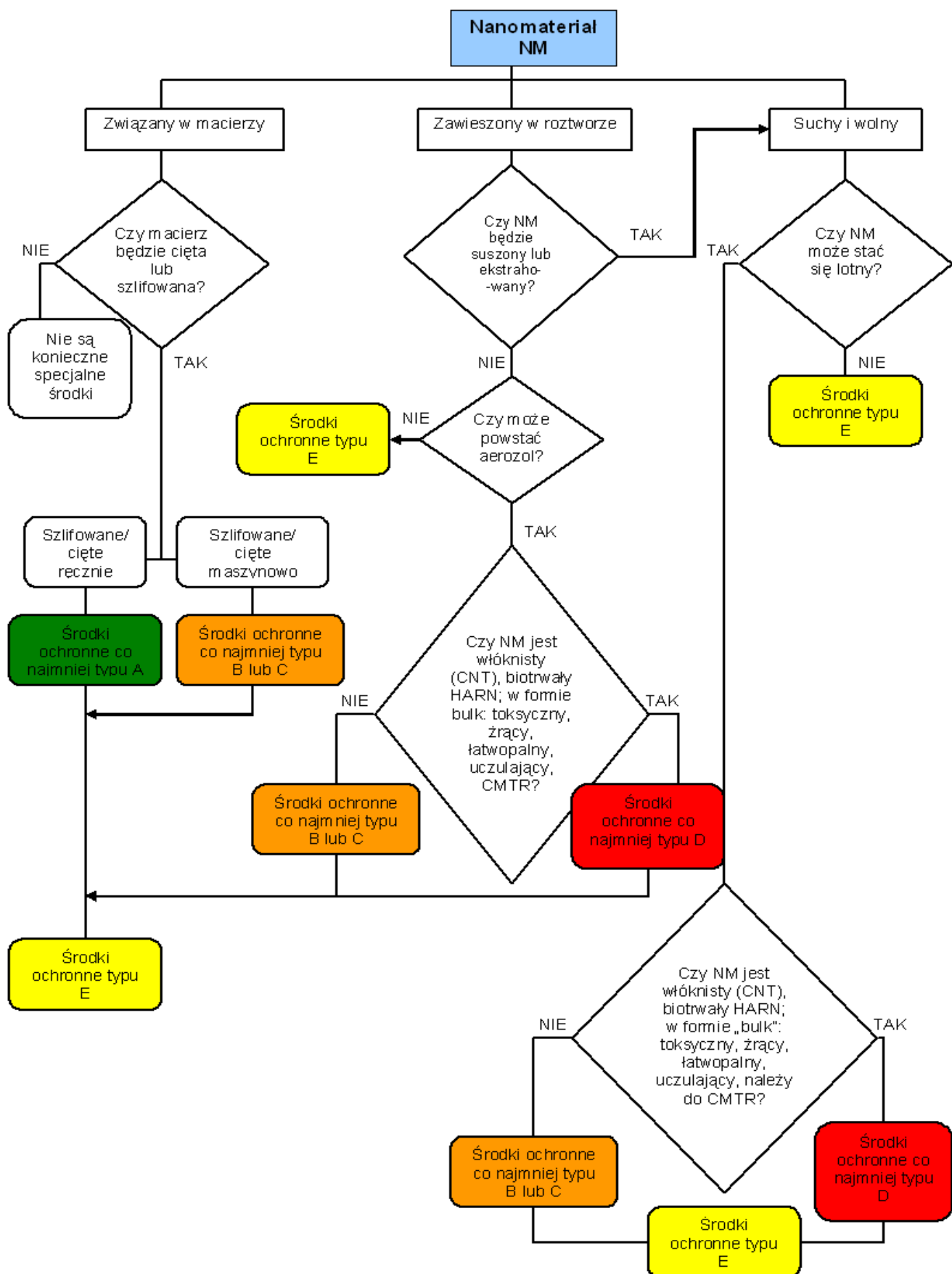
Tabela 6. Poziomy środków ograniczających narażenie (poziom kontroli) (opracowano na podstawie EU OSHA, 2012).

Poziom kontroli	Poziom ryzyka		Poziom środków ograniczających ryzyko	Zalecane podejście
A	Wysoki		Najwyższy	Stosowanie zasady ostrożności. Wymagane jest zastosowanie wszystkich możliwych środków kontroli narażenia dla najwyższego poziomu ryzyka z uwzględnieniem zasady ostrożności (ang. <i>precautionary principle</i>). Doboru środków zapobiegawczych należy dokonywać zgodnie ze strategią STOP. Przy doborze środków zapobiegawczych nie należy kierować się zasadą racjonalności i względami ekonomicznymi.
B	Niepewny		Średni	Stosowanie dodatkowych środków kontroli. Wymagane jest ograniczanie ryzyka poprzez utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe i technicznie wykonalne. Techniczne i organizacyjne środki kontroli są dobierane pod kątem możliwości ich wykorzystania z technicznego, organizacyjnego i ekonomicznego punktu widzenia.
C	Niski		Najniższy	Środki kontroli zwykle stosowane do kontrolowania narażenia w miejscu pracy w przypadku narażenia na substancje chemiczne. (np. wentylacja ogólna pomieszczenia, w razie potrzeby wentylacja miejscowa wyciągowa i/lub obudowa źródła emisji, sprzęt ochrony indywidualnej).

W zapewnieniu bezpiecznych warunków pracy z nanomateriałami może pomóc opracowanie **planu bezpiecznego postępowania z nanomateriałem**. W tym celu należy:

- zidentyfikować nanomateriał
- zidentyfikować drogi narażenia
- zidentyfikować czynniki wpływające na ekspozycję
- podjąć techniczne środki zapobiegawcze
- podjąć organizacyjne środki zapobiegawcze
- zastosować dobre praktyki zawodowe
- zapewnić indywidualne środki ochronne

Poniżej przedstawiono strategię doboru środków ograniczających narażenie w zależności od stopnia zagrożenia jaki stanowi stosowany nanomateriał, opracowaną przez Health and Safety Executive (HSE, 2013). Strategia ma na celu zapewnienie bezpiecznej pracy z nanomateriałami ze szczególnym uwzględnieniem nanorurek (CNT) i innych biotrwałych nanomateriałów o wysokim współczynniku kształtu (High aspect ratio nanomaterials - HARNs). Do HARNs należą nanomateriały o współczynniku kształtu większym od 3:1 (nanowłókna, nanodruty (nanowiry), nanopręty (nanorody), ale również nanopłytki. Do takich materiałów zalicza się większość nanometrycznych struktur metali (nanowiry srebra i tlenku niklu, nanorody złota i srebra; nanowłókna ditlenku tytanu).



Rycina 1. Strategia doboru środków ograniczających narażenie na nanomateriały (Opracowano na podstawie HSE, 2013). CNT- nanorurki węglowe; HARN - nanomateriały o wysokim współczynniku kształtu; CMTR - substancje 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 wysokowydajnej filtracji i wentylacji wyposażonych w filtry HEPA.
Typ D	Ograniczenie ekspozycji do minimum poprzez 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, organizacyjne środki ograniczania narażenia, stosowanie zasad bhp, stosowanie dobrych praktyk zawodowych, zapewnienie sprzętu ochrony indywidualnej).

Więcej informacji o przedstawionych strategiach zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanomateriały/nanocząstki oraz o zasadach bezpiecznej pracy z nanomateriałami można uzyskać w następujących publikacjach:

1. Working safely with engineered nanomaterials and nanoproducts. A guide for employers and employees. 2012 (version 4.2). EU OSH publication. http://www.ivam.uva.nl/fileadmin/user_upload/PDF_documenten/Artikelen_en_Publicaties/NANO/Guidance%20version%204%202.pdf
2. OECD Environment, Health and Safety Publications. Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. No. 33. ENV/JM/MONO(2012)8
3. OECD Environment, Health and Safety Publications. Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. No. 33. ENV/JM/MONO(2012)8
4. HSE 2013 (HSG272). Using nanomaterials at work. Including carbon nanotubes (CNTs) and other biopersistent high aspect ratio nanomaterials (HARNs).
5. IRSST Report R-656. Engineered Nanoparticles. Current Knowledge about OHS Risks and Prevention Measures. Second Edition. 2010. <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-656.pdf>
6. Zapór L. „Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego”. CIOP-PIB (w druku).
7. Zapór L. „Nanocząstki metali i tlenków metali w środowisku pracy. Potencjalne zagrożenia. Zasady bezpiecznej pracy”. CIOP-PIB (w druku).