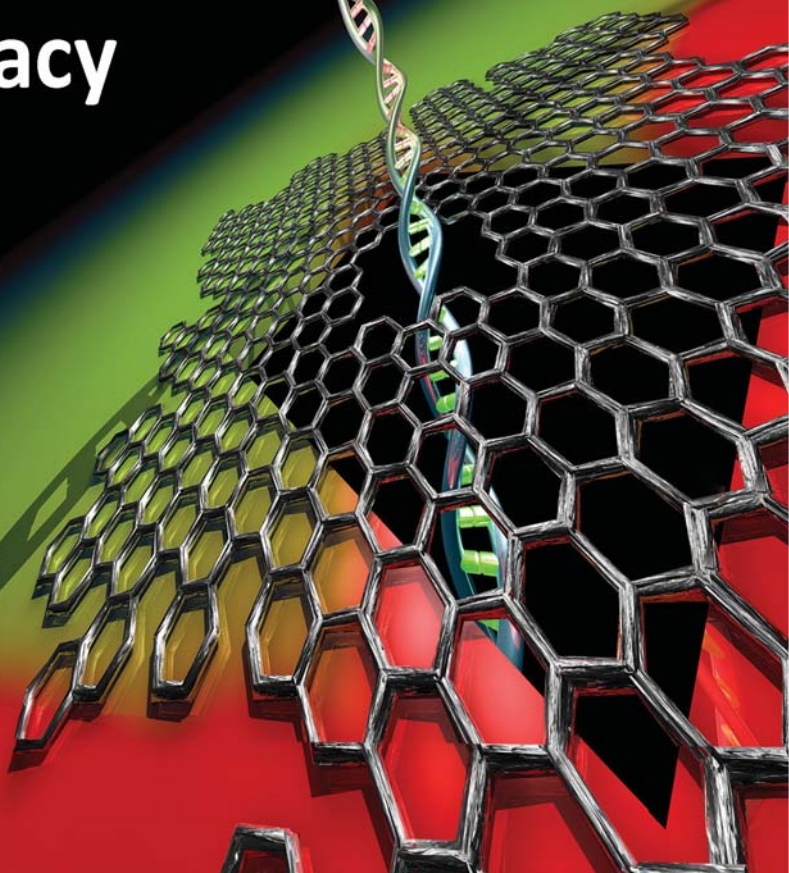




Tomasz Grausz

Nanomateriały

**bezpiecznie
w pracy**



Tomasz W. Grausz

Nanomateriały

*bezpiecznie
w pracy*

Warszawa 2013

Projekt okładki
Andrzej Jaworski

Opracowanie redakcyjne
Monika Kolitowska-Sokół

Opracowanie typograficzne i łamanie
Barbara Charewicz

Copyright © Główny Inspektorat Pracy 2013

Wydanie pierwsze
13016/01/00

PAŃSTWOWA INSPEKCJA PRACY
GŁÓWNY INSPEKTORAT PRACY
Warszawa 2013

www.pip.gov.pl

1. Wstęp

Nanomateriały, nanocząstki, nanotechnologia to słowa, które od kilkadziesiąt lat są obecne w naszym życiu, ale przeważnie nie zwracamy na nie uwagi. Pojawiły się one w związku z rozwojem nauki, techniki a co za tym idzie i technologii. Nanotechnologię stosuje się w różnych dziedzinach, np. w: budownictwie, architekturze, transporcie, przemyśle spożywczym, kosmetyce i medycynie, rolnictwie, opakowaniach, tekstyliach, inżynierii genowej, implantach, nośnikach leków, szkłe, podzespołach elektronicznych, laserach, pigmentach, narzędziach, itd.

Czym są nanomateriały? Jakie są ich właściwości? Jakie korzyści wynikają z ich używania? Czy mogą stwarzać zagrożenia? Pierwsza część słowa „nano” wskazuje, że mamy do czynienia z bardzo małymi elementami. „Nano” to słowo pochodzące z języka greckiego od słowa „nanos” oznaczającego karła. W jednostkach miary oznaczający jedną miliardową, czyli 10^{-9} wartości podstawowej, w naszym przypadku jest to metr.

Tabela. **Porównanie wielkości**

Komórka jajowa człowieka	ok. 130 000 nm
Typowa bakteria	900 – 9000 nm
Najmniejsza bakteria	ok. 100 nm
Średnica jąder komórkowych roślin i zwierząt	3000 – 10000 nm
Aminokwasy	ok. 1 nm
Białka	1 do 10 nm

Czerwone krwinki	ok. 7000 nm
Błona komórkowa	ok. 10 nm
Średnica DNA	ok. 2,0 nm
Małe wirusy (np. polio)	20 nm
Większe wirusy (np. ospy prawdziwej)	długość 300 nm, szerokość 200 nm
Wielkości fizyczne	
Długość fali światła barwy fioletowej	ok. 400 nm
Długość fali światła barwy czerwonej	ok. 700 nm

* Opracowana na podstawie: Biologia: Eldra P. Solomon, Linda R. Berg, Diana W. Martin, wyd. VII, 2007 Multico Oficyna Wydawnicza.

Dla porównania warto przypomnieć, że jeden milimetr to 0,001 metra. Zatem, aby uzyskać wartość nanometra, należy milimetr podzielić na milion odcinków. Przy tej skali możemy operować wielkościami opisującymi wymiary cząsteczek chemicznych. Aby przybliżyć te wielkości, przykładowo podamy pewne wartości. I tak średnica atomu helu czy chloru wynosi w przybliżeniu 0,2 nanometra, a sodu 0,37 nanometra. Takie są wymiary na poziomie atomowym. W dalszej części tekstu podano zagrożenia, jakie mogą być związane z używaniem nanomateriałów, dlatego w powyższej tabeli przedstawiono wymiary wybranych elementów składowych organizmów żywych, w tym również człowieka. W drugiej części przedstawiono wielkość fizyczną, jaką jest długość fali elektromagnetycznej w zakresie widzialnym.

2. Nanomateriały i nanoera

Pojęcie nanomateriałów oraz nanotechnologii po raz pierwszy zostało użyte w 1959 r. przez Richarda Feynmana, który był znanym fizykiem, laureatem nagrody Nobla, autorem poczytnych podręczników z zakresu fizyki. W przypadku nanomateriałów trudno określić, z jaką dziedziną nauki mamy do czynienia. Jedno jest pewne, że to dziedzina interdyscyplinarna, łącząca chemię, fizykę, biologię, mechanikę, jak również różne inżynierie, np. molekularną.

Rozwój nanotechnologii i związanych z tym nanocząstek datuje się na lata 80. i 90. ubiegłego wieku, a rok 1990 przyjęto za datę początkową nanoery. W roku tym po raz pierwszy opatentowano nanorurki węglowe. Podjęto prace nad ich zastosowaniem do celów użytkowych. I był to początek odkryć nowych materiałów o wymiarach nanometrycznych, badań nad ich praktycznym wykorzystaniem. To zapoczątkowało szybki wzrost tworzenia nowych nanomateriałów oraz liczby produktów, do wytworzenia których wykorzystano nanotechnologię.

Jednak nowe pojęcia to tylko słowa określające formę, proces, ale opisywane materiały występowały o wiele wcześniej, czego przykładem może być sadza techniczna w postaci aglomeratów grafitu (jedna z form występowania węgla), cząstek w spalinach silników Diesla. Nanocząstki występowały i występują w środowisku naturalnym, jak również w środowisku pracy, czego w większości przypadków nie byliśmy i nie jesteśmy świadomi, gdyż poruszamy się najczęściej w wymiarach makroskopowych, czyli tych, które jesteśmy w stanie zobaczyć i zmierzyć przy użyciu odpowiednich narzędzi i aparatów. Problemu nanomateriałów wcześniej nie rozpatrywano w tej skali, nie nazywano tego w ten sposób. Nie zmienia to faktu, że nie były i nie są podejmowane próby zapewnienia bezpieczeństwa osobom mającym z nimi kontakt.

Pomysłowość naukowców wykorzystujących nanotechnologię i potrzeby przemysłu spowodowały, że znaleziono możliwości wykorzystania nanomateriałów w życiu codziennym, w różnych dziedzinach aktywności

człowieka. Po próbach laboratoryjnych z nanomateriałami, przyszedł czas na praktyczne ich przeznaczenie. Nanomateriały znalazły swoje miejsce w zakładach produkcyjnych i usługowych, a w następstwie tego trafiły do naszych domów. Kto dziś nie korzysta ze zdobyczy techniki, jakim jest elektronika, a szczególnie mikroprocesory zastosowane w automatach i w najnowszych komputerach. Postęp w miniaturyzacji urządzeń elektronicznych był możliwy właśnie dzięki nanotechnologii, będącej obecnie podstawą w produkcji procesorów, ich minimalizacji, ograniczeniu poboru energii.

Następstwem pojawienia się pojęcia **nanotechnologia nanomateriału** były narodziny **nanotoksykologii**, związanej z badaniem następstw wpływu nanomateriałów na organizm człowieka. Ma to swoje odzwierciedlenie również w procesach pracy, oddziaływania na organizm pracowników. Produkcja, stosowanie i utylizacja nanocząstek stanowi poważny problem z zakresu bezpieczeństwa i higieny pracy. Rozwój nauki w tym medycyny w najbliższych latach powinien odpowiedzieć na pytania dotyczące skutków narażenia na nanocząstki.

Nanocząstki, jako czynnik stanowiący zagrożenie, musi znaleźć swoje miejsce w ocenie ryzyka zawodowego. Utrudnieniem w szacowaniu ryzyka zawodowego jest ustalenie metody oceny poziomu narażenia i rodzaju zagrożenia.

3. Definicje

W początkach historii dotyczącej nanomateriałów wszystkie wytworzone przez człowieka cząstki o wymiarach poniżej mikrometra zaczęto nazywać nanomateriałami. Bywały przypadki, gdy wymiary cząstek były większe niż 1000 nm, a mimo to zaliczano je do nanomateriałów. W związku z tymi rozbieżnościami i różnym podejściem do tego tematu, nieuniknionym było dokonanie wstępnej systematyzacji pojęć i nadania tym materiałom określonych cech, szczególnie fizycznych. W związku z tym, że jest to wciąż nowa, rozwijająca się dziedzina, nikt jeszcze nie określił ram dających ostateczną definicję. Prace te nie zostały zakończone, są i nadal będą prowadzone.

Nie można jednak powiedzieć, że nic w tym zakresie nie zrobiono. Elementów definicji nanomateriałów można doszukiwać się w treści zawartej w Dyrektywie Rady 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy (czternasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy 89/391 /EWG), a wdrożonej do przepisów krajowych Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86 oraz z 2008 r. Nr 203, poz. 1275). Zawierają one definicje „czynnika chemicznego” oraz „niebezpiecznego czynnika chemicznego” w dyrektywie nazwanych środkami.

Zgodnie z zapisami rozporządzenia **czynnik chemiczny to każdy pierwiastek lub związek chemiczny, w postaci własnej lub w mieszaninie, w stanie, w jakim występuje w przyrodzie lub w stanie, w jakim jest wytwarzany, stosowany lub uwalniany w środowisku pracy, w tym podczas usuwania go w postaci odpadów, w trakcie każdej pracy, niezależnie od faktu, czy jest albo nie jest wytwarzany celowo lub czy jest albo nie jest wprowadzany do obrotu.**

Natomiast **niebezpieczny czynnik chemiczny** zgodnie z powyższymi przepisami to:

- czynnik chemiczny, który zgodnie z kryteriami, o których mowa w przepisach wydanych na podstawie art. 4 ust. 2 ustawy z dnia 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych (Dz. U. Nr 11, poz. 84, z późn. zm.), zwanej dalej „ustawą”, jest klasyfikowany jako substancja niebezpieczna lub preparat niebezpieczny, z wyjątkiem niebezpiecznych wyłącznie dla środowiska, niezależnie od faktu, czy wymaga klasyfikacji zgodnie z tymi przepisami,
- czynnik chemiczny, który zgodnie z kryteriami, o których mowa w przepisach ustawy, nie jest niebezpieczny, ale który z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne lub oddziaływanie na człowieka oraz sposób, w jaki jest stosowany lub obecny w miejscu pracy, może stwarzać ryzyko dla bezpieczeństwa lub zdrowia pracowników; przez pojęcie to należy rozumieć także każdy czynnik chemiczny oraz pył, dla którego zgodnie z odrębnymi przepisami ustalono wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń.

Uwaga!

Powyższe definicje zawarte w Dyrektywie Rady 98/24/WE, jak i w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia nie uwzględniają zmian wprowadzonych Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH) Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. a wdrożonych do przepisów krajowych Ustawy z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach i ich mieszaninach.

Powyższa definicja niebezpiecznego środka chemicznego nie określa wielkości, w jakiej ma występować. Jego wymiary nie są parametrem charakterystycznym, wpływającym na jego właściwości, szczególnie w zakresie szkodliwości dla człowieka. Wystarczającym „parametrem” klasyfikującym czynnik chemiczny jest zaliczenie go jako niebezpieczny zgodnie z dyrektywami. Zakres uznania za niebezpieczny jest oparty na właściwościach fizycznych i chemicznych związków chemicznych, w tym specyficznego oddziaływania na organizm człowieka. W związku z tym nic nie wskazuje, że po-

winno się z czynnikami chemicznymi w wielkościach nano postępować inaczej, niż z ich odpowiednikami występującymi w wielkości mikro lub większej. Zgodnie z przyjętymi zasadami przy analizie zagrożeń niezbędne jest uwzględnianie informacji wynikających z postępu naukowo-technicznego. W związku z tym należy uzyskać informację o właściwościach czynników chemicznych w wielkościach nano. Badania nad nanocząstkami wykazują, że mogą one mieć odmienne właściwości niż ich odpowiedniki o wymiarach większych. Następstwem takich różnic może być sytuacja, gdy czynnik chemiczny, który nie został zaklasyfikowany jako niebezpieczny, w postaci nanocząstek ma właściwości szkodliwe i to na poziomie komórkowym. Jest to związane z wielkością cząstki, kształtem, drogą przedostawania się do organizmu człowieka. Już opublikowane wyniki badań, wskazują przykładowo, że płytki grafenu o grubościach nanometrycznych mogą powodować niszczenie błon komórkowych.

W związku z rozwojem technologicznym postępują zmiany w przepisach, tak krajowych, jak i Unii Europejskiej. Do tych zmian zaliczyć należy wprowadzenie dwóch unijnych rozporządzeń, tj.:

- Rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji;
- Dotyczących chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE oraz
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.

Te dwa rozporządzenia mają odzwierciedlenie w Ustawie z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach i ich mieszaninach (Dz. U. z 2011 r., Nr 63, poz. 322 ze zm.). W tych przepisach brak jest jakiegokolwiek odniesień do nanomateriałów, informacji o sposobie podejścia do tych form. Błędem byłoby jednak

stwierdzenie, że nic nie robi się w tym temacie. Prace Komisji Europejskiej wpłynęły na opracowanie wstępnej definicji nanomateriału. W 2014 r. ma być ona poddana ponownej analizie i weryfikacji, w związku z postępem nauki i techniki. Poniżej przedstawiona definicja została zawarta w zaleceniu Komisji z dnia 18 października 2011 r. o następującym brzmieniu:

Nanomateriał oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 nm-100 nm.

W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50% można przyjąć wartość z zakresu 1-50%.

Analiza powyższej definicji wskazuje, że liczba osób narażonych na nanomateriały może być o wiele większa niż wynikałoby to z liczby osób zatrudnionych w kontakcie z nanocząstkami wytworzonymi celowo. Nanocząstki uwalniane w wielu procesach, jako produkt uboczny mogą stanowić poważne, jak nie poważniejsze zagrożenie wobec braku ich identyfikacji oraz charakterystyki. Takich produktów ubocznych można szukać przy obróbce mechanicznej związanej z polerowaniem lub szlifowaniem oraz w miejscach powstawania pyłów i aerozoli.

Za nanomateriały należy również uznać fulereny, płatki grafenowe oraz jednościenne nanorurki węglowe o co najmniej jednym wymiarze poniżej 1 nm.

Na potrzeby powyższych zapisów terminy **cząstka, aglomerat i agregat** definiuje się następująco:

- **cząstka** – oznacza drobinę materii o określonych granicach fizycznych;
- **aglomerat** – oznacza zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w którym ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników;

- **agregat** – oznacza cząstkę zawierającą silnie powiązane lub stopione cząstki.

Jeśli jest to technicznie możliwe i wymagane w obowiązującym w danym kraju systemie prawnym, zgodność z definicją w drugiej części można określać ilościowo na podstawie powierzchni właściwej przypadającej na objętość. Materiał należy uznać za zgodny z definicją w drugiej części, jeżeli jego powierzchnia właściwa przypadająca na objętość jest większa niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Jednak materiał, który jest nanomateriałem ze względu na liczbowy rozkład wielkości cząstek, należy przyjąć za zgodny z definicją w drugiej części, nawet jeśli jego powierzchnia właściwa jest mniejsza niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

W powyższych definicjach nie wspomina się o wielkości jako elemencie wpływającym na podejście do czynnika chemicznego i nie wyróżniono materiałów w wymiarze nanometrycznym. Jest to w pełni słuszne, gdyż różne formy występowania nie powodują, że przestają one być czynnikiem chemicznym. Sprawa zaczyna się zmieniać przy klasyfikacji czynnika chemicznego przypisując go do określonej grupy stwarzającej zagrożenie.

Oprócz zdefiniowanego wyżej nanomateriału występują nanoobiekty, których definicję znajdujemy w ISO/TS 27687: 2008 Nanotechnologies-Terminology and definitions for nano-objects-Nanoparticle, nanofibre and nanoplate, rozszerzając w ten sposób ich różnorodność. Definicja nanomateriałów jest tu szersza, obejmuje m.in. nanostruktury w tym nanokompozyty, materiały nanoporowate. Definicja ta jest powszechnie stosowana przez środowiska naukowo-badawcze.

Taki stan prawny, nieuwzględniający nowych materiałów, powoduje utrudnienia w zapewnieniu bezpiecznych warunków pracy. A mianowicie, pracodawca ma ograniczone możliwości uzyskania informacji o właściwościach nanomateriałów, nie ma wiedzy o ich uwalnianiu i wpływie na zdrowie człowieka. Zgodnie z już obowiązującymi przepisami niektórzy producenci są zobligowani do podawania na etykietach informacji o użytych nanomateriałach. Dotyczy to producentów:

- kosmetyków na podstawie Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącego produktów kosmetycznych;

- produktów biobójczych na podstawie Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r. w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych;
- żywności na podstawie Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności.

Obowiązek ten nie dotyczy jednak wszystkich producentów. Należy jednak zauważyć, że zawieranie informacji o zawartości nanomateriałów i wykorzystywanej nanotechnologii przy produkcji różnych artykułów stanowi informację mogącą zwiększyć sprzedaż, co często jest wykorzystywane w celach marketingowych. I to również jest źródłem informacji, o tym na co możemy być narażeni przy wykorzystaniu takich materiałów.

Wyżej wymienione rozporządzenia nie regulują problematyki związanej z bezpieczeństwem pracy z nanomateriałami i podejściem do nich w procesie pracy. Ukierunkowane są na bezpieczeństwo użytkownika.

4. Zastosowanie nanomateriałów

Wśród przykładów zastosowanie nanotechnologii można wspomnieć o próbach budowy urządzeń z pojedynczych atomów, co ma być wykorzystane w przyszłości w podzespołach elektronicznych i nanomechanice. Wspomnieć tutaj należy chociażby o nanołożyskach, nanosilnikach. O takich rozwiązaniach, które znajdują się w naszych urządzeniach, często nie dowiemy się, bo będą one głęboko ukryte w strukturze urządzeń przez nas wykorzystywanych.

Jednym z obecnie najbardziej popularnych nanomateriałów jest srebro. W formie nanocząstek ma właściwości biobójcze. Cecha ta sprawia, że pokrywa się nim różne przedmioty np. blaty kuchenne, które mają kontakt z żywnością. Nanosrebro może również być użyte do pokrycia tkanin, z których wykonywane są elementy naszej garderoby, zapobiegając powstawaniu i utrzymywaniu się nieprzyjemnego zapachu, itd.

Inną dziedziną zastosowania nanomateriałów i nanotechnologii jest medycyna. Obecnie prace ukierunkowane są nad:

- wykorzystaniem już istniejących materiałów, jak nanowłókna do hodowli organów,
- stworzeniem nowych struktur mających zastosowanie w diagnostyce jak, np. inteligentne leki mające właściwość uwalniania środków czynnych w ściśle określonym miejscu.

W życiu codziennym stosujemy płyny do spryskiwaczy zawierające nanocząstki krzemionki, której celem jest pokrycie szyb samochodowych warstwą chroniącą przed przywieraniem brudu oraz łatwiejszym ich czyszczeniem.

Rozwój tej dziedziny nauki i przełożenia jej do wykorzystania na poziomie przemysłowym zrodził dylematy z zakresu bezpieczeństwa. Czy stosowane drobine nanomateriałów są bezpieczne dla produkującego, jak i dla przetwarzającego lub używającego gotowy produkt? W jaki sposób postępować z odpadami? Odpowiedzieć na te pytania próbują specjaliści

zajmujący się nową dziedziną medycyny zwaną nanotoksykologią. Zadaniem tej nauki jest badanie, na ile toksyczne są nowo powstałe materiały. O potencjalnej szkodliwości może świadczyć mały rozmiar cząsteczek ułatwiający przenikanie do komórek organizmu człowieka.

Z powyższym aspektem dotyczącym potencjalnych zagrożeń związany jest problem identyfikacji i przekazywania wiedzy o występowaniu nanomateriałów w używanych, przetwarzanych czy w inny sposób wykorzystywanych artykułach czy przedmiotach. Nie może dochodzić do sytuacji, gdy pracodawca przekazuje pracownikom materiały, czy narzędzia bez możliwości przekazania informacji o tym, że zostały wykonane one przy zastosowaniu nanotechnologii i że mogą być źródłem zagrożenia. Podobnie pracodawca powinien zapoznać się z tym problemem, aby mógł go przekazać dalej. Dotyczy to również procesów produkcyjnych, które mogą być źródłem nanocząstek, jako produktu ubocznego.

Na szczęście wiedza o specyficznych właściwościach nanomateriałów jest szeroko opisywana w literaturze specjalistycznej. Ponadto informacje o zachowaniu bezpieczeństwa przy ich używaniu oraz o zagrożeniach związanych z ich obecnością można znaleźć na stronach internetowych poświęconych nanomateriałom. Brakuje jednak pełnej systematyki nanomateriałów wraz z ich właściwościami szczególnie z zakresu potencjalnych skutków zdrowotnych dla człowieka.

Na stronie w języku angielskim **www.nanowerk.com** można znaleźć bazę danych o nanomateriałach już istniejących. Strona ta jest stale ulepszana i zmieniana w związku z postępującymi zmianami w wiedzy o tych materiałach.

5. Nanomateriały i ich rodzaje

Rozwój nanotechnologii spowodował powstanie różnych typów nanomateriałów uzależnionych od użytego materiału, technologii, oraz zastosowania. Szeroka ich gama jest wykorzystywana w różnych dziedzinach działalności tak produkcyjnych, jak i usługowych.

Jedną z metod otrzymywania nanomateriałów jest redukcja rozmiarów materiałów do nanocząstek np. mielenie, płyny w stanie nadkrytycznym (CO_2), emulgowanie, ultradźwięki, homogenizacja, mikrofluidyzacja.

Druga metoda to budowanie nowych struktur na nanocząstkach, poprzez agregację molekuł rozpuszczonych w fazie ciekłej lub gazowej, np. fulereny.

Wykorzystywane w procesie produkcji biopolimery mogą służyć, jako matryce do osadzenia nanocząstek, co powoduje powstawanie materiałów o nowych właściwościach np. biodegradowalnych.

Spośród różnych struktur zawierających nanocząstki można wyróżnić następujące:

- nanoproszki,
- nanorurki,
- nanozawiesina,
- nanoaerozole,
- nanostruktury,
- materiały nanokompozytowe,
- nanoporowate materiały i nanopiany.

5.1. Nanoproszki

Stanowią agregaty i aglomeraty nanomateriałów o wymiarach poniżej 1 mm. Należy zwrócić uwagę, że nanomateriały dążą do tworzenia większych struktur tzw. aglomeracji. Aby zapobiec aglomeracji nanoobiektów, często wykonuje się zawiesiny w cieczy zapewniającej odpowiednie rozdrobienie. Nanostrukturalne proszki i nanoproszki można podzielić w zależności od kształtu zawartych nanoobiektów (równoosiowe nanocząstki; podłużne:

nanorurki i nanowłókna, nanopręty; płaskie: nanopłytki). Na razie tylko teoretycznie jest możliwe, wytwarzanie nanostrukturalnych proszków prawie wszystkich pierwiastków lub związków chemicznych, które w normalnych warunkach są w stanie stałym (metale, polimery, ceramika).

5.2. Nanorurki (węglowe)

Najbardziej rozpowszechnione nanostruktury, mające średnicę kilku nm i długość dochodzącą do kilku mm. Ze względu na budowę mogą powodować podobne zmiany w układzie oddechowym, jak włókna azbestu, doprowadzając do zwłóknienia płuc, a nawet do powstania zmian nowotworowych. Ze względu na swoją budowę nanorurki mają zastosowanie m.in. w: medycynie, przemyśle chemicznym, elektronicznym, itd. Ze względu na wysokie właściwości wytrzymałościowe wykorzystuje się nanowłókna węglowe do wyrobu lekkich konstrukcji używanych w sporcie i motoryzacji.

5.3. Nanozawiesiny (nanosuspension)

Składają się z ciała stałego w postaci nanomateriału zawieszonego w fazie ciekłej. Wspólnym terminem na formę podobnej klasy materiałów jest określenie koloid. (Uwaga: górna granica wielkości cząstek w układzie koloidalnym zmienia się w różnych definicji tego terminu między 100 i 1000 nm).

5.4. Nanoaerozole

Są to materiały, które składają się z fazy gazowej zawierającej swobodnie poruszające się nanocząstki. Produkcja nanoaerozoli nie jest prosta, aby był możliwy ich transport i handel. Są to materiały produkowane świadomie lub nieświadomie, w określonym miejscu i czasie. Zgodnie z zaleceniami Komisji Europejskiej rozproszone ciała stałe wchodzą w zakres definicji nanomateriału, w przeciwieństwie do rozproszonych cieczy, czyli mgły wytwarzanej często w urządzeniach zwanych powszechnie atomizerami.

Inżynieria cząstek w nanoskali stanowi specyficzną część nanotechnologii. Struktura zewnętrzna w tym przypadku może być większa niż 100 nm. Nanoobiekty są cząstkami z co najmniej jednym wymiarem zewnętrznym w nanoskali. Istnieje coraz większa liczba cząstek, które zostały zaprojektowane tak, aby wewnętrzna ich budowa była w nanoskali. Przykładami są cząstki rdzeń-powłoka, przy czym powłoka jest w skali nano. Cząstki te mo-

gą być zaprojektowane, np. do zastosowań farmaceutycznych, w których wewnętrzne cząsteczki rdzenia zostają uwolnione w pewnym ściśle określonym środowisku.

5.5. Materiały nanokompozytowe

Materiał nanokompozytowy lub nanokompozyty składają się z co najmniej dwóch różnych faz, i gdy przynajmniej jedna z nich ma wymiary w nanoskali. Dobrze znanymi przykładami są materiały matrycy wzmocnione nanorurkami węglowymi (np. polimerowe kompozyty z osnową z rozproszonych nanorurek dla zwiększenia przewodności elektrycznej).

5.6. Nanoporowate materiały i nanopiany

Są materiałami zawierającymi frakcję drobnych porów, które mają wymiary w nanoskali. Zgodnie z przytoczoną wcześniej regułą nie spełniają one definicji nanomateriałów z zalecenia Komisji (np. zeolity). Jednak, gdy nanoporowate materiały składają się z agregatów/aglomeratów cząstek w nanoskali, mogą spełniać wymogi zawarte w definicji Komisji (np. żele krzemionkowe).

W zależności od użytego materiału możemy wyróżnić różne nanomateriały. Przykładem produkcji, w której mogą być wykorzystane nanomateriały, to produkcja materiałów o nowych właściwościach powstałe ze starych materiałów (sadza, gumy i tworzywa sztuczne).

Najczęściej spotykane nanomateriały w zależności od składników i struktury to:

- istniejące materiały (TiO₂; fotodegradacja zanieczyszczeń),
- fulereny (C₆₀),
- nanorurki węglowe jednościenne,
- nanorurki węglowe wielościenne,
- nanocząstki srebra,
- nanocząstki żelaza,
- nanocząstki dwutlenku tytanu,
- nanocząstki tlenku glinu,
- nanocząstki tlenku ceru,
- nanocząstki tlenku cynku,
- nanocząstki dwutlenku krzemu,
- dendrymery,
- nanoglinki,
- nanocząstki złota.

6. Nanomateriały w środowisku pracy

Co robić, gdy nanomateriały występują w środowisku pracy? Nie ma jednoznacznej odpowiedzi, skąd czerpać informacje o nanomateriałach. Jednym z podstawowych źródeł wiedzy o nanomateriałach w odniesieniu do niebezpiecznych czynników chemicznych są karty charakterystyki. Dołączone do niebezpiecznych czynników chemicznych zawierają informacje niezbędne do zapewnienia bezpiecznych warunków pracy w ich obecności. Dotyczy to najczęściej form przebadanych, czyli większych niż nanomatryczne.

A co z czynnikami chemicznymi, które nie zostały zaklasyfikowane do niebezpiecznych? Obecnie nie ma uregulowań prawnych, które nakazywałyby producentowi dołączanie karty charakterystyki do nanoform. Ponadto osoby, które użytkują urządzenia lub materiały, zawierające nanomateriały, nie są informowane o zagrożeniach, a istnieje prawdopodobieństwo, mniejsze lub większe, ich uwalniania do środowiska.

Zgodnie z zapisami par. 91 Rozporządzenia z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (Dz. U. z 2003 r. Nr 169, poz. 1650 z późn. zm.) za niebezpieczne materiały uważa się substancje i preparaty (obecnie mieszaniny) chemiczne sklasyfikowane jako niebezpieczne, zgodnie z przepisami o substancjach i preparatach chemicznych (obecnie substancjach i ich mieszaninach) oraz materiały zawierające szkodliwe czynniki biologiczne zakwalifikowane do 3 lub 4 grupy zagrożenia zgodnie z przepisami w sprawie szkodliwych czynników biologicznych dla zdrowia w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. Tak więc nanomateriały, które powstały z materiałów niezaklasyfikowanych jako niebezpieczne, nie podlegają powyższym przepisom, a obserwacje wskazują, że mogą mieć one inne właściwości niż ich większe formy, w tym właściwości szkodliwe.

Biorąc pod uwagę zapisy ustawy o substancjach i ich mieszaninach oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy

związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych czynnik chemiczny stwarzający zagrożenie, to:

- czynnik chemiczny, który zgodnie z kryteriami, o których mowa w przepisach art. 4 ustawy o substancjach i ich mieszaninach, jest klasyfikowany jako substancja niebezpieczna lub mieszanina niebezpieczna, z wyjątkiem niebezpieczeństwa wyłącznie dla środowiska, niezależnie od faktu, czy wymaga klasyfikacji zgodnie z tymi przepisami;
- czynnik chemiczny, który zgodnie z kryteriami, o których mowa w przepisach ustawy, nie jest niebezpieczny, ale który z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne lub oddziaływanie na człowieka oraz sposób, w jaki jest stosowany lub obecny w miejscu pracy, może stwarzać ryzyko dla bezpieczeństwa lub zdrowia pracowników; poprzez pojęcie to należy rozumieć także każdy czynnik chemiczny oraz pył, dla którego zgodnie z odrębnymi przepisami ustalono wartość najwyższych dopuszczalnych stężeń.

Przepisy krajowe, jak i unijne mówiące o czynnikach chemicznych nie wskazują, że o ich właściwościach decyduje poziom rozdrobnienia. Dlatego niezależnie od poziomu rozdrobnienia musimy mieć na uwadze ich szkodliwość. Jednak rozdrobnienie do wielkości nanometrycznych, nawet czynników niezaklasyfikowanych jako niebezpieczne – może być źródłem poważnego zagrożenia. Duże rozdrobnienie materiału powoduje wzrost zagrożenia wybuchowego, a przy dużej powierzchni względnej, jaką mają nanomateriały, jest ono szczególnie wysokie. Dotyczyć to może materiałów, które w skali makro nie posiadają właściwości łatwopalnych. Rozdrobnienie srebra do formy nanoproszku, niesklasyfikowanego jako niebezpieczne w formie makro, powoduje, że jest ono toksyczne dla środowiska wodnego.

Niezmiernie ważnym stało się podawanie w dokumentacji rejestracyjnej (zgodnie z rozporządzeniem REACH) formy, w jakiej występuje substancja. Na stronie internetowej Europejskiej Agencji Chemikaliów (www.echa.europa.eu) dostępna jest baza danych zarejestrowanych substancji chemicznych wraz z danymi z dokumentów rejestracyjnych dotyczącymi m.in. klasyfikacji i stwarzanych zagrożeń w tym nanofomy, jeżeli została zarejestrowana.

7. Nanomateriały a bezpieczeństwo pracy

Nanomateriały w większości przypadków wykazują nowe właściwości, odmienne od swoich odpowiedników makro. Nowe cechy mogą zwiększać wytrzymałość materiału, wpływać na jego reaktywność chemiczną lub zmieniać przewodnictwo termiczne czy elektryczne. Daje to oczywiście możliwość nowych zastosowań. W związku z tym należy podjąć działania zmierzające do zapewnienia pracownikom bezpiecznych warunków pracy w celu zabezpieczenia ich przed szkodliwym wpływem nanocząsteczek na organizm człowieka.

Nie można jednak wrzucać wszystkich nanomateriałów do jednego worka i przyklejać etykietę „uwaga bardzo szkodliwe”. Aby zapewnić odpowiednie warunki pracy, wskazane jest uzyskanie informacji o właściwościach, jakie mają nanomateriały, z którymi mamy do czynienia na co dzień. Przykładem może być srebro o wielkości nanocząstek. Dzięki właściwościom antybakteryjnym i biostatycznym w części przypadków uniemożliwia rozwój kolonii bakterii a w innych zachowuje je na określonym poziomie. Przykładowo w ubraniach wykonanych z włókien srebra. Włókna zawierające nanosrebro zabezpieczają przed rozwojem kolonii bakteryjnych i grzybów oraz redukują przykry zapach potu.

Innym przykładem nanomateriałów są nanotlenki żelaza Fe_2O_3 jak oraz Fe_3O_4 (hematyt i magnetyt). W postaci cząstek większych nie są klasyfikowane jako niebezpieczne, lecz nie do końca znane są ich właściwości w postaci nanocząstek. Nanocząstki tlenków żelaza stosuje się do nanoszenia pigmentów w farbach szczególnie chroniących przed promieniowaniem UV. Nanocząstki wykorzystywane są w elektronice, medycynie, jako katalizatory, elementy ogniw paliwowych, czujniki tlenu, ceramika, urządzenia optoelektroniczne. Tlenek żelaza jest najczęściej osadzony na matrycy i zastosowanie nie sugeruje zamierzonego uwolnienia. Jednak nie będzie błędem, gdy w sytuacji narażenia na nanotlenki żelaza będziemy podejmować podstawowe zabezpieczenia przed ich skutkami.

Narażenie na nanomateriały w miejscu pracy może wystąpić na każdym etapie użytkowania tj. w procesie produkcji, stosowania, podczas obróbki materiału składającego się również z nanocząstek oraz przetwarzania odpadów. Stopień narażenia zależy od metody pracy i wykorzystanych środków zarządzania ryzykiem z wyjątkiem zastosowań medycznych i kosmetyków, narażenie ludzi i środowiska na etapie użytkowania jest najczęściej szacowane na niskim poziomie.

Dyskusyjną sprawą jest uwalnianie się nanocząstek z odpadów. Do końca bowiem nie stwierdzono, na ile jest to szkodliwe dla zdrowia. Nie wiadomo również, czy narażenie na niebezpieczeństwo może pojawić się podczas wykorzystania nanomateriałów przy nawożeniu gleby i uzdatnianiu wód gruntowych.

8. Postępowanie z nanomateriałami

Zgodnie z zapisami Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86 oraz z 2008 r. nr 203, poz. 1275) za zagrożenie czynnikiem chemicznym uważamy swoistą właściwość czynnika chemicznego mogącą potencjalnie spowodować szkodę. Tu powinno pojawić się zasadnicze pytanie dotyczące właściwości nanomateriałów. Na ile stanowią one zagrożenie dla człowieka, a co za tym idzie dla pracownika w środowisku pracy. Wymiary cząstek lotnych związków węglowodorowych mają wielkości od około 0,5 nanometra. W środowisku, w którym żyjemy, mamy niejednokrotnie do czynienia z nanomateriałami, o czym nawet nie wiemy. Wystarczy wskazać na spaliny silników Diesla. Czy zawsze widzimy, co się z nich wydostaje? Nie, bo są to małe cząsteczki, zaczynając od wody, dwutlenku węgla, tlenków azotu, węglowodorów, sadzy i innych. A mogą one wydobywać się jako agregaty lub konglomeraty, szczególnie sadza i niespalone składniki paliw. W pyłach, które występują w środowisku jest część, której co najmniej jeden wymiar mierzony jest w nanometrach.

Definicje powyższego rozporządzenia nie wskazują wymiaru, jako cechy, która miałaby w jakikolwiek sposób klasyfikować czynnik, do zaliczenia go do niebezpiecznego czynnika chemicznego.

Zgodnie jednak z przepisami Kodeksu pracy, na podstawie dostępnej wiedzy, pracodawca powinien podejmować działania zmierzające do ograniczenia szkodliwego oddziaływania nanomateriałów. Przede wszystkim powinien poznać właściwości tych materiałów. Wymiana informacji w łańcuchu dostaw lub w inny sposób będzie sposobem na uzyskanie takiej informacji. Pamiętajmy jednak, że dopóki nie będzie rzetelnych artykułów naukowych, a najlepiej przepisów albo zasad z zakresu bezpieczeństwa pracy na poziomie unijnym lub krajowym dotyczących nanomateriałów, dopóty należy traktować je jako potencjalnie niebezpieczne.

Które nanomateriały mogą stanowić największe zagrożenie? Oczywiście na obecną chwilę odpowiedź nie jest jednoznaczna i prosta, bo dla nanomateriałów nie mamy systematyki, ich właściwości i innych parametrów wpływających na bezpieczeństwo.

Nie jesteśmy jednak w sytuacji, w której nie możemy nic zrobić. Możemy wziąć pod uwagę stan skupienia, w jakim występuje nanomateriał. Ciało stałe pod postacią cienkiej nanometrycznej warstwy, zawieszony w cieczach nie będą stanowiły bezpośredniego zagrożenia, jak przykładowo nanomateriał w postaci pyłu ciała stałego, który w powietrzu będzie się długo utrzymywał ze względu na małą masę przypadająca na jedno ziarno. Ośrodki naukowo-badawcze wspierane przez przemysł prowadzą prace nad wytworzeniem i celowym wykorzystaniem nanomateriałów. Jak wcześniej wspomniano, mają one inne właściwości niż ich makro odpowiedniki. W wyniku prac nad nanostrukturami powstają nanoproszki składające się z nanometali, nanopolimerów, nanorurki, nanowłókna, co powoduje wzrost narażenia pracowników na te czynniki.

Dodatkowo są wytwarzane nanocienkie powierzchnie, mające specyficzne właściwości, np. antybakteryjne (nanosrebro), hydrofobowe (niezwilżane przez wodę), hydrofilowe (skłonność cząsteczek do łączenia się z wodą), samoczyszczące, pochłaniające promieniowanie o określonym zakresie, do transportu leków, wzmacniające działanie substancji smakowych, zapachowych.

Wytworzenie nanomateriałów stanowi jedną trudność, a ich wykorzystanie drugą. W obu sytuacjach mamy do czynienia z ich emisją, która może wpływać na zdrowie człowieka. Natomiast nanokompozyty wykorzystywane do produkcji opakowań mogą mieć niespotykane do tej pory właściwości, jak np. przedłużanie trwałości żywności.

Wobec tego, że nanomateriały stanowią wytwór współczesnych czasów (wytworzonych sztucznie) nie ma wystarczających dowodów na określenie ich wpływu na zdrowie człowieka (szybka reakcja oraz zmiany w zdrowiu przyszłych pokoleń). Różnego rodzaju informacje pojawiają się w publikacjach naukowych, lecz nie są one zebrane i usystematyzowane, a mogą zdarzyć się sytuacje, że będą one sprzeczne. Przykład z ostatniego czasu (lipiec 2013 r.) negatywny wpływ nanocienkich płytek grafenu na błonę komórkową. Nanografen powoduje uszkodzenie błony komórkowej poprzez jej przebicie, czego następstwem jest obumieranie komórek.

Nanocząstki mogą dostawać się do organizmu człowieka celowo lub niecelowo poprzez:

- układ oddechowy,
- układ pokarmowy,
- skórę.

Najbardziej prawdopodobną drogą narażenia na nanopyły jest układ oddechowy. Lekkość nanocząstek utrzymujących się przez długi czas w powietrzu powoduje, że z dużą łatwością ulegają unoszeniu prądami konwekcyjnymi. Natomiast cząstki w postaci zawiesin mogą dostawać się do organizmu poprzez skórę, która w tym przypadku nie stanowi tak dobrej bariery.

Obecnie brak jest określonych przepisów oraz zasad bezpieczeństwa i higieny pracy podczas produkcji, stosowania i magazynowania nanomateriałów. Nie ma też wytycznych dotyczących oceny ryzyka zawodowego. Są przykłady z Wielkiej Brytanii, Niemiec, USA, określające uproszczone zasady bezpiecznego stosowania tych materiałów.

Właściwości nanocząstek, jak wcześniej wspomniano, zależą od ich wielkości. Zmiana wielkości cząstek może powodować, że stają się one toksyczne. Cechy, które mogą być wyznacznikiem charakteryzującym toksyczność nanocząstki to:

- skład chemiczny cząstki (co często przekłada się na kształt),
- rozmiar,
- pole powierzchni,
- skład warstwy powierzchniowej,
- właściwości chemiczne,
- zdolność do utleniania,
- zdolność do gromadzenia ładunku elektrostatycznego,
- rozpuszczalność w wodzie, tłuszczach i węglowodorach,
- grupy funkcyjne znajdujące się w warstwie powierzchniowej,
- stężenie w powietrzu na stanowisku pracy,
- czas narażenia,
- możliwość przyłączania się do błony komórkowej oraz wnikania do wnętrza komórki.

Nanocząstki, podobnie jak czynniki chemiczne w wielkości od mikro w górę, mogą przedostawać się do organizmu człowieka poprzez układ oddechowy, układ pokarmowy, skórę.

W zależności od wielkości nanocząstek mogą występować różne zmiany chorobowe. Są one częściowo znane poprzez kontakt z naturalnymi nanocząstkami, powodującymi podrażnienie oczu czy przewlekłe choroby układu oddechowego. Do tych skutków można jeszcze dodać choroby układu krążenia i nowotwory.

Ze względu na ograniczenie możliwości badań na organizmach żywych i zakazane próby na ludziach, nie ma możliwości dokładnego zbadania następstw kontaktu z nanomateriałami.

Prawdopodobne jest, że przedostawanie się nanocząstek do układu oddechowego, może być przyczyną zwłóknień lub rozprzestrzeniania się po całym organizmie człowieka i kumulowania się w organach docelowych.

9. Zagrożenia

Zgodnie z Dyrektywą Rady 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy oraz zapisami Kodeksu pracy, w przypadku występowania niebezpiecznych czynników chemicznych w środowisku pracy każdy pracodawca ma obowiązek określić ryzyko związane z jego obecnością i podejmować działania minimalizujące to ryzyko.

Zagrożenie stwarzane przez niebezpieczne czynniki chemiczne eliminuje się lub sprowadza do minimum poprzez:

- właściwe planowanie i organizację pracy,
- dostarczenie stosowanego sprzętu do pracy (środki ochrony indywidualnej) oraz procedury konserwacji i naprawy urządzeń, które zapewniają zdrowie i bezpieczeństwo pracowników,
- ograniczenie do minimum liczby pracowników narażonych lub potencjalnie narażonych,
- ograniczenie do minimum czasu i intensywności narażenia,
- stosowne działania w zakresie higieny,
- ograniczenie liczby środków chemicznych znajdujących się w miejscu pracy do minimum wymaganego dla danego typu pracy,
- stosowną organizację pracy włącznie z zasadami bezpieczeństwa podczas konserwacji i naprawy urządzeń, przechowywania i transportu niebezpiecznych środków chemicznych i odpadów zawierających takie środki chemiczne w miejscu pracy.

Bezpieczeństwo pracy ma podstawowe znaczenie przy używaniu różnych materiałów. Ze względu na to, że nanomateriały są nowym produktem o właściwościach powszechnie nieznanych, należy podejmować działania zabezpieczające pracowników przed potencjalnie negatywnymi skutkami. Inne podejście do zagrożenia jest możliwe w sytuacji, gdy mamy wiarygodne dane o właściwościach występujących na stanowisku pracy nanomateriałów.

Brak informacji o właściwościach nanomateriałów nie może stanowić podstawy do tego, aby nie podejmować działań ograniczających szkodliwe działanie tych czynników. Różne publikacje wskazują nawet skrajne podejście do bezpieczeństwa użytkowania nanomateriałów. Nawet takie, że definicja nanomateriału pozwala na ustalenie szkodliwości dla zdrowia. Podstawowa informacja, jaka może być wykorzystana z definicji nanomateriału, to wymiar. Wiadomym jest, że wielkość cząsteczki wskazuje na jej możliwości przedostawania się do organizmu człowieka. Im mniejsza, tym głębiej dostanie się do układu oddechowego, a w pęcherzykach płucnych może spowodować poważne zmiany. Nic jednak nie wiadomo o możliwych zmianach w organizmie człowieka i w związku z tym nie może być jedynym wskaźnikiem klasyfikującym nanomateriał do określonej grupy szkodliwości. Warto tu tylko wspomnieć o azbeście, który w dużo większym wymiarze powoduje spustoszenie w płucach, a nie wykazuje właściwości toksycznych. Pod względem chemicznym jest obojętny, ale właściwości fizyczne wskazują na jego szkodliwość.

Nanocząstki poprzez swój rozmiar mogą (szczególnie do 20 nm) poruszać się po układzie krwionośnym człowieka po przedostaniu się do układu oddechowego lub pokarmowego. W wyniku tego mogą gromadzić się w różnych narządach, doprowadzając do zmian w ich funkcjonowaniu i powodując zmiany chorobowe.

Do czasu opublikowania wiarygodnych i jednoznacznych wyników wpływu poszczególnych nanomateriałów na organizm człowieka, należy podejmować działania mające na celu maksymalne zabezpieczenie pracowników przed szkodliwym ich działaniem.

10. Charakterystyka ryzyka zawodowego

Z powodu braku danych o wielkości narażenia, które łączy charakterystykę ryzyka i zagrożenia, dane muszą pozostać na bardzo ogólnym poziomie. Taki stan będzie trwał tak długo, dopóki będą trwały badania i rozważania nad nanomateriałami w zakresie ich niebezpieczeństwa i uleganiu bioakumulacji. Po potwierdzeniu tych cech będzie można stwierdzić, czy problem rzeczywiście istnieje, bo narażenie na takie materiały jest na tyle małe, aby wystąpiły skutki toksykologiczne i ekotoksykologiczne. Niewykluczone jest jednak potencjalne zagrożenie. Oczywiście dotyczyć to może wyłącznie umiarkowanych dawek. W sytuacjach, gdy narażenie jest mało prawdopodobne, (ponieważ ilość nanomateriałów jest bardzo ograniczona lub nanocząstki osadzone są w matrycy) również będzie można wskazać, że ryzyko zmian w stanie zdrowia pracowników jest małe. Dlatego w centrum uwagi zespołów tworzących regulacje prawne powinny być te nanomateriały, dla których wstępne informacje wskazują na potencjalne zagrożenia lub bioakumulację. Dotyczyć to powinno również tych nanomateriałów, dla których stwierdzono możliwość znaczącego narażenia pracowników. Według aktualnego stanu wiedzy, przykładem takiego nanomateriału są różne formy nanoditlenku tytanu i nanotlenku cynku, stosowane często jako filtry UV. Generalnie materiały te uznane są za bezpieczne pod warunkiem, że nie przedostaną się do układu oddechowego. W tym przypadku rozważa się nawet możliwość działania rakotwórczego. Inne przykłady to nanorurki węglowe o ewentualnym rakotwórczym działaniu niektórych form i nanosrebro o ewentualnej ekotoksyczności, do końca niepotwierdzonej.

Przebadanie wpływu nanomateriałów na organizm człowieka powinno zostać poddane przeglądowi w pierwszej kolejności. W szczególnych przypadkach, w określonych zastosowaniach mogą powstać nowe zagrożenia nanomateriałów różniące się od badanych form, w tym poprzez modyfikację ich przez dalszych użytkowników. Dlatego zmiany w kierunkach rozwoju muszą być odpowiednio uwzględnione w ocenie ryzyka zawodowego.

11. Środki zabezpieczenia

Pomimo braku jednoznacznych informacji zawartych w opublikowanych pracach na temat zagrożeń wynikających z kontaktu z nanomateriałami, pojawiają się opracowania zawierające treści dotyczące sposobów poprawy warunków pracy w zetknięciu się z nanocząstkami. Rada Europejska w swoich konkluzjach z dnia 20 grudnia 2010 r. na poprawę instrumentów polityki ochrony środowiska wezwała Komisję Europejską, aby ocenić potrzebę opracowania szczególnych środków dla nanomateriałów, dotyczących oceny ryzyka i zarządzania, informacji i kontroli, w tym dalszego rozwoju zharmonizowanej bazy danych dla nanomateriałów, a biorąc pod uwagę potencjalne skutki.

W wyniku dalszych prac, Komisja Europejska opublikowała w dniu 3 października 2012 r., dokument roboczy pt. „Rodzaje i sposoby użycia nanomateriałów, zawierający aspekty bezpieczeństwa”. Praca ta stanowi zbiór informacji o podstawowych i najbardziej powszechnych nanomateriałach oraz zagrożeniach wynikających z ich obecności.

Toksykologiczna wiedza o nanomateriałach jest niepełna, ciągle uzupełniana i poprawiana. Pomimo wielu pytań, na które nie znamy odpowiedzi, dostępna wiedza na temat szkodliwości nanomateriałów wskazuje, że część z nich nie jest niebezpieczna w umiarkowanych ilościach, podczas gdy inne są niebezpieczne. Dlatego więc istnieje potrzeba sporządzenia bardziej ukierunkowanej oceny ryzyka związanej z występowaniem nanomateriałów uzależniona od miejsca ich występowania, formy i wielkości, w jakiej występują. Należy również umożliwić zidentyfikowanie zagrożeń związanych z określonymi nanomateriałami i ich zastosowaniami oraz podjąć odpowiednie środki zarządzania ryzykiem. W przypadku braku bardziej szczegółowych informacji, istnieje potrzeba stosowania zasady wysokiej ostrożności w celu ograniczenia narażenia, w szczególności w miejscu pracy.

Narażenie w miejscu pracy powinno być ograniczone do minimum poprzez stosowanie środków kontroli zgodnych z przepisami dotyczącymi miejsca pracy.

Istnieje wiele możliwych środków zarządzania ryzykiem w celu uniknięcia narażenia, w szczególności w miejscu pracy. Zapobieganie zagrożeniom podczas pracy jest obowiązkiem pracodawcy, zgodnie z zapisami Kodeksu pracy oraz z dyrektywą Rady 89/391/EWG w sprawie wprowadzenia środków w celu poprawy bezpieczeństwa i zdrowia pracowników w pracy. W sytuacjach, w których eliminacja ryzyka lub zamiana substancji na mniej niebezpieczną nie jest możliwa, hierarchia środków przewidzianych w dyrektywie Rady 98/24/WE w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy daje pierwszeństwo redukcji ryzyka u źródła. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy wprowadza bardziej rygorystyczne przepisy. W przypadku substancji rakotwórczej lub mutagennej, np. nakazuje ich zastąpienie. Środki kontroli i ograniczenia ryzyka zawodowego obejmują, tak jak w odniesieniu do tradycyjnych środków chemicznych, kontrole procesu (np. różne stopnie rozprzestrzeniania się skażenia, przy zastosowanym procesie pracy, w którym nanomateriał może być w matrycy, jak również użyty jako proszek, żel lub aerozol), wentylację miejscową i środki kontroli stężeń, środki organizacyjne (zmniejszenie liczby pracowników narażonych, skrócenie czasu narażenia, itp.) i jako ostateczność, sprzęt ochrony osobistej. Należy rozważyć ryzyko narażenia na nanomateriały w sytuacjach awaryjnych wynikających z problemów technicznych (uszkodzenia, słaba szczelność) środków zabezpieczających przed zagrożeniami oraz przy wykonywaniu prac czyszczenia i konserwacji. Przed przystąpieniem do oceny ryzyka zawodowego wskazany jest przegląd literatury dotyczącej narażenia w miejscu pracy na określone nanocząstki, a także przykłady dobrych praktyk w zarządzaniu ryzykiem. Między innymi tego typu materiały zostały opracowane przez Europejską Agencję Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (EU-OSHA).

Zaktualizowany wykaz głównych źródeł informacji w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy (bhp) i nanomateriałów, w tym przykłady narzędzi oceny ryzyka i wytycznych opracowanych w państwach członkowskich UE znajdują się na stronie internetowej osha.europa.eu/pl. Na stronie tej znajduje się portal internetowy poświęcony bhp i nanomateriałom.

Pracodawcy podczas dokonywania oceny ryzyka zawodowego muszą stosować daleko posuniętą ostrożność i w sytuacji, gdy nie są do końca znane właściwości nanomateriałów, należy traktować je jako niebezpieczne i stwarzające potencjalnie wysokie ryzyko. Następstwem takiego podejścia jest stosowanie odpowiednich środków ochrony zbiorowej i indywidualnej. W sytuacji zamierzonego stosowania nanomateriałów raczej nie będziemy mówili o ich eliminacji, lecz o zmniejszeniu poziomu narażenia.

Pracodawcy muszą rozeznaczyć się, aby stwierdzić, czy nanomateriały występują na stanowiskach pracy. Niemożliwe jest jednoznaczne wskazanie metody, w jaki sposób tego dokonać. Najprostsza sytuacja występuje wtedy, gdy kupujemy materiał z podaną informacją, że ma w składzie nanomateriały lub gdy stosowana technologia jest źródłem takiego czynnika. Trudniej stwierdzić występowanie takiego zagrożenia, gdy nanomateriał jest produktem ubocznym przy stosowanej technologii, lub gdy informacja o nanomateriałach nie jest przekazywana w łańcuchu dostaw.

W związku z brakiem ustalonych wartości dopuszczalnych (stężenia w powietrzu) oraz metod ich pomiarów, pracodawcy mają utrudnione działanie przy ocenie ryzyka zawodowego.

Nie zmienia to faktu, że należy dokonać tej oceny stosując poniższą procedurę lub jej zmodyfikowaną formę. Najlepiej oddająca charakter będzie procedura oparta na rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86 oraz z 2008 r. Nr 203, poz. 1275). Modyfikacji należy dokonać w zależności od stanów faktycznych związanych z wiedzą na temat występujących nanomateriałów na stanowisku pracy. Pracodawca powinien:

1. Dokonać rozeznania występujących nanomateriałów i sporządzić ich spis z krótką charakterystyką (surowiec, produkt, produkt uboczny; stanowiska występowania).
2. Zrobić wykaz stanowisk, na których mogą wystąpić nanomateriały (wraz z przypisanym nanomateriałem).
3. Zebrać informacje (o materiałach literaturowych oraz od producenta) o charakterystyce występujących nanomateriałów.
4. Zidentyfikować rodzaj zagrożenia i jego poziom.

5. Zrobić wykaz prac narażających na kontakt z nanomateriałem.
6. Zrobić wykaz środków ochrony zastosowanych na stanowiskach, na których mogą wystąpić nanomateriały.
7. Określić poziom narażenia, jeżeli jest to możliwe (pomiary i badania).
8. Dokonać szacowania ryzyka zawodowego.
9. Określić środki profilaktyczne oraz opracować działania zapobiegawcze mające na celu ograniczenie narażenia na nanomateriały.

12. Propozycje postępowania

Ze względu na różnorodność nanomateriałów, ich stosowania, miejsc występowania oraz celowości nie ma możliwości jednoznacznego określenia działań profilaktycznych. Podstawowe postępowanie powinno być takie samo jak przy innych zagrożeniach, takich jak np. przy niebezpiecznych czynnikach chemicznych. Zaleca się przy stosowaniu nanomateriałów:

- likwidację źródeł zagrożenia lub ograniczenie emisji; rozważenie możliwości zastąpienia substancji niebezpiecznej mniej niebezpieczną – zastępowanie technologii powodujących powstawanie nanomateriałów technologiami niebędącymi ich źródłem,
- izolowanie źródeł emisji nanomateriałów – stosowanie sypkich nanomateriałów w systemach hermetycznych, przechowywanie w szczelnych opakowaniach, stosowanie nanomateriałów pod wyciągami zapobiegając ich rozpraszaniu,
- stosowanie lokalnej szczelnej wentylacji z systemem filtrowania nanocząstek na filtrach HEPA bez recyrkulacji,
- ograniczanie stosowanej ilości sypkich nanomateriałów – należy stosować nanomateriały jako zawiesiny, pasty, kapsułki, w miejscach, gdzie występuje ruch powietrza, używanie nanomateriałów z wiatrem,
- unieruchomienie ich poprzez wiązanie w matrycach,
- wyczyszczenie miejsc, stosując metody mokre lub odkurzacze z filtrami HEPA, po zakończeniu pracy, w których były używane nanomateriały,
- stosowanie systemu monitoringu (jeżeli jest to możliwe), mając na celu informowanie pracowników o poziomie narażenia,
- ograniczenie liczby pracowników narażonych na nanomateriały,
- wyposażenie pracowników w środki ochrony indywidualnej zabezpieczające przed nanomateriałami,
- zapewnienie prawidłowego systemu czyszczenia ubrań roboczych i ochronnych mających kontakt z nanomateriałami,

- zminimalizowanie czynności wykonywanych z nanomateriałami:
- przeszkolenie pracowników w zakresie:
 - bezpiecznego posługiwania się nanomateriałami,
 - potencjalnych zagrożeń,
 - rozpoznawania nanomateriałów,
- bezpiecznego używania, składowania i utylizacji, stosowanych środków ochrony zbiorowej i indywidualnej,
- postępowania w sytuacjach awaryjnych związanych z nanomateriałami.

Organizm człowieka jest najbardziej narażony na przedostanie się nanocząstek do układu oddechowego. Dlatego, aby należyście zabezpieczyć się przed zagrożeniem, powinno się zastosować ochrony zbiorowe, a jeśli nie są w stanie zapewnić bezpiecznych warunków pracy, ochrony indywidualne. Ze względu na nanopył, nanoaerozol, należy zapewnić ochrony adekwatne do wielkości występujących cząstek. Ze względu na brak normatywów dla nanomateriałów dotyczących zagrożeń zawartych w rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. 2002 nr 217, poz. 1833 z późn. zm.) może być trudno dobrać odpowiedni sprzęt. Porównanie z zawartymi w rozporządzeniu wartościami np. dla pyłów może jednak pomóc w doborze tego sprzętu. W przypadku nanomateriałów brak jest na chwilę obecną norm, jednak ich wielkość wskazuje, że mogą powodować głębszą penetrację płuc. Ale to też jest informacja, gdyż wskazuje, że należy stosować ochronę układu oddechowego o najwyższych parametrach ochronnych.

Instytut Brytyjski podjął próby przeliczenia wartości OEL (Occupational Exposure Limit granica narażenia zawodowego) ustanowionych dla standardowych substancji dla ich form nano. Obecnie wartości te mogą jedynie stanowić orientacyjne dopuszczalne granice oparte o zasady bhp. Wartości te wskazywać mogą poziom, przy którym pracodawca powinien podejmować działania zabezpieczające pracowników przed zagrożeniem.

Mając powyższe na uwadze, należy stosować filtry klasy P3. Zwracać należy uwagę, na informacje zawarte w fachowej literaturze, wskazujące na stosowanie masek lub półmasek. W związku z tym, że nanocząstki są bardzo

małe, mogą one mieć również szkodliwy wpływ na narząd wzroku. Dlatego najlepiej stosować pełne maski lub półmaski dodatkowo wyposażone w szczelne okulary chroniące przed przedostaniem się nanocząstek do oka. Przy stosowaniu zawieszin uwzględnić należy również możliwość penetracji nanocząsteczek poprzez skórę w głąb organizmu pracownika, co może mieć różne następstwa dla zdrowia.

Dobór środków ochrony indywidualnej powinien uwzględniać indywidualne cechy użytkownika i dawać gwarancję skuteczność działania. Natomiast nie powinien powodować wzrostu zagrożenia.

13. Co dalej z nanomateriałami?

Na temat powszechnie występujących czynników chemicznych istnieje wiele publikacji, oraz informacji o ich właściwościach, w tym szkodliwości na organizm człowieka zgromadzonych w bazach. Wiedza ta jest oparta na wielowiekowym doświadczeniu, choć nie można odnieść jej do nanomateriałów. W 2005 r. Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) zorganizowała specjalną sesję poświęconą problemom związanym z wpływem produkowanych nanomateriałów dla zdrowia człowieka i bezpieczeństwa środowiska. Dla rządów była to pierwsza okazja do dyskusji o wpływie nanomateriałów na zdrowie ludzkie i środowisko. Na tym spotkaniu, kraje OECD zgodziły się na utworzenie nowego programu. Ma on na celu:

- pomóc w realizacji, na poziomie krajów członkowskich, w polityce gwarantującej odpowiedzialny rozwój nanotechnologii,
- rozwiązywać problemy dotyczące szczegółowej oceny ryzyka dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego,
- przeprowadzać testy na różnych nanomateriałach pod względem ich właściwości chemicznych, fizycznych, ekotoksyczności i toksyczności, stosując odpowiednie, często nowatorskie metody badawcze.

Uzyskane informacje są zgromadzone w bazie danych i udostępnione na stronie internetowej www.oecd.org/env/nanosafety/database.

(Na podstawie OECD, Nano Brochure Sept 2012 for Website, Six years of OECD work on the safety of manufactured nanomaterials).

14. Podsumowanie

Problem dotyczący oceny ryzyka zawodowego w sytuacji narażenia na nanomateriały wynika z braku pełnej informacji o ich wpływie na organizm człowieka. Dopóki nie zostaną uzyskane i zgromadzone rzetelne informacje o szkodliwości nanomateriałów, to pracodawcy będą mieli problemy z zapewnieniem bezpiecznych warunków pracy poprzez zastosowanie właściwych środków ochronnych.

Nanomateriały to czynniki, którym nadano nazwę a występowały w środowisku pracy od dawna. Ich wpływ na organizm człowieka był i jest różny. Jednak rozwój technologii nastawionej na produkcję z wykorzystaniem cząstek w wielkości nano powoduje, że liczba nanocząstek znacznie wzrasta i powoduje wzrost potencjalnego ryzyka zmian w zdrowiu człowieka.

Panujący chaos informacyjny nie ułatwia rozwiązywania problemów związanych z wykorzystaniem nanocząstek. Pracodawcy, służby bhp często nie mogą uzyskać jednoznacznej informacji o właściwościach nanocząstek i o bezpieczeństwie stosowanych nanotechnologii. Dodatkowym aspektem jest brak odpowiednich uregulowań prawnych, dotyczących nanocząstek, co w przypadku większości produktów nie nakłada na producentów obowiązku zawierania na etykietach stosowanej informacji o zawartości lub wykorzystanej technologii.

Do czasu uzyskania informacji o bezpieczeństwie nanomateriałów należy podejmować działania w zakresie bezpieczeństwa jakby były one niebezpiecznym czynnikiem.

15. Podstawy prawne i literatura

1. Dyrektywa Rady 98/24AA/E z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy (czternasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy 89/391/EWG).
2. Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. Kodeks pracy (t. j. Dz. U. z roku 1998, nr 21, poz. 94 ze zm.) stan prawny na 01.07.2013 r.
3. Ustawa z dnia 25 lutego 2011 r. o substancjach i ich mieszaninach (Dz. U. z roku 2011 r., Nr 63, poz. 322 ze zm.) stan prawny na 01.07.2013 r.
4. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, ziające dyrektywę 1999/45/We oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21 AA/E (Dz. U. UW z dnia 30 grudnia 2006 r.
5. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
6. Dyrektywa Rady nr 89/391/EWG z dnia 12 czerwca 1989 r. w sprawie wprowadzenia środków w celu poprawy bezpieczeństwa i zdrowia pracowników w miejscu pracy.
7. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczącego produktów kosmetycznych.
8. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 528/2012 z dnia 22 maja 2012 r. w sprawie udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych.
9. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady

- (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 oraz uchylene dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy Rady 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 2000/13AA/E Parlamentu Europejskiego i Rady, dyrektywy Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004.
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. nr 11, poz. 86 oraz z 2008r. Nr 203, poz. 1275).
 11. Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz. U. z 2012 r. poz. 890).
 12. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. z 2002 r. nr 217, poz. 1883 ze zmianami oraz z 2011r. Nr 274, poz. 1621).
 13. Commission Staff Working Paper; Types and uses of nanomaterials, including safety aspects, Brussels, 03.10.2012, SWD (2012) 288 final.
 14. ISO/TS 27687: 2008 Nanotechnologies Terminology and definitions for nano-objects Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
 15. Workplace exposure to nanoparticles, European Agency for Safety and Health at Work.
 16. Praktyczne wytyczne o charakterze niewiążącym w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy; Komisja Europejska, Dyrekcja Generalna ds. Zatrudnienia, Spraw Społecznych i Równości Szans.
 17. PN-N-18002: 2011. System zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy. Ogólne wytyczne do oceny ryzyka zawodowego.
 18. Wstępne wytyczne dotyczące rozporządzenia CLP. Europejska Agencja Chemicznych, <http://echa.europa.eu/>, 2009 r.
 19. Toksykologia współczesna, pod red. W. Seńczuka, 2006 PZWL Warszawa.
 20. Biologia. Eldra P. Solomon, Linda R. Berg, Diana W. Martin, wyd. VII, 2007 r. Multico Oficyna Wydawnicza.
 21. Nanotechnologia korzyści i zagrożenia zdrowotne, Bożena Waszkiewicz-Robak, Franciszek Świdorski, Bromat. Chem. Toksykol. XLI, 2008, 3.

Spis treści

1. Wstęp	3
2. Nanomateriały i nanoera.....	5
3. Definicje	7
4. Zastosowanie nanomateriałów	13
5. Nanomateriały i ich rodzaje	15
5.1. Nanoproszki	15
5.2. Nanorurki (węglowe)	16
5.3. Nanozawiesiny (nanosuspension)	16
5.4. Nanoaerozole	16
5.5. Materiały nanokompozytowe	17
5.6. Nanoporowate materiały i nanopiany.....	17
6. Nanomateriały w środowisku pracy.....	18
7. Nanomateriały, a bezpieczeństwo pracy	20
8. Postępowanie z nanomateriałami	22
9. Zagrożenia	26
10. Charakterystyka ryzyka zawodowego	28
11. Środki zabezpieczenia	29
12. Propozycje postępowania	33
13. Co dalej z nanomateriałami?	36
14. Podsumowanie	37
15. Podstawy prawne i literatura.....	38