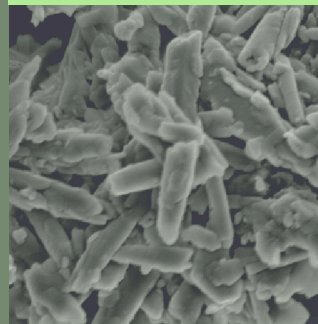
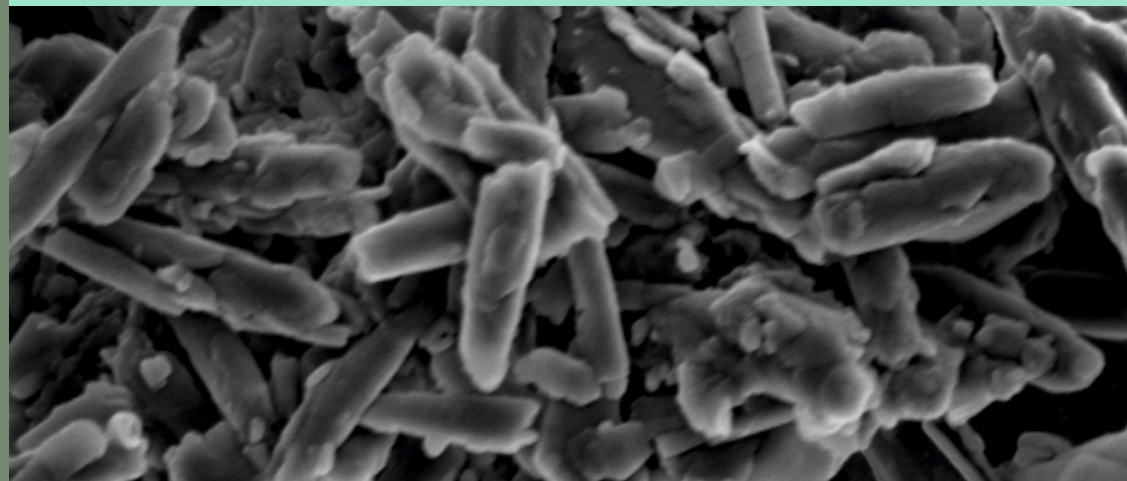


Elżbieta Jankowska, Joanna Łukaszewska, Wojciech Zatorski



Ocena narażenia zawodowego na nanoobiekty

Zalecenia

Elżbieta Jankowska
Joanna Łukaszewska
Wojciech Zatorski

Ocena narażenia zawodowego na nanoobiekty

Zalecenia

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.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

dr inż. Elżbieta Jankowska, mgr inż. Joanna Łukaszewska,
dr inż. Wojciech Zatorski – Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy

– Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2013

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (22) 623 36 98, fax (22) 623 36 93, 623 36 95, www.ciop.pl

SPIS TREŚCI

1. WPROWADZENIE	5
2. DEFINICJE	5
3. NANOMATERIAŁY – RODZAJE I ZASTOSOWANIE	10
4. NARAŻENIE NA NANOObIEKTY	11
5. METODY BADANIA PARAMETRÓW NANOObIEKTÓW	13
6. WYMAGANIA PRAWNE, NORMY I DZIAŁANIA ORGANIZACJI WSPÓLNOTY GOSPODARCZEJ I ROZWOJU (OECD)	17
7. PROJEKTY BADAWCZE	18
8. OCENA RYZYKA WYNIKAJĄCEGO Z POTENCJALNEGO NARAŻENIA NA NANOObIEKTY	19
9. PRZYKŁADOWE WYNIKI BADANIA PARAMETRÓW CHARAKTERYZUJĄCYCH CZĄSTKI W CELU OCENY POTENCJALNEGO NARAŻENIA NA NANOObIEKTY	25
9.1. Metodyka badania emisji cząstek w celu oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty	25
9.2. Przykładowe wyniki badań emisji cząstek podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych	28
10. BIBLIOGRAFIA	36

1. WPROWADZENIE

Wyjątkowe właściwości celowo zaprojektowanych nanomateriałów (ang. *engineered nanomaterials* – ENM) i wytwarzanych z nich produktów zdeterminowały dynamiczny rozwój w obszarze wytwarzania i stosowania ENM w różnych gałęziach przemysłu i w zakładach pracy o różnej skali produkcji – poczynając od małych i średnich przedsiębiorstw, a kończąc na dużych koncernach. Ponieważ nanoobiekty (nanopłytki, nanorurki, nanocząstki) emitowane podczas wytwarzania i stosowania ENM mogą być przyczyną wielu chorób, w tym jeszcze nierozpoznanych, na całym świecie są prowadzone prace badawcze z zakresu oceny narażenia wynikającego z emisji nanoobjektów na stanowiskach pracy [1, 5-7, 9, 15, 16, 21, 23, 26, 32] oraz zagrożeń zdrowotnych dla osób zatrudnionych przy wytwarzaniu i stosowaniu ENM [3, 20, 29].

2. DEFINICJE

W celu wprowadzenia jednolitych terminów stosowanych do opisu zagadnień związanych z nanomateriałami opracowano specyfikację techniczną ISO/TS 27687:2008 [39], w której podano podstawowe definicje terminów z tego zakresu:

- ➔ nanoskala – zakres wymiarowy od 1 do 100 nm
- ➔ nanoobiekt – materiał, którego jeden, dwa lub trzy wymiary zewnętrzne są w nanoskali
- ➔ cząstka – drobna część materii z określonymi fizycznymi granicami
- ➔ aglomerat – zbiór cząstek, agregatów lub ich mieszanin związanych słabymi siłami (np. siłami van der Waalsa), których ze-

wewnętrzna powierzchnia jest zbliżona do sumy powierzchni indywidualnych składników

- ➔ agregat – zbiór cząstek związanych silnymi siłami, których wewnętrzna powierzchnia może być znacznie mniejsza od sumy powierzchni indywidualnych składników
- ➔ nanocząstka – nanoobiekt o trzech zewnętrznych wymiarach w nanoskali
- ➔ nanopłytką – nanoobiekt o jednym zewnętrznym wymiarze w nanoskali i znacznie większych dwóch pozostałych zewnętrznych wymiarach; najmniejszy zewnętrzny wymiar jest grubością nanopłytki, dwa znacznie większe mogą się różnić od wymiaru w nanoskali więcej niż trzy razy, a większe zewnętrzne wymiary niekoniecznie muszą być w nanoskali
- ➔ nanowłókno – nanoobiekt z dwoma podobnymi zewnętrznymi wymiarami w nanoskali i z trzecim wymiarem znacznie większym; dwa podobne zewnętrzne wymiary mogą różnić się mniej niż trzy razy i znacznie większy trzeci wymiar może różnić się od dwóch pozostałych więcej niż trzy razy; nanowłókno może być giętkie lub sztywne
- ➔ nanorurka – puste nanowłókno
- ➔ nanopręt – pełne nanowłókno
- ➔ nanokabel – przewodzący lub półprzewodzący nanopręt
- ➔ cząstka ultradrobna – cząstka o równoważnym wymiarze mniejszym niż 100 nm; termin ten jest często stosowany w kontekście cząstek wytworzonych w wyniku takich procesów, jak np. spawanie, spalanie oleju napędowego w silnikach Diesla.

W marcu 2010 r. Komisja Europejska poprosiła Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR)

o opinię dotyczącą podstaw naukowych definicji dotyczącej nanomateriału. Wynikało to z konieczności podjęcia działań zmierzających do efektywnego wdrożenia istniejącego prawa i podjęcia międzynarodowych prac w zakresie dialogu odnośnie do definicji dotyczących nanotechnologii [11]. W szczególności SCENIHR został poproszony o zidentyfikowanie:

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

Po publicznych konsultacjach w dniu 8 grudnia 2010 r. SCENIHR przedstawił naukowe podstawy do formułowania definicji nanomateriałów. Według SCENIHR obecnie nie ma danych naukowych do wskazania jednego specyficznego górnego wymiaru determinującego specjalne właściwości nanomateriałów w nanoskali (wymiar ten jest teraz przyjmowany jako 100 nm) [10]. Stosowanie bowiem tylko jednej górnej granicy może być zbyt dużym ograniczeniem w klasyfikacji nanomateriałów. Należy zatem wziąć pod uwagę cały zakres wymiaru nano, a mianowicie 1 – 999 nm, a następnie określić pośrednie górne wartości graniczne, np. 500 nm jako wyższą górną wartość graniczną i 100 nm jako niższą górną wartość graniczną. Przy takim założeniu podział na kategorie jest następujący:

- **kategoria 1.** – wymiar cząstek > 500 nm. Jeśli wymiar (np. średni, mediana) cząstek materiału jest powyżej 500 nm, to można przypuszczać, że rozkład wymiarów w dolnym zakresie najprawdopodobniej będzie powyżej niższej górnej wartości granicznej równej 100 nm. Powinno to jednak być potwierdzone przez określenie rozkładu wymiarów cząstek. Konieczności dalszej oceny, w związku z możliwością wystąpienia nanospecyfiki cząstek,

może być nadany niższy priorytet i można poprzestać na klasycznej ocenie ryzyka na podstawie oceny natury materiału składającego się z cząstek

- **kategoria 2.** – 500 nm > wymiar cząstek > 100 nm. Jeśli wymiar jest < 500 nm, to wtedy jest bardziej prawdopodobne, że część rozkładu wymiarów cząstek znajdzie się w obszarze poniżej 100 nm i taki materiał może być uznany za nanomateriał. W tym przypadku powinna być wykonana dokładniejsza charakterystyka cząstek i ocena ryzyka wynikająca z ich nanospecyfiki. Zakłada się, że nanospecyfika występuje wtedy, kiedy ponad 0,15% liczbowego rozkładu wymiarów dotyczy cząstek o wymiarach < 100 nm. Jeżeli nie występuje nanospecyfika, to ocenie ryzyka może być nadany niższy priorytet i można poprzestać na jej klasycznej formie, tj. dokonanej na podstawie oceny natury materiału składającego się z cząstek
- **kategoria 3.** – 100 nm > wymiar cząstek > 1 nm. Materiał jest uznawany za nanomateriał i należy dokonać oceny ryzyka na podstawie nanospecyfiki. Jako dodatkową wartość graniczną można przyjąć wskaźnik stosowany do kwalifikowania cząstek o wymiarach poniżej 100 nm, np. stosunek powierzchni do objętości > 60 m²/cm³.

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

W dniu 20.10.2011 r. w *Official Journal of the European Union* (L 275/38) opublikowano definicję nanomateriału jako *Commission recommendation* z dnia 18.10.2011 r. [38]. Definicja ta, rekomendowana do stosowania przez państwa członkowskie Unii Europejskiej, agencje UE oraz ekonomistów, jest następująca:

1. Nanomateriał jest to naturalny, przypadkowo lub specjalnie wytworzony materiał zawierający cząstki, które występują jako cząstki pojedyncze albo jako agregaty, albo aglomeraty, oraz w którym 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarów ma co najmniej jeden zewnętrzny wymiar w zakresie 1 – 100 nm. W uzasadnionych przypadkach, gdy dotyczy to ochrony środowiska, ochrony zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, wymaganie 50% i więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarów można zmienić na zakres 1 – 50%. Fullereny, grafeny i jednościenne nanorurki o co najmniej jednym wymiarze zewnętrznym poniżej 1 nm powinny być także uznawane za nanomateriały.

2. Jeżeli ze względów technicznych jest to możliwe i wymagane w danym systemie prawnym, to zgodność z definicją przedstawioną w punkcie 1. można ustalić na podstawie powierzchni właściwej w odniesieniu do objętości materiału. Materiał może być uznany za nanomateriał, zgodnie z definicją w punkcie 1., gdy jego powierzchnia właściwa w odniesieniu do objętości jest większa niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Jednak materiał, który spełnia kryterium odnoszące się do liczbowego rozkładu wymiarów cząstek, zgodnie z tą definicją należy uznać za nanomateriał, nawet jeśli jego powierzchnia właściwa w odniesieniu do objętości jest mniejsza niż $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Przedstawione w *Official Journal of the European Union* definicje cząstki aglomeratu i agregatu są zgodne z definicjami podanymi w specyfikacji technicznej [39].

3. NANOMATERIAŁY – RODZAJE I ZASTOSOWANIE

Niektóre materiały, obecnie traktowane jak nanomateriały, są już od dawna dostępne na rynku. Na przykład sadza jest prawie od 100 lat stosowana jako składnik wzmacniający strukturę opon samochodowych [34]. Do nanomateriałów stosowanych od dawna należą również: krzemionka (SiO_2), ditlenek tytanu (TiO_2) i tlenek cynku (ZnO). Te nanomateriały, wraz z ostatnio powszechnie wprowadzanymi na rynek nanocząstkami srebra, są najczęściej wykorzystywane do produkcji wyrobów zawierających nanoobiekty [18].

Na światowy rynek ciągle są wprowadzane nowe nanomateriały. Obecnie do często stosowanych w badaniach naukowych i rozwojowych należą również: aluminium, tlenek aluminium, wodorotlenek aluminium, tlenek antymonu, pięciotlenek antymonu, węglan baru, tlenek bizmutu, tlenek boru, tlenek wapnia, tlenek ceru, tlenek chromu, kobalt, tlenek kobaltu, złoto koloidalne, tlenek miedzi(II), dendrymery, tlenek dysprozu, fulereny, ditlenek germanu, tlenek indu, żelazo, tlenki żelaza, tlenek lantanu, tytaniań litu, tlenek manganu, tlenek molibdenu, glinokrzemiany warstwowe, tlenek neodymu, nikiel, niob, pallad, platyna, polietylen, polistyren, tlenek praeodymu, rod, tlenek samaru, jednościenne i wielościenne rurki węglowe, tantal, tlenek terbu, wolfram, tlenek irydu i tlenek cyrkonu [8].

Dzięki zastosowaniu nanomateriałów konsumenci użytkują produkty lżejsze, mocniejsze, czystsze, tańsze, wydajniejsze, dokładniejsze i estetyczniejsze [18]. Produkty zawierające nanomateriały mogą poprawić jakość naszego życia, dając nam np. „inteligentne”

leki, lepsze narzędzia diagnostyki medycznej, szybsze komputery czy czystsza energetykę.

Przykładami produktów zawierających nanomateriały są: kosmetyki i środki higieny osobistej, farby i powłoki, produkty do użytku domowego, katalizatory i smary, sprzęt sportowy, tkaniny, produkty medyczne i ochrony zdrowia, składniki odżywcze, opakowania spożywcze, środki chemiczne stosowane w rolnictwie, weterynaryjne środki medyczne, materiały budowlane, broń i materiały wybuchowe oraz elektronika użytkowa. Około jednej trzeciej wśród tych produktów stanowią kosmetyki do opalania lub ochrony skóry mające bezpośredni kontakt z ciałem ludzkim. Dlatego bezpieczeństwo stosowania wyrobów zawierających nanomateriały jest przedmiotem wielu badań i dyskusji.

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

4. NARAŻENIE NA NANOObIEKTY

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

- pracownicy zatrudnieni w obszarach związanych z dostarczaniem nanotechnologii

- ➔ pracownicy uczelni i instytutów badawczych
- ➔ użytkownicy nanotechnologii (np. zakłady produkcyjne, usługowe, itd.)
- ➔ konsumenci, czyli użytkownicy produktów zawierających nanoobjekty.

Z punktu widzenia ochrony człowieka i środowiska naturalnego przed nanoobjektami emitowanymi do powietrza podczas ich wytwarzania i stosowania konieczne jest prowadzenie badań, które umożliwiłyby ocenę rzeczywistego narażenia i ryzyka zawodowego, a także dobranie i stosowanie właściwych środków ochrony, przede wszystkim zbiorowej. Ważnym zagadnieniem jest również ocena wpływu na zdrowie człowieka nanoobjektów zawartych w produktach, które są lub będą stosowane powszechnie przez społeczeństwo, m.in. w: preparatach do czyszczenia i odkażania, kremach, lekach, pastach do zębów czy szczoteczkach do zębów z ochroną bakteryjną, oraz mogą przedostawać się do organizmu i pozostawać w nim przez pewien czas.

Wzrastająca wciąż liczba firm wytwarzających lub stosujących nanomateriały oraz duże zainteresowanie nanotechnologiami powodują, że przybywa publikacji z tego zakresu. Jednakże liczba publikacji bezpośrednio związanych z emisją i narażeniem na nanoobjekty jest nadal dość ograniczona, a przedstawione wyniki badań nie mogą być podstawą do oceny rzeczywistego narażenia [4, 6, 12-14, 17, 19, 22, 25, 30, 31, 33, 36, 37].

Obecny stan wiedzy w zakresie metod badawczych stosowanych do określania parametrów cząstek uniemożliwia dokładne określenie, jaka liczba mierzonych cząstek to nanoobjekty, a jaka to wszechobecne cząstki ultradrobne pochodzące np. ze spalania olejów napędowych w silnikach Diesla lub zawarte w powietrzu np. w związku z obecnością i ruchem osób przebywających w pomieszczeniach. Dlatego ana-

liza większości dostępnych wyników może być prowadzona tylko pod kątem oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty.

5. METODY BADANIA PARAMETRÓW NANOObIEKTÓW

Do określania parametrów charakteryzujących zanieczyszczenia na stanowiskach pracy, na których są one emitowane w wyniku realizacji typowych procesów produkcyjnych, stosuje się różne, z reguły zdefiniowane metody badawcze. Narażenie ocenia się przede wszystkim za pomocą dozymetrii indywidualnej, natomiast w badaniach mających na celu identyfikację źródeł emisji i dobór środków ochronnych stosuje się różne techniki, w zależności od rodzajów tych źródeł i wymagań w zakresie typu ochrony przewidywanej do zastosowania (np. hermetyzacja, częściowa obudowa czy odciąg miejscowy zakończony ssawką). Wśród podstawowych parametrów charakteryzujących takie zanieczyszczenia jest ich stężenie masowe, zwykle oznaczane metodą grawimetryczną, a także wymiary cząstek.

Jednakże przy badaniu narażenia na nanoobiekty trudno jest jednoznacznie określić najbardziej istotne parametry charakteryzujące ich emisję. Obecnie częściej uważa się, że są nimi powierzchnia nanoobektów, ich wymiar oraz stężenie liczbowe, a nie stężenie masowe. Podstawą metod stosowanych do oznaczenia tych parametrów nie są z reguły pomiary w odniesieniu do średnicy aerodynamicznej cząstek, która jest najbardziej istotna ze względu na ocenę procesu osadzania się cząstek w układzie oddechowym człowieka. Dlatego

w badaniach parametrów charakteryzujących nanoobiekty zazwyczaj stosuje się jednocześnie różne przyrządy pomiarowe umożliwiające określenie powierzchni, liczby i masy cząstek oraz ich wymiarów, a także metody mikroskopowe, w celu zobrazowania struktury badanych nanoobjektów [24, 39, 40]. W tabelach 1-3 zestawiono metody badawcze stosowane do pomiaru parametrów charakteryzujących nanoobiekty.

Tabela 1. Aparatura badawcza stosowana do pomiaru stężenia masy [24]

Rodzaj aparatury	Opis
Impaktory kaskadowe	impaktory kaskadowe z punktem odcięcia ok. 100 nm – możliwość grawimetrycznej i chemicznej analizy próbek
Rodzaj wagi oscylacyjnej (ang. <i>tapered element oscillating microbalance</i> – TEOM)	urządzenie do pomiaru stężenia masy nanoobjektów jako funkcji czasu
Automatyczny impaktor kaskadowy (ang. <i>electrical low pressure impactor</i> – ELPI, ELPI+)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica aerodynamiczna) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich aktywnej powierzchni; stężenie masowe może być określone, gdy znany jest ładunek cząstek i ich gęstość
System analizy wymiarowej cząstek (ang. <i>scanning mobility particle sizer</i> – SMPS)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica ruchliwości) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich liczby, dający rozkład wymiarów cząstek; stężenie masowe może być określone, gdy znany jest kształt cząstek i ich gęstość

Tabela 2. Aparatura badawcza stosowana do pomiaru stężenia liczbowego [24]

Rodzaj aparatury	Opis
Kondensacyjny licznik cząstek (ang. <i>condensation particle counter</i> – CPC)	przyrząd umożliwiający pomiar stężenia liczbowego cząstek w zakresach wymiarów zdeterminowanych zakresami detekcji
System analizy wymiarowej cząstek (ang. <i>scanning mobility particle sizer</i> – SMPS)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica ruchliwości) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich liczby, dający rozkład wymiarów cząstek
Mikroskop elektronowy	przyrząd umożliwiający określenie stężeń liczbowych cząstek oraz określenie specyfiki ich kształtów
Automatyczny impaktor kaskadowy (ang. <i>electrical low pressure impactor</i> – ELPI, ELPI+)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica aerodynamiczna) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich aktywnej powierzchni; daje rozkład wymiarów cząstek; dane mogą być interpretowane do stężenia liczbowego

Tabela 3. Aparatura badawcza stosowana do pomiaru stężenia powierzchniowego [24]

Rodzaj aparatury	Opis
Jonizator dyfuzyjny (ang. <i>diffusion charger</i>)	przyrząd umożliwiający pomiar aktywnej powierzchni cząstek; może być użyty do pomiaru nanoobjektów tylko wtedy, kiedy jest stosowany z właściwym separatorem wstępnym
Automatyczny impaktor kaskadowy (ang. <i>electrical low pressure impactor</i> – ELPI, ELPI+)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica aerodynamiczna) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich aktywnej powierzchni
Mikroskop elektronowy	przyrząd umożliwiający określenie powierzchni cząstek w odniesieniu do ich wymiarów i kształtów
System analizy wymiarowej cząstek (ang. <i>scanning mobility particle sizer</i> – SMPS)	przyrząd umożliwiający selekcję cząstek wg ich wymiarów (średnica ruchliwości) z bezpośrednią detekcją w odniesieniu do ich liczby; dane mogą być interpretowane w odniesieniu do powierzchni
SMPS i ELPI (ELPI+) stosowane jednocześnie	różnice w pomiarach aerodynamiki i ruchliwości mogą być zastosowane do wnioskowania o wymiarach frakcyjnych cząstek, które mogą być następnie użyte do oceny powierzchni

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

Systematyzowanie zagadnień związanych z nanotechnologiami w postaci przepisów prawa oraz norm jest ważnym mechanizmem w procesie tworzenia dobrych praktyk w ochronie człowieka przed szkodliwym działaniem nanoobjektów. Obecnie nie ma przepisów ściśle związanych z nanomateriałami. Niemniej jednak aspekty dotyczące zdrowia, bezpieczeństwa i ochrony związanej z narażeniem na nanoobjekty są w różnym stopniu zawarte w głównych przepisach Unii Europejskiej, a mianowicie w dyrektywach: 89/391/EWG, 98/24/WE, 2004/37/WE, 89/655/EWG i 99/92/WE. Zastosowanie znajdują tu również przepisy dotyczące systemu REACH [2].

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

OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) również powołała grupy robocze (Working Party on Manufactured Nanomaterials oraz Working Party on Nanotechnology), których działania mają na celu opracowywanie przewodników zawierających dobre praktyki z dziedziny nanomateriałów i nanotechnologii. Przewodniki te są dostępne na stronie internetowej <http://www.oecd.org/env/ehs/nanosafety/publicationsintheseriesontheafetyofmanufacturednanomaterials.htm>.

OECD przedstawiła listę reprezentatywnych, wytwarzanych i stosowanych, nanomateriałów. Lista ta obejmuje: fulereny, jednościenne (SWCNTs) i wielościenne (MWCNTs) nanorurki węglowe, nanocząstki srebra, żelaza, ditlenku tytanu, tlenku aluminium, tlenku ceru, tlenku cynku, ditlenku krzemu, dendrymery, glinokrzemiany warstwowe i nanocząstki złota ([http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2010\)46&doclanguage=en](http://search.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2010)46&doclanguage=en)).

7. PROJEKTY BADAWCZE

Należy podkreślić, że pomimo dużej liczby przepisów, przewodników i norm lub projektów norm dotyczących nanotechnologii nadal odczuwa się brak wiedzy, która stanowiłaby podstawę do dokonywania oceny narażenia ludzi na nanoobiekty podczas wytwarzania i stosowania nanomateriałów. Dlatego są podejmowane zarówno projekty europejskie, jak i krajowe, których celem jest dostarczenie danych umożliwiających właściwą ocenę narażenia. W celu zintensyfikowania współpracy między zespołami badawczymi realizującymi projekty dotyczące nanomateriałów powołano w 2010 r. NanoSafety Cluster (<http://www.nanosafetycluster.eu/>), w którego skład wcho-

dzą przedstawiciele instytucji realizujących projekty w ramach programów ramowych Unii Europejskiej. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy bierze udział w pracach NanoSafety Custer, między innymi dlatego, że uczestniczy w realizacji projektów europejskich, np. NANOSH, NANODEVICE, SCAFFOLD.

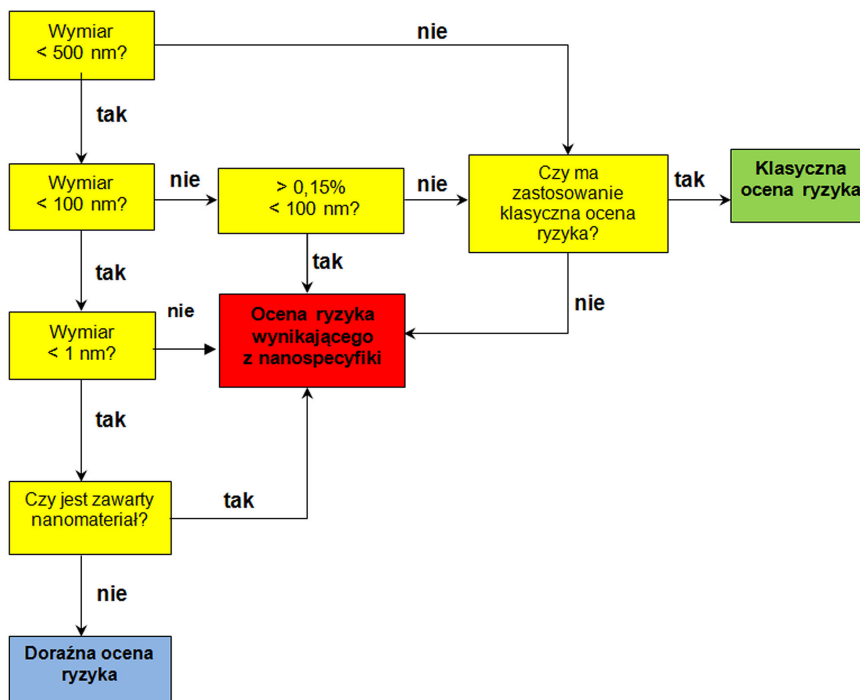
8. OCENA RYZYKA WYNIKAJĄCEGO Z POTENCJALNEGO NARAŻENIA NA NANOObIEKTY

Określenie sposobu postępowania podczas oceny ryzyka wynikającego z narażenia na nanoobiekty jest zagadnieniem trudnym, gdyż obecnie dostępna wiedza jest niepełna lub nie ma wiedzy o szkodliwym działaniu na organizm człowieka nanobięktów o różnych właściwościach fizykochemicznych, a także brakuje ogólnie przyjętych wartości dopuszczalnych stężeń dla różnych nanoobięktów. Trwa również dyskusja co do jednolitego podejścia do parametrów charakteryzujących nanoobiękty – czy będzie to stężenie liczbowe i rozkład wymiarów oraz powierzchnia cząstek (czyli parametry preferowane ze względu na nanospęcyfikę), czy też stężenie masowe (korzystne ze względu na charakterystykę w kontekście biologicznym dawka/odpowieź). Dużo problemów nastęrcza również normalizacja i walidowanie metod określenia parametrów charakteryzujących nanoobiękty. Dalej przedstawiono dwa przykładowe podejścia do oceny ryzyka, a mianowicie:

- ➔ oparte na definicji nanomateriału zaproponowanej przez SCE-NIHR [10], w której określa się trzy kategorie materiału w zależności od wymiarów

→ zaproponowane przez niemieckie instytuty [35], które obecnie jest przedmiotem dyskusji podczas spotkań ekspertów w celu zharmonizowania pomiarów i strategii do oceny narażenia na nanoaerozole.

Ocenę ryzyka opartą na definicji nanomateriału przedstawiono na rysunku 1 [10].



Rys. 1. Ocena ryzyka narażenia na nanomateriały oparta na wymiarze cząstek [10]

W wyniku współpracy niemieckich instytutów (IUTA, BAuA, BG RCI, VCI, IFA, TUD) opracowano dokument: *Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations* [35]. W dokumencie

tym, który jest ukierunkowany na zakres wymiarów od 1 do 100 nm, zaproponowano trzyetapowe podejście do oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty oraz ich agregaty i aglomeraty, a mianowicie:

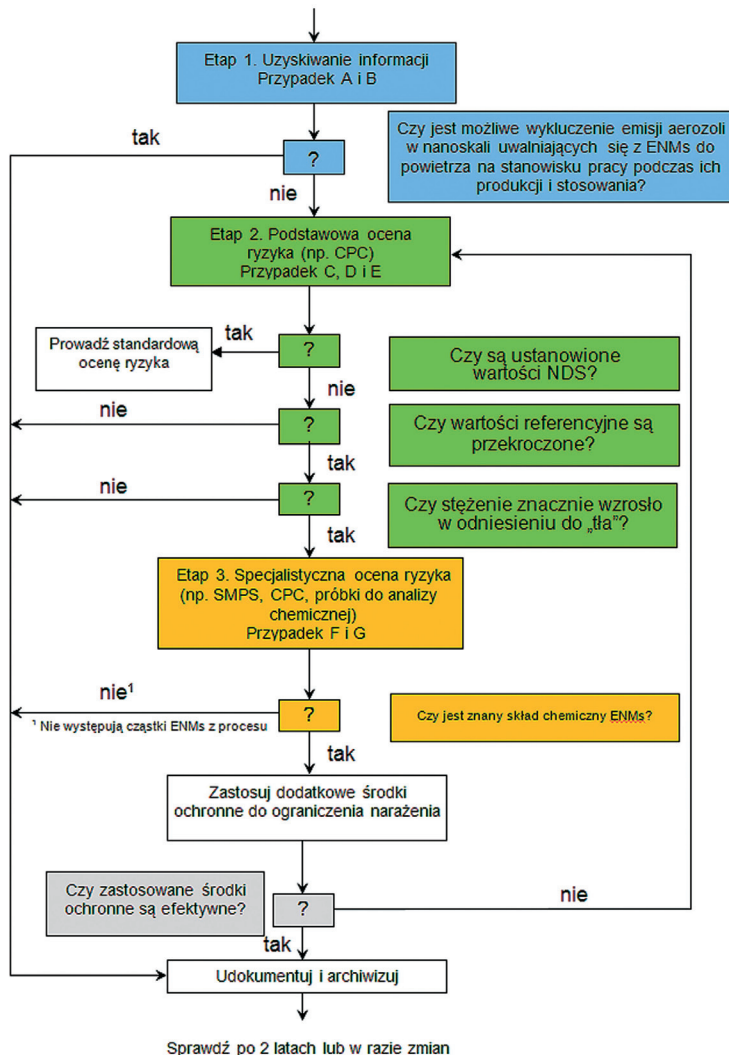
- **Etap 1.:** Ocena ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy, w celu potwierdzenia lub wykluczenia występowania narażenia na aerozole w nanoskali uwalniające się z nanomateriałów (ENMs). W razie potwierdzenia występowania narażenia należy przejść do etapu 2.
- **Etap 2.:** Jeżeli wartość dopuszczalna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

Schemat trzyetapowej oceny ryzyka wynikającego z narażenia na nanomateriały przedstawiono na rysunku 2 [35]. Obejmuje ona siedem przypadków (A – G), które różnią się wielkością przekroczenia wartości referencyjnych, wielkością wzrostu stężenia ponad „tło” aerozolu oraz dowodami chemicznej identyfikacji ENM w aerozolu (tab. 4). Przypadki A i B dotyczą etapu 1. oceny ryzyka, przypadki C – E – etapu 2., a F i G

– etapu 3. Celem działań prowadzonych w ramach przypadków A i B jest wstępna ocena, bez stosowania przyrządów pomiarowych, czy istnieje możliwość emisji nanoobjektów na tych stanowiskach. Jeżeli nie ma takiej możliwości (przypadek A), dalsze działania nie są konieczne. Jeśli nie można wykluczyć występowania nanoobjektów w powietrzu w środowisku pracy (przypadek B), należy przeprowadzić kolejne działania – z zastosowaniem łatwego w użyciu przyrządu pomiarowego (np. licznika cząstek) uzyskać odpowiedź na pytania, czy została przekroczona wartość referencyjna (jeżeli jest określona) i czy występuje znaczny wzrost stężeń cząstek ponad „tło” (przypadki C – E). Z reguły w tych przypadkach nie pobiera się próbek powietrza w celu uzyskania dowodów chemicznej identyfikacji ENM w aerozolu. Jeżeli istnieje duże prawdopodobieństwo, że nanoobjekty z ENM mogą się uwalniać do środowiska pracy, to powinno się przeprowadzić badania z zastosowaniem przyrządów pomiarowych umożliwiających pełną charakterystykę parametrów fizycznych emitowanych nanoobjektów (przypadek F) lub charakterystykę poszerzoną o badania z zastosowaniem mikroskopu TEM lub SEM z detektorem EDS (przypadek G).

Podejście do przedstawionych przypadków jest obecnie w fazie weryfikacji na podstawie wyników badań uzyskiwanych w warunkach rzeczywistej emisji nanoobjektów. Duże trudności powoduje brak ogólnie przyjętych wartości referencyjnych dla nanoobjektów, dlatego znaczna część badań jest obecnie ukierunkowana na określenie, czy w wyniku prac z ENM dochodzi do znacznego wzrostu stężeń ponad „tło”, określonych z zastosowaniem takich przyrządów, jak CPC, SMPS czy NSAM, i czy w powietrzu są zawarte nanoobjekty z ENM (analiza TEM lub SEM z EDS). Informacje uzyskane podczas analizowania każdego z przypadków powinny być dokumentowane i archiwizowane. Takie podejście umożliwia podejmowanie decyzji w procesie oceny potencjalnego na-

rażenia na nanoobjekty w zależności od warunków występujących na stanowiskach pracy. W tabeli 5 opisano działania, które należy podjąć w wyniku identyfikacji poszczególnych przypadków [35].



Rys. 2. Trzyetapowe podejście do oceny ryzyka narażenia na nanomateriały [35]

Tabela 4. Przypadki A – G podczas trzyetapowej oceny ryzyka związanego z narażeniem na zaprojektowane nanomateriały (ENM) [35]

Etap	Przypadek	Przekroczenie wartości referencyjnej	Znaczny wzrost ponad określone „tło” aerozolu	Dowody chemicznej identyfikacji ENM stosowanego na stanowisku pracy w aerozolu
1.	A	kryteria nie mają zastosowania; emisja aerozolu w nanoskali z ENMs może być wykluczona		
	B	kryteria nie mają zastosowania; emisja aerozolu w nanoskali z ENMs nie może być wykluczona; przejdź do etapu 2.		
2.	C	nie	nie	nie (zwykle nieokreślane w etapie 2.)
	D	nie	tak	
	E	tak	nie	
3.	F	tak	tak	nie
	G	tak	tak	tak

Tabela 5. Działania, które należy podjąć w zależności od zidentyfikowanego przypadku [35]

Etap	Przypadek	Działania
1.	A	dokumentowanie i archiwizowanie
	B	dokumentowanie i archiwizowanie; przejście do etapu 2.
2.	C	dokumentowanie i archiwizowanie; dodatkowe środki ograniczające narażenie są do wyboru
	D	dokumentowanie i archiwizowanie; zwiększenie częstotliwości monitorowania stanowiska pracy (dodatkowe środki ograniczające ryzyko mogą nie być wymagane, jeżeli w wyniku chemicznej analizy zostanie stwierdzone, że cząstki aerozolu to cząstki „tła”)
	E	dokumentowanie i archiwizowanie; przejście do etapu 3.

Tabela 5., cd.

Etap	Przypadek	Działania
3.	F	dokumentowanie i archiwizowanie; na podstawie informacji należy podjąć decyzję, czy dodatkowe środki ograniczające narażenie są wymagane
	G	dokumentowanie i archiwizowanie; zastosowanie odpowiednich środków ograniczających narażenie i sprawdzenie efektywności wdrożonych działań i środków

9. PRZYKŁADOWE WYNIKI BADANIA PARAMETROW CHARAKTERYZUJĄCYCH CZĄSTKI W CELU OCENY POTENCJALNEGO NARAŻENIA NA NANOObIEKTY

Dalej przedstawiono przykładową metodykę badania potencjalnego narażenia na nanoobiekty. Podano również przykładowe wyniki badań w kontekście dwóch przypadków, F i G, rozpatrywanych w trzyetapowej ocenie potencjalnego narażenia na nanoobiekty [35].

9.1. Metodyka badania emisji cząstek w celu oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty

Do badania procesu emisji cząstek w celu oceny potencjalnego narażenia na nanoobiekty określa się parametry charakteryzujące cząstki, stosując:

- metody zliczania: określanie rozkładu wymiarów i stężenia liczbowego oraz stężenia powierzchniowego i masowego cząstek z zastosowaniem wybranej aparatury pomiarowej, np. syste-

mu analizy wymiarów cząstek SMPS, licznika kondensacyjnego P-TRAK, miernika do określania stężenia powierzchniowego AERO-TRAK 9000 oraz systemu do określania stężenia i rozkładu wymiarów cząstek ELPI+

- metodę mikroskopową: określanie charakterystycznych cech strukturalnych nanoobjektów z próbek pobieranych za pomocą różnych próbników (np. próbnika do pobierania aerozolu w naskali NAS) i analizowanych z zastosowaniem mikroskopów elektronowych (SEM lub TEM) z detektorem EDS.

Ogólny schemat stanowiska pomiarowego do badania emisji cząstek w celu oceny narażenia na nanoobjekty przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Ogólny schemat stanowiska pomiarowego do badania emisji cząstek w celu oceny narażenia na nanoobjekty

Próbniki do pobierania emitowanych cząstek do mierników (SMPS, P-TRAK, AERO-TRAK lub ELPI+) i do analizy mikroskopowej (NAS) umieszcza się w strefie oddychania pracownika. W trakcie ba-

dań monitoruje się temperaturę, wilgotność względną i prędkość przepływu powietrza w miejscu pobierania próbek. W celu umożliwienia jednoczesnego pobierania próbek aerozolu zawierającego nanoobiekty do wybranych mierników (SMPS, P-TRAK, AERO-TRAK lub ELPI+) jest wykorzystywany rozdzielacz przepływu powietrza (np. firmy TSI – patrz rys. 3).

Dzięki jednoczesnemu zastosowaniu różnych przyrządów (SMPS, P-TRAK, AERO-TRAK lub ELPI+) można określać poszczególne parametry cząstek, takie jak:

- ➔ stężenie liczbowe, stężenie powierzchniowe, stężenie masowe i rozkład wymiarów cząstek o wymiarach z zakresu 5 – 661 nm z użyciem systemu analizy wymiarowej cząstek SMPS (TSI-CPC 3022A, DMA: 3080L i 3085)
- ➔ stężenie liczbowe cząstek o wymiarach z zakresu 20 – 1000 nm z zastosowaniem kondensacyjnego licznika cząstek drobnych P-TRAK (TSI 8525)
- ➔ stężenie powierzchniowe cząstek o wymiarach z zakresu 10 – 1000 nm z użyciem przyrządu AERO-TRAK 9000 (TSI)
- ➔ stężenie liczbowe i rozkład wymiarów cząstek o wymiarach z zakresu 6 nm – 10 μm (dla 14 frakcji wymiarowych) z użyciem systemu ELPI+.

Badania z zastosowaniem wymienionych mierników powinny być wykonywane zgodnie z wymaganiami określonymi w ich instrukcjach.

Do pobierania próbek aerozolu może być stosowany próbnik NAS, model 3089. Pobrane nim próbki są analizowane w laboratoriach wyposażonych w elektronowe mikroskopy skaningowe (SEM) lub transmisyjne (TEM) z detektorem EDS. Przedmiotem oznaczeń są zwykle liczba nanoobiektów, ich kształt i wielkość (zdjęcia mikro-

skopowe) oraz skład chemiczny (wykres obrazujący skład chemiczny pobranych z powietrza nanoobjektów).

9.2. Przykładowe wyniki badań parametrów emisji cząstek podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych

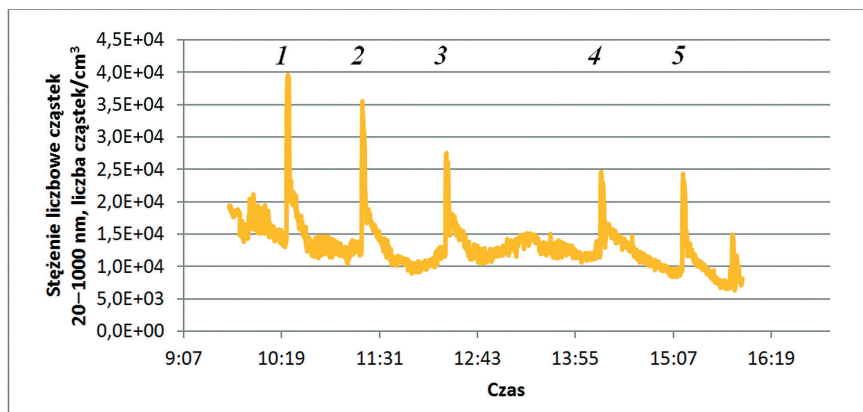
Badania emisji, w celu oceny narażenia, przeprowadzono podczas mieszania pięciu nanoproszków glinokrzemianów warstwowych (Halloysite nanoclay, Nanomer I.34MN, Nanomer I.28E, Nanomer PGV, Nanomer I.31PS), w warunkach podanych w tabeli 6.

W odniesieniu do mieszania dwóch glinokrzemianów warstwowych (Halloysite nanoclay i Nanomer I.34MN) wykonano takie badania, jakie są zalecane dla przypadku G, czyli określono stężenia liczbowe (P-TRAK), stężenia powierzchniowe (AERO-TRAK) i rozkłady wymiarów cząstek (SMPS) oraz wykonano zdjęcia mikroskopowe i określono skład chemiczny z użyciem mikroskopu elektronowego SEM z detektorem EDS. Natomiast w wypadku mieszania trzech pozostałych glinokrzemianów warstwowych (Nanomer I.28E, Nanomer PGV, Nanomer I.31PS) wykonano badania zalecane dla przypadku F, czyli określono stężenia liczbowe (P-TRAK), stężenia powierzchniowe (AERO-TRAK) i rozkłady wymiarów cząstek (SMPS). Ze względu na wszechobecność cząstek o nanowymiarach w środowisku pracy i życia badanie stężeń liczbowych i powierzchniowych oraz rozkładów wymiarów wykonano metodami zliczania „przed”, „podczas”, „między” i „po” procesach mieszania.

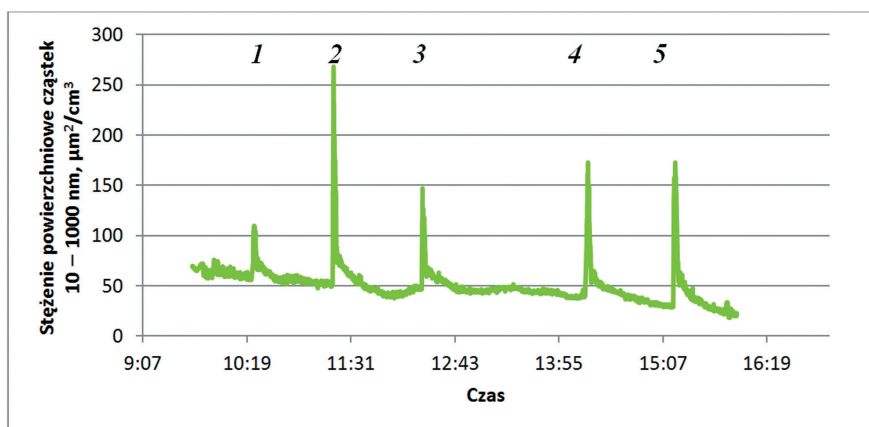
Tabela 6. Warunki przeprowadzenia badań emisji cząstek podczas mieszania pięciu rodzajów glinokrzemianów warstwowych

Nr badanego materiału	Rodzaj nanomateriału (ENM)	Wytwórca/dystrybutor nanomateriału (ENM)	Badane procesy
1	Halloysite nanoclay, $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \times 2H_2O$	Sigma-Aldrich Sp. z o.o. ul. Szelągowska 30 61-626 Poznań	mieszanie wiertarką: - o obrotach 2000/min - przez 20 s - masa próbki ok. 20 g
2	Nanomer I.34MN, Nanoclay, surface modified		
3	Nanomer I.28E, Nanoclay, surface modified		
4	Nanomer PGV, Nanoclay, hydrophilic bentonite		
5	Nanomer I.31PS, Nanoclay, surface modified		

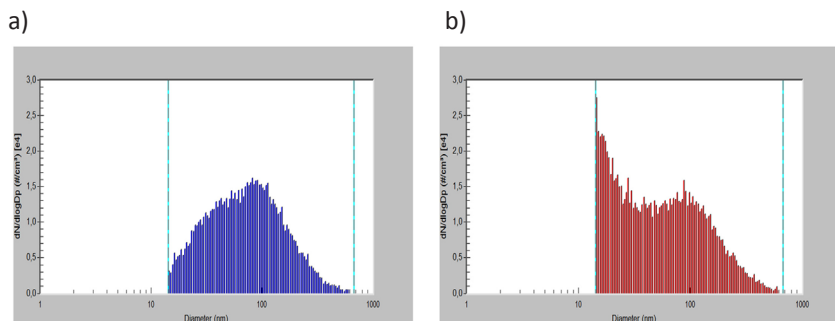
W celu zobrazowania zmian stężeń „przed”, „podczas”, „między” i „po” procesach mieszania wyniki badania stężeń liczbowych i stężeń powierzchniowych przedstawiono na rysunkach w postaci zbiorczej, tzn. dla pięciu procesów mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych, a mianowicie na rysunku 4: stężenia liczbowe cząstek o wymiarach 20 – 1000 nm określone z użyciem P-TRAK, na rysunku 5 stężenia powierzchniowe cząstek o wymiarach 10 – 1000 nm określone z użyciem AERO-TRAK. Zmienności w czasie rozkładu wymiarów cząstek 15 – 661 nm w powietrzu, określone z użyciem SMPS, pokazano dla poszczególnych procesów mieszania na rysunkach 6 – 10. Natomiast zdjęcia mikroskopowe oraz skład chemiczny nanoobjektów pobranych z powietrza podczas mieszania Halloysite nanoclay i Nanomer I.34MN przedstawiono odpowiednio na rysunkach 11 i 12.



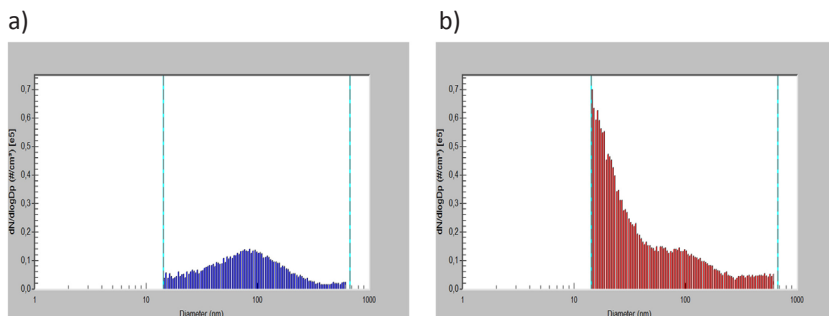
Rys. 4. Stężenie liczbowe cząstek 20 – 1000 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika w dniu procesów związanych z mieszaniem glinokrzemianów warstwowych (pomiar P-TRAK) – mieszanie: 1 – Halloysite nanoclay, 2 – Nanomer I.34MN, 3 – Nanomer I.28E, 4 – Nanomer PGV, 5 – Nanomer I.31PS



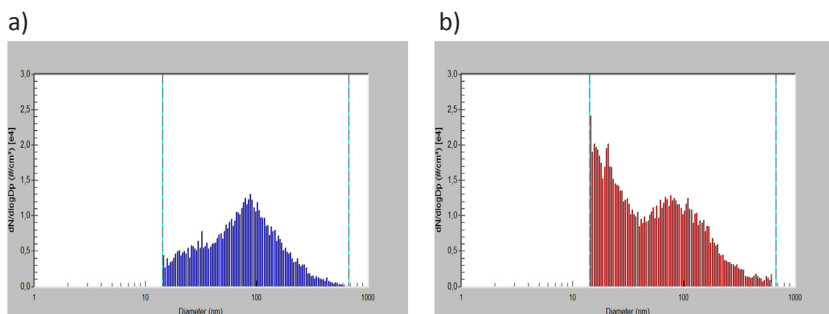
Rys. 5. Stężenie powierzchniowe cząstek 10 – 1000 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika w dniu procesów związanych z mieszaniem glinokrzemianów warstwowych (pomiar AERO-TRAK) – mieszanie: 1 – Halloysite nanoclay, 2 – Nanomer I.34MN, 3 – Nanomer I.28E, 4 – Nanomer PGV, 5 – Nanomer I.31PS



Rys. 6. Zmienność w czasie rozkładu wymiarów cząstek 15 – 661 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika: a) „tło” – przed mieszaniem Halloysite nanoclay, b) podczas mieszania Halloysite nanoclay

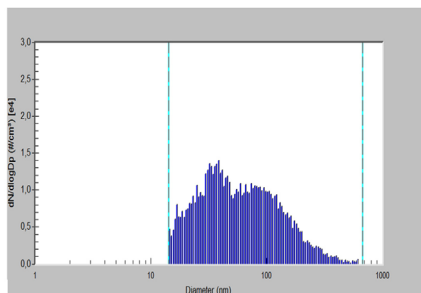


Rys. 7. Zmienność w czasie rozkładu wymiarów cząstek 15 – 661 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika: a) przed mieszaniem Nanomer I.34MN, b) podczas mieszania Nanomer I.34MN

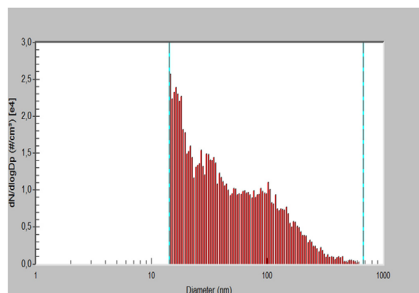


Rys. 8. Zmienność w czasie rozkładu wymiarów cząstek 15 – 661 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika: a) przed mieszaniem Nanomer I.28E, b) podczas mieszania Nanomer I.28E

a)

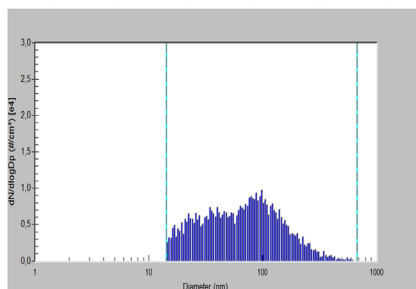


b)

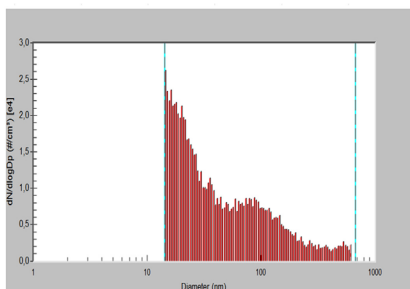


Rys. 9. Zmienność w czasie rozkładu wymiarów cząstek 15 – 661 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika: a) przed mieszaniem Nanomer PGV, b) podczas mieszania Nanomer PGV

a)

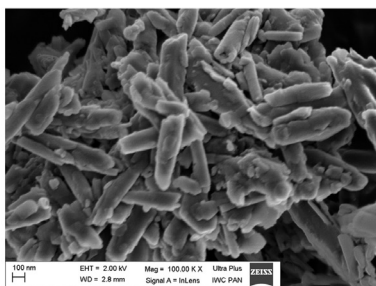


b)

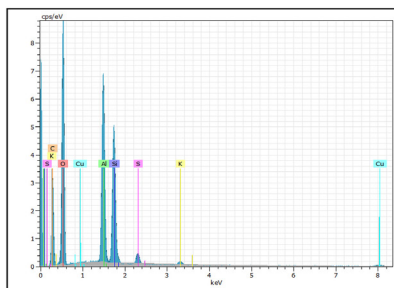


Rys. 10. Zmienność w czasie rozkładu wymiarów cząstek 15 – 661 nm w powietrzu w strefie oddychania pracownika: a) przed mieszaniem Nanomer I.31PS, b) podczas mieszania Nanomer I.31PS

a)

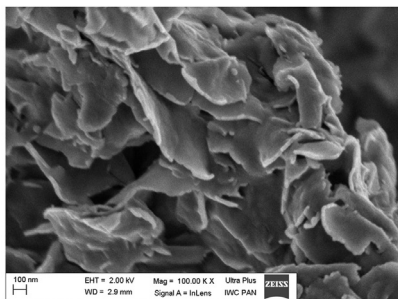


b)

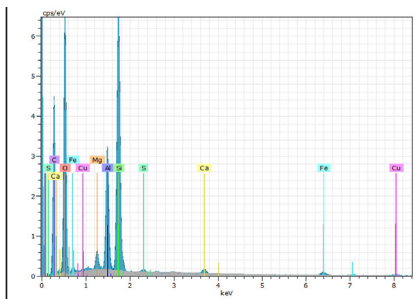


Rys. 11. Zdjęcie mikroskopowe (a) oraz skład chemiczny nanorurek (b) pobranych z powietrza w strefie oddychania pracownika podczas mieszania Halloysite nanoclay

a)



b)



Rys. 12. Zdjęcie mikroskopowe (a) oraz skład chemiczny nanofiberek (b) pobranych z powietrza w strefie oddychania pracownika podczas mieszania Nanomer I.34MN

Ze względu na brak ogólnie akceptowanych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla nanoobjektów występujących w środowisku pracy, kryterium, do którego można się odnieść w analizie wyników badań emisji cząstek, jest znaczny wzrost stężeń ponad „tło” aerozolu [35]. Określenie parametrów cząstek „tła” jest jednak jednym z istotniejszych problemów podczas prowadzenia pomiarów pod kątem potencjalnego narażenia na nanoobjekty pochodzące z ENM. Trudnym, dotychczas nierozwiązanym zagadnieniem jest również możliwość odróżnienia cząstek „tła” od cząstek pochodzących z ENM. Chociaż obecnie prowadzone są badania w tym kierunku, to dotyczą one niewielu rodzajów nanoobjektów, np. palladu, platyny lub niklu [27, 28]. Pojawia się również pytanie, co jest „tłem” w odniesieniu do całego dnia pracy – parametry charakteryzujące cząstki na danym stanowisku pracy przed rozpoczęciem procesu z ENM w danym dniu roboczym czy parametry uwzględniające wpływ na „tło” cząstek pochodzących z powietrza atmosferycznego, czy też tzw. ‘tło dalekie’, tzn. parametry charakteryzujące cząstki zawarte w powietrzu w hali produkcyjnej, w znacznej odległości od miejsca prowadzenia procesu [5, 35].

W przypadku omawianych badań jako „tło” przyjęto parametry charakteryzujące cząstki na stanowisku pracy bezpośrednio przed

rozpoczęciem mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych. W tabeli 7 porównano wzrost stężeń cząstek podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych w odniesieniu do „tła” określonego przed mieszaniem (przed 1. procesem mieszania). W tabeli 7 porównano również wartości stężeń określonych podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych z wartościami stężeń wyznaczonych bezpośrednio przed 2., 3., 4. i 5. mieszaniem. Porównanie to miało na celu określenie wzrostu stężenia w wyniku kolejnych prac podczas zmiany roboczej w odniesieniu do stężeń przed tymi procesami. Należy jednak podkreślić, że z zastosowaniem obecnie dostępnej aparatury nie jest możliwe określenie, w jakim stopniu na wzrost tych stężeń wpłynęły procesy mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych, a w jakim możliwość wzrostu stężenia cząstek „tła” napływających wraz z powietrzem do pomieszczenia w chwili wykonywania pomiarów. Z analizy danych przedstawionych w tabeli 7 wynika, że w odniesieniu do przyjętego „tła” (stężenia przed procesem 1.) lub do stężeń określonych bezpośrednio przed 2., 3., 4. i 5. mieszaniem nanoproszków glinokrzemianów warstwowych, maksymalne stężenia cząstek uzyskane podczas mieszania wzrosły co najmniej o kilkaset procent, a więc wzrost ten był bardzo istotny. Potwierdzeniem emisji do powietrza cząstek o nanowymiarach jest również wzrost stężeń cząstek o mniejszych wymiarach podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych w odniesieniu do stężeń określonych bezpośrednio przed poszczególnymi procesami, co pokazano na rysunkach 6-10, jako wyniki badań rozkładu wymiarów cząstek z zastosowaniem SMPS.

Zatem dla wszystkich przypadków mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych stwierdzono możliwość występowania narażenia na nanoobiekty zgodnie z przypadkiem F rozpatrywanym

w trzyetapowym podejściu do oceny narażenia na nanoobiekty na stanowiskach pracy [35]. Należy jednak podkreślić, że dopiero badania wykonane zgodnie z przypadkiem G [35] mogą być podstawą do potwierdzenia lub wykluczenia obecności nanoobjektów z ENM w powietrzu na stanowiskach pracy. W wyniku analizy danych przedstawionych na rysunkach 11 i 12 można potwierdzić, że podczas mieszania Halloysite nanoclay i Nanomer I.34MN do powietrza na stanowisku pracy były emitowane nanorurki Halloysite nanoclay i nanopłytki Nanomer I.34MN.

Tabela 7. Porównanie stężeń cząstek emitowanych podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych ze stężeniami „tła” (czyli stężeniami cząstek określonymi przed 1. procesem mieszania) oraz stężeniami cząstek zmierzonymi „między” procesami mieszania

Procesy	Wzrost stężeń cząstek (w %) podczas mieszania nanoproszków glinokrzemianów warstwowych:	
	stężenia liczbowe cząstek 20 – 1000 nm (P-TRAK)	stężenia powierzchniowe cząstek 10 – 1000 nm (AERO-TRAK)
W odniesieniu do „tła” (stężenia przed procesem 1.) podczas mieszania:		
Halloysite nanoclay	289	190
Nanomer I.34MN	259	462
Nanomer I.28E	201	253
Nanomer PGV	180	298
Nanomer I.31PS	177	298
W odniesieniu do stężenia określonego przed mieszaniem:		
Nanomer I.34MN	291	515
Nanomer I.28E	267	334
Nanomer PGV	214	444
Nanomer I.31PS	283	541

BIBLIOGRAFIA

1. Abbott L.C., Maynard A.D.: *Exposure assessment approaches for engineered nanomaterials*. Risk Anal. 2010, 30(11), s. 1634-1644.
2. Bard D., Mark D., Möhlmann C.: *Current standardisation for nanotechnology*. Journal of Physics: Conference Series 2009, 170.
3. Bihari P., Holzer M., Praetner M., Fent J., Lerchenberger M., Reichel C.A. i in.: *Single-walled carbon nanotubes activate platelets and accelerate thrombus formation in the microcirculation*. Toxicology 2010, 269(2-3), s. 148-154.
4. Broekhuizen P., Broekhuizen F., Cornelissen R., Reijnders L.: *Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof*. J. Nanopart. Res. 2011, DOI 10.1007/s11051-010-0195-9.
5. Brouwer D., Berges M., Virji M.A., Fransman W., Bello D., Hodson L. i in.: *Harmonization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-objects; Report of a Workshop*. Ann. Occup. Hyg. 2012, 56(1), s. 1-9. DOI 10.1093/annhyg/mer099.
6. Brouwer D., van Duuren-Stuurman B., Berges M., Jankowska E., Bard D., Mark D.: *From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects*. J. Nanopart. Res. 2009,11(8), s. 1867-1881. DOI 10.1007/s11051-009-9772-1.
7. Cena L.G., Peters T.M.: *Characterization and control of airborne particles emitted during production of epoxy/carbon nanotube nanocomposites*. J. Occup. Environ. Hyg. 2011, 8(2), s. 86-92.

8. Commission of the European Communities. *Nanosciences and Nanotechnologies: An action plan for Europe 2005-2009 – Second Implementation Report 2007-2009*. SEC(2009)1468. Brussels 29.10.2009. [<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2009:0607:FIN:EN:PDF>].
9. Curwin B., Bertke S.: *Exposure characterization of metal oxide nanoparticles in the workplace*. J. Occup. Environ. Hyg. 2011, 8, s. 580-587. DOI 10.1080/15459624.2011. 613348.
10. European Commission. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR). Scientific basis for definition of the term „Nanomaterial“. Brussels 8 December 2010. http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs/scenih_r_o_032.pdf
11. European Commission. Health and Consumers Directorate General. SANCO C7. Explanatory note how the comments received during the public consultation were taken into account for the final SCENIHR opinion on the scientific basis for the definition of the term „nanomaterial“. Brussels 2010. http://www.photocatalysisfederation.eu/uploads/media/scenih_r_o_032_note_1_.pdf
12. Fujitani Y., Kobayashi T., Arashidani K., Kunugita N., Suemura K.: *Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment*. J. Occup. Environ. Hyg. 2008, 5(6), s. 380-389, DOI. 10.1080/154596208 02050053.
13. Hagedorfer H i in.: *Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticle release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles*. J. Nanopart. Res. 2010, 12, s. 2481-2494, DOI 10.1007/s11051-009-9816-6.
14. Han J.H i in.: *Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility*. Inhal. Toxicol. 2008, 20, s. 741-749, DOI 10.11080/0895837080 1942238.
15. Hanai S. i in.: *Risk assessment of manufactured nanomaterials – titanium dioxide (TiO₂)*. NEDO project “Research and development of nanoparticle characterization methods” (P06041) 2009.

- http://goodnanoguide.org/tiki-download_wiki_attachment.php?attId=32
16. Huang G. i in.: *Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes*. J. Nanopart. Res. 2012, 14, s. 1231:1-13. DOI 10.1007/s11051-012-1231-8.
 17. Jankowska E., Zatorski W.: *Emission of nanosize particles in the process of nanoclay blending*. [W:] Proceedings of IEEE, 2009, s. 147-151. Mexico, Cancun 2009. DOI 10.1109/ICQNM.2009.33
 18. Joint Research Center. JRC Reference Report Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes. EUR 24403 EN, 2010, http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_report_201007_nanomaterials.pdf.
 19. Kreyling W.G. i in.: *Generation and characterization of stable, highly concentrated titanium dioxide nanoparticle aerosols for rodent inhalation studies*. J. Nanopart. Res. 2011, 13(2), s. 511-524.
 20. Kreyling W.G. i in.: *Size dependence of the translocation of inhaled iridium and carbon nanoparticle aggregates from the lung of rats to the blood and secondary target organs*. Inhal. Toxicol. 2009, 21(Supl.1), s. 55-60.
 21. Kuhlbusch A.J. i in.: *Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review*. Part. Fibre Toxicol. 2011, 8(22), s. 1-18.
 22. Kumar P., Fennell P., Robins A.: *Comparison of the behaviour of manufactured and other airborne nanoparticles and the consequences for prioritising research and regulation activities*. J. Nanopart. Res. 2010, 12(5), s. 1523-1530. DOI 10.1007/s11051-010-9893-6.
 23. Leppänen M. i in.: *Exposure to CeO₂ nanoparticles during flame spray process*. Nanotoxicology 2012, 6(6), s. 643-651. DOI 10.3109/17435390.2011.600838.
 24. Mark D.: *Occupational exposure to nanoparticles and nanotubes*. Issues Environmental Science and Technology 2007, 24, s. 50-80.
 25. Marra J., Voetz M., Kiesling H.-J.: *Monitor for detecting and assessing*

- exposure to airborne nanoparticles*. J. Nanopart. Res. 2010, 12(10), s. 21-37. DOI 10.1007/s11051-009-9695-x.
26. Methner M., Hodson L., Dames A., Geraci C.: *Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – Part B: Results from 12 Field Studies*. J. Occup. Environ. Hyg. 2010, 7(3), s. 127-132.
 27. Neubauer N., Seipenbusch M., Kasper G.: (Quasi) *Real-time detection of catalytically active nanoparticles in presence of a background aerosol*. [W:] European Aerosol Conference 2012. Granada, Spain 2-7 września 2012. <http://www.eac2012.com/EAC2012Book/files/98.pdf>.
 28. Neubauer N. i in.: *A highly sensitive technique for detecting catalytically active nanoparticles against a background of general workplace aerosols*. J. Phys. Conf. Ser. 2011, 304(1), s. 1-9. DOI 10.1088/1742-6596/304/1/012011.
 29. Oberdörster G., Gelein R.W.K., Cox C.: *Translocation of inhaled ultra-fine particles to the brain*. Inhal. Toxicol. 2004, 16, s. 437-445.
 30. Ogura I. i in.: *Release potential of single-wall carbon nanotubes produced by super-growth method during manufacturing and handling*. J. Nanopart. Res. 2011, 13(3), s. 1265-1280. DOI 10.1007/s11051-010-0119-8.
 31. Sahu M., Biswas P.: *Size distributions of aerosols in an indoor environment with engineered nanoparticle synthesis reactors operating under different scenarios*. J. Nanopart. Res. 2010, 12 (3), s. 1055-1064. DOI 10.1007/s11051-010-9874-9.
 32. Schneider T. i in. *Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles*. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 2011, 21(5), s. 450-463.
 33. Stebounova L.V., Guio E., Grassian V.H.: *Silver nanoparticles in simulated biological media: a study of aggregation, sedimentation, and*

- dissolution*. J. Nanopart. Res. 2011, 13(1), s. 233-244. DOI 10.1007/s11051-010-0022-3.
34. The handbook of Texas – On-line [http://www.tshaonline.org/handbook/online/articles/ CC/doc1.html](http://www.tshaonline.org/handbook/online/articles/CC/doc1.html).
 35. *Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations*. Germany 2011. <https://www.vci.de/Downloads/Tiered-Approach.pdf>.
 36. Tsai S-J. i in.: *Airborne nanoparticle exposures associated with the manual handling of nanoalumina and nanosilver in fume hoods*. J. Nanopart. Res. 2009, 11, s. 147-161. DOI 10.1007/s11051-008-9459-z.
 37. Yeganeh B. i in.: *Characterization of airborne particles during production of carbonaceous nanomaterials*. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, s. 4600-4606. DOI 10.1021/es703043c.
 38. Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). OJ EU, L 275/38, 20.10.2011 (text with EEA relevance).
 39. ISO/TS 27687:2008 *Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate*.
 40. ISO/TR 27628:2007 *Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols – inhalation exposure characterization and assessment*.