

# Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA)<sup>1</sup>

Principles of occupational risk management  
related to exposure to nano-objects,  
their agglomerates and aggregates (NOAA)

---

*dr inż. ELŻBIETA JANKOWSKA*

*e-mail: eljan@ciop.pl*

*Centralny Instytut Ochrony Pracy –*

*Państwowy Instytut Badawczy*

*00-701 Warszawa*

*ul. Czerniakowska 16*

**Słowa kluczowe:** nanomateriały, nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA), powietrze na stanowiskach pracy, zasady zarządzania ryzykiem zawodowym, ocena narażenia.

**Keywords:** nanomaterials, nano-objects, their agglomerates and aggregates (NOAA), principles of occupational risk management, evaluation of exposure.

## Streszczenie

W artykule przedstawiono zasady zarządzania ryzykiem zawodowym i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia, zgodnie z zaleceniami przedstawionymi w specyfikacjach technicznych: ISO/TS 12901-1:2012 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials* –

---

<sup>1</sup> Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

*Part 1. Principles and approaches i ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2. Use of the control banding approach.*

Stwierdzono, że ponieważ obecnie brak jest powszechnie akceptowanych metod do oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na NOAA, których podstawą są dane pomiarowe określane w rzeczywistych

warunkach narażenia, oraz wartości referencyjnych (dopuszczalnych) w odniesieniu do poszczególnych NOAA występujących w środowisku pracy, to w procesie zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na NOAA może być stosowana metoda bazująca na ustalaniu kategorii zagrożenia (HB) i szacowaniu poziomu narażenia (EB) przedstawiona w specyfikacji technicznej ISO/TS 12901-2.

### Summary

The article presents principles of occupational risk management and practical advice on their implementation in accordance with the recommendations proposed in the technical specifications ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1. Principles and approaches and ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2. Use of the control banding approach.

Because there are no commonly accepted methods to assess the occupational risks associated with exposure to NOAA, based on the measurement data determined in the real conditions of exposure, and reference values (limits) for each NOAA in the working environment method based on determining hazard category (HB) and estimating the level of exposure (EB) presented in ISO/TS 12901-2 can be used in the process of occupational risk management related to exposure to NOAA.

## WPROWADZENIE

Znaczny wzrost liczby przedsiębiorstw, przede wszystkim małych i średnich, w których są albo będą wytwarzane lub stosowane nanomateriały, sprawia, że istnieje potrzeba dokonywania oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA) oraz, w konsekwencji, właściwego nadzorowania warunków pracy.

Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia są przedstawione w specyfikacjach technicznych:

- ISO/TS 12901-1:2012 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1. Principles and approaches* (Nanotechnologie – Zarządzanie ry-

zykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 1. Zasady i metody)

- ISO/TS 12901-2:2014 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2. Use of the control banding approach* (Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 2. Metoda *control banding* do kontroli ryzyka zawodowego).

Z uwagi na fakt, że obecnie brak jest powszechnie akceptowanych metod do oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na NOAA,

których podstawą są dane pomiarowe określone w rzeczywistych warunkach narażenia, oraz wartości referencyjnych (dopuszczalnych) w odniesieniu do poszczególnych NOAA występujących w środowisku pracy, to w procesie zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na NOAA może być stosowana metoda bazująca na ustalaniu kategorii zagrożenia (HB) i szacowaniu poziomu narażenia (EB) przedstawiona w specyfikacji technicznej ISO/TS 12901-2.

### Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z nanomateriałami

W specyfikacji technicznej ISO/TS 12901-1 przedstawiono zasady zarządzania ryzykiem zawodowym i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia. Zostały tu określone wytyczne w zakresie:

- stosowania środków bezpieczeństwa i higieny pracy, także z wykorzystaniem środków ochrony zbiorowej i indywidualnej
- sposobu postępowania podczas stwierdzenia niekontrolowanego uwalniania się materiałów
- właściwego obchodzenia się z nanomateriałami w trakcie ich utylizacji.

Specyfikacja techniczna ISO/TS 12901-1 dotyczy materiałów zawierających nanoobiekty, ich agregaty i aglomeraty (NOAA) oraz zawiera informacje lub wytyczne dotyczące:

- typów nanomateriałów (fulerenów, nanorurek węglowych, nanodrutów, kropek kwantowych, metali i ich tlenów, sadzy, dendrymerów i glinokrzemianów warstwowych)

- zagrożenia nanomateriałami, narażenia i ryzyka (potencjalnego ryzyka dla zdrowia wynikającego z narażenia przez drogi oddechowe i przez skórę, ryzyka pożaru i wybuchu pylistego nanomateriału)
- zasad zarządzania ryzykiem związanym z nanomateriałami
- identyfikacji i kompetencji osób przeprowadzających ocenę ryzyka
- gromadzenia informacji oraz oceny ryzyka zawodowego (oceny zagrożenia, oceny narażenia, oceny ryzyka dla zdrowia, dokumentowania i przeglądu)
- kontroli ryzyka i oceny jej skuteczności (hierarchii stosowania środków kontroli, kontroli narażenia, wyboru sposobu kontroli) oraz przekazywania informacji pracownikom
- metod pomiarowych do określania parametrów NOAA (potrzeby pomiaru, wyboru przyrządów pomiarowych, strategii pobierania próbek)
- nadzoru zdrowotnego
- wycieku lub przypadkowego uwolnienia się pyłu nanomateriału
- procedury utylizacji nanomateriałów (planowania składowania nanomateriałów, przechowywania odpadów nanomateriałów przed ich utylizacją, pozbywania się odpadów nanomateriałów)
- zapobiegania pożarom i wybuchom.

W aneksie A specyfikacji technicznej ISO/TS 12901-1 przedstawiono przykłady kontroli związanej z narażeniem na nanomateriały.

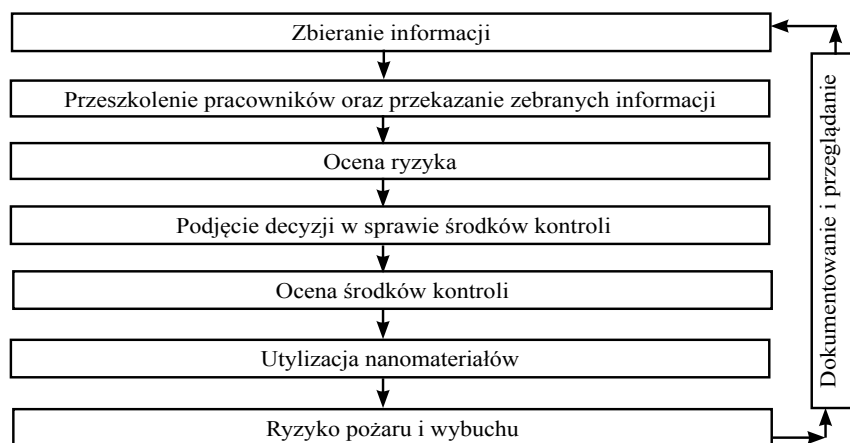
Zasady zarządzania ryzykiem związanym z nanomateriałami obejmują 8 głównych etapów (ISO/TS 12901-1):

1. Identyfikację zagrożeń i ocenę ryzyka.

2. Decyzję, jakie środki zapobiegawcze są konieczne.
3. Zapobieganie lub adekwatne kontrolowanie narażenia.
4. Zapewnienie, że środki kontroli są stosowane i nadzorowane.
5. Monitorowanie narażenia.
6. Przeprowadzanie odpowiednich badań lekarskich.
7. Przygotowanie planów i sposobów postępowania w razie wypadków, zdarzeń i sytuacji awaryjnych.
8. Zapewnienie właściwego przeszkolenia i informowania o ryzyku zawodowym pracowników oraz osób nadzorujących.

Sposób postępowania podczas zarządzania ryzykiem związanym z nanomateriałami w sposób schematyczny zobrazowano na rysunku 1.

Istotnym problemem podczas analizowania wymienionych etapów dla danego procesu z nanomateriałem może być brak wiedzy, np. dotyczącej szkodliwości stosowanego nanomateriału czy rzeczywistych stężeń NOAA w powietrzu na stanowiskach pracy. W takich przypadkach potrzebna jest jak największa kontrola warunków pracy, obejmująca przede wszystkim stosowanie środków ochrony i szkolenie pracowników pod kątem właściwej pracy z nanomateriałami. Należy również rozważyć potrzebę nadzorowania stanu zdrowia pracowników. Dlatego ocena ryzyka związanego z nanomateriałami powinna być przeprowadzana nie przez jedną osobę, lecz przez kilka osób mających aktualną wiedzę z tego zakresu. Istotne informacje dotyczące oceny ryzyka są również zawarte w raporcie technicznym ISO/TR 13121:2011 *Nanotechnologies – Nanomaterial risk evaluation*.



Rys. 1. Sposób postępowania podczas zarządzania ryzykiem związanym z nanomateriałami

### Zbieranie informacji

Pierwszym etapem oceny ryzyka jest zbieranie informacji (ISO/TS 12901-1). Przykładowe pytania dotyczące informacji, które powinny być gromadzone (ISO/TS 12901-2; PD 6699-2), to:

1. Jakie są handlowe (lub potoczne) i techniczne nazwy nanomateriału?
2. Czy jest opracowana karta charakterystyki nanomateriału?
3. Jaki jest skład chemiczny nanomateriału?

4. Jaka jest forma nanomateriału (np. proszek czy tabletki)?
5. Jeżeli nanomateriał jest obecny, to w jakiej proporcji w stosunku do innych materiałów?
6. Czy nanoobiekty są długie i cienkie?
7. Jaki jest rozkład wymiarowy nanoobjektów?
8. Jak pylisty jest nanomateriał, jak łatwo nanoobiekty są uwalniane do powietrza?
9. Czy nanomateriał jest rozpuszczalny w wodzie?
10. Jak niebezpieczny lub toksyczny jest nanomateriał?
11. Czy są materiały potencjalnie mniej niebezpieczne, które mogą być stosowane zamiast nanomateriału, umożliwiające jednocześnie osiągnięcie wymaganych właściwości końcowych produktu?

Należy dokumentować uzyskane informacje w odniesieniu do dostępnych danych, jak również wskazywać obszary, gdzie brak jest informacji niezbędnych do scharakteryzowania nanomateriału.

### Ocena ryzyka zawodowego

Kolejnym etapem jest ocena ryzyka zawodowego, która powinna być przeprowadzona na podstawie dostępnych danych, przez ocenę: zagrożenia, narażenia oraz ryzyka dla zdrowia. Podstawą oceny zagrożenia jest analiza przede wszystkim właściwości nanomateriału (np. rozpuszczalny, nierozpuszczalny), możliwych dróg przedostawania się do organizmu człowieka (np. przez układ oddechowy lub przez skórę) lub możliwości stwarzania innych zagrożeń (np. pożaru lub wybuchu), (ISO/TS 12901-1).

Ocena narażenia jest głównym elementem oceny ryzyka zawodowego. Powinna być podsumowaniem zebranych informacji i zawierać:

- cel, zakres oraz stosowane metody oceny
- oszacowanie narażenia w przypadku każdej drogi przedostawania się nanomateriału do organizmu człowieka
- ewaluację ogólnej jakości oceny i stopnia zaufania do sposobu szacowania narażenia i wyciągniętych wniosków.

Pomocnymi informacjami podczas gromadzenia danych do oceny narażenia na nanomateriały mogą być odpowiedzi na następujące pytania:

1. Podczas jakich procesów jest możliwe uwolnienie się pyłów nanomateriałów do powietrza lub ich osadzenie się na powierzchniach?
2. Podczas jakich czynności personel jest potencjalnie narażony na NOAA (np. podczas produkcji, przypadkowych uwolnień NOAA, sprzątania, konserwacji, transportu, przechowywania czy utylizacji)?
3. Kto może być potencjalnie narażony na NOAA podczas poszczególnych czynności (np. pracownicy produkcyjni, pracownicy pomocniczy, kierownicy i osoby nadzorujące, usługodawcy, służby sprzątające i konserwujące, pracownicy biurowi czy osoby odwiedzające)?
4. Jakie są potencjalne drogi narażenia człowieka (m.in. przez układ oddechowy, układ pokarmowy, przez skórę, w wyniku przypadkowego wstrzyknięcia)?
5. Jakie jest prawdopodobieństwo wystąpienia narażenia (np. w wyniku

prowadzenia procesu, przypadkowych uwolnień NOAA, wykonywania konserwacji, również tych nieplanowanych)?

6. Jak często występuje prawdopodobieństwo narażenia (np. ciągle w trakcie zmiany roboczej, z przerwami lub rzadko)?
7. Na jakie stężenia NOAA jest narażony personel i przez jak długi czas (może to być ocenione na podstawie analizy dostępnych danych lub może wymagać prowadzenia kolejnych pomiarów)?
8. Jakie środki kontroli powinny być stosowane podczas każdej czynności (np. usunięcie osób od źródła emisji lub procesu na czas trwania czynności, stosowanie wentylacji miejscowej wywiewnej, używanie środków ochrony indywidualnej)?

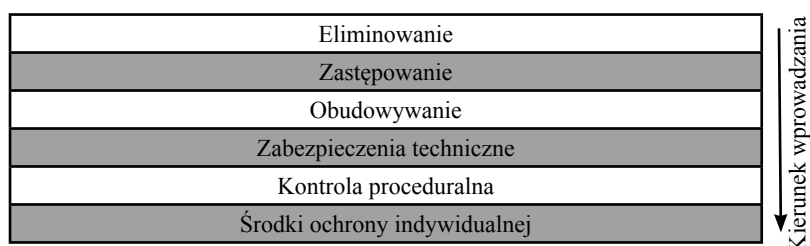
Uzyskane informacje mogą stanowić podstawę opracowania planu działań zmierzających do udoskonalenia procesu oceny ryzyka, np. przeprowadzenia kolejnej oceny na podstawie badań narażenia na NOAA wykonanych w warunkach rzeczywistych na stanowisku pracy.

Ocena ryzyka dla zdrowia jest trudnym zagadnieniem i nie każdy rodzaj ryzyka może być natychmiast uwzględniany. Dlatego są określane priorytety działań, podstawą ustalania których są:

- rodzaje ryzyka najpoważniejsze dla zdrowia
- liczba pracowników potencjalnie narażonych
- rodzaje ryzyka o prawdopodobieństwie szybkiego wystąpienia
- niebezpieczeństwo przewlekłej choroby z powodu powtarzającego się narażenia
- rodzaje ryzyka, które mogą być rozpatrywane najszybciej.

Najważniejsza jest waga ryzyka. Jeśli ryzyko jest poważne, powinno być rozpatrywane natychmiast. Wyniki oceny ryzyka zawodowego powinny być dokumentowane, przeglądane i aktualizowane.

Ryzyko związane z nanomateriałami, szczególnie narażenie przez drogi oddechowe i skórę, powinno być kontrolowane przez wprowadzenie odpowiednich działań zgodnie z kolejnością priorytetów przedstawioną na rysunku 2. (ISO/TS 12901-1).



Rys. 2. Hierarchia stosowania środków kontroli

### Kontrola ryzyka związanego z nanomateriałami

Kontrola ryzyka związanego z nanomateriałami powinna przede wszystkim polegać na wyeliminowaniu go lub zastąpieniu

NOAA innym, mniej szkodliwym materiałem, o ile jest to możliwe ze względów technologicznych i z uwagi na jakość używanego produktu (ISO/TS 12901-1). Jeżeli nie jest to możliwe, należy dążyć

do prowadzenia procesów w szczelnie obudowanych instalacjach, aby zapobiegać uwalnianiu się NOAA, szczególnie z pylistych nanomateriałów do powietrza w pomieszczeniach produkcyjnych. Jeżeli ze względów technologicznych nie jest możliwe całkowite obudowanie procesu, należy stosować zabezpieczenia techniczne, czyli właściwą wentylację miejscową wywiewną w pobliżu źródeł emisji NOAA i wspomagającą ją wentylację ogólną pomieszczeń. Urządzenia wentylacji powinny być regularnie konserwowane. Należy też monitorować strumienie objętości powietrza doprowadzanego i odprowadzanego z użyciem tych urządzeń. O ile jest to możliwe, należy stosować kontrolę proceduralną, czyli ograniczać liczbę osób znajdujących się w strefie narażenia na NOAA. Jednym ze sposobów ograniczania dostępu jest wprowadzenie upoważnień do przebywania w strefach prawdopodobnej emisji NOAA. Pracownicy, dla których istnieje prawdopodobieństwo przebywania w strefie emisji NOAA, powinni być informowani o takim zagrożeniu i o rodzajach środków, które powinni stosować, aby zapobiec narażeniu na NOAA. Zalecane jest również monitorowanie stężenia NOAA w środowisku pracy oraz stanu zdrowia pracowników przebywających w tym środowisku (Maynard, Aitken 2007). Odzież robocza pracowników powinna być przechowywana oddzielnie od ich odzieży prywatnej. Urządzenia stosowane do wytwarzania nanomateriałów lub produktów zawierających nanomateriały powinny być czyszczone po każdym procesie zgodnie z określonymi sposobami postępowania. Należy również zapewnić regularne usuwanie NOAA osiadłych na innych urządzeniach lub powierzchniach.

Jeżeli żadne z wymienionych działań nie są skuteczne lub nie mogą być zastosowane, pozostaje zastosowanie środków ochrony indywidualnej – ostatniej pozycji w hierarchii środków ochrony. Stosowanie certyfikowanych masek przeciwpyłowych może zapewnić właściwą ochronę przed wdychaniem NOAA (Balazy i in. 2006; Rengasamy i in. 2008), kiedy eliminacja NOAA u źródła ich emisji nie jest możliwa. Informacje dotyczące wyboru i stosowania masek przeciwpyłowych oraz ich dopasowania można znaleźć w piśmiennictwie (ICS 13.340; Shaffer, Rengasamy 2009). Niewłaściwy dobór lub montaż czy nieprawidłowe stosowanie masek mogą spowodować, że będą one nieskuteczne. Jeżeli z oceny ryzyka wynika, że istnieje prawdopodobieństwo wnikania NOAA przez skórę, należy stosować: rękawice, gogle i odzież ochronną, właściwe z uwagi na wymagany poziom ochrony (Golanski i in. 2009; NANOSAFE...; Department... 2007; Packham 2006).

Celem stosowania kontroli jest zapewnienie, aby narażenie pracowników na NOAA było jak najmniejsze. Podstawą wyboru środków kontroli powinny być wyniki oceny ryzyka związanego z narażeniem na nanomateriały oraz przepisy obowiązującego prawa, przy uwzględnieniu możliwości i opłacalności stosowania takich środków. Można wyróżnić środki kontroli bazujące na zagrożeniu i na narażeniu. W kontroli bazującej na zagrożeniu – *control banding* (CB) – podczas wyboru środków bierze się pod uwagę aktualną wiedzę lub własny osąd na temat zagrożenia i potencjalnego narażenia wynikającego z zastosowania w procesie danego nanomateriału (ISO/TS 12901-2; HSE 2006; NIOSH 2009a; Paik i in. 2008). W przypadku

bardzo dużego zagrożenia, jak w sytuacji stosowania nanorurek węglowych (CNT), zalecana jest kontrola narażenia u źródła przez przeprowadzenie wszystkich czynności z CNT w odpowiednim dygestorium wyposażonym w filtry HEPA przeznaczone do oczyszczania powietrza odprowadzanego z dygestorium. W kontroli bazującej na narażeniu – *state of the art* (SoA) – wykorzystuje się wiedzę wynikającą z analizy wyników badań skuteczności różnych środków kontroli dla różnych rzeczywistych scenariuszy (OECD 2009). Jednakże obecnie wiedza ta jest ograniczona z uwagi na ograniczoną liczbę publikacji z tego zakresu. Niezależnie od wyboru metody kontroli, zawsze kiedy to tylko jest możliwe, należy wykonać badanie narażenia lub pomiary emisji NOAA.

W celu stwierdzenia, czy zastosowana kontrola jest skuteczna, można porównać zmierzone wartości stężeń z:

- ustanowionymi w kraju wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS)
- proponowanymi w kraju lub za granicą wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń dla danych typów NOAA
- innymi, określonymi przez siebie wartościami dopuszczalnymi, biorąc pod uwagę wszelkie różnice w toksyczności NOAA w porównaniu do cząstek tego samego materiału o większych wymiarach (NIOSH 2011).

Należy zapewnić, aby wszystkie środki kontroli były odpowiednie i zawsze stosowane. Konieczne jest również ściśle określenie zakresu odpowiedzialności poszczególnych osób w tym zakresie.

Wszyscy, którzy stosują lub nadzorują środki kontroli, powinni być przeszkoleni oraz uzyskiwać na bieżąco potrzebne im informacje i instrukcje obsługi, aby zapewnić prawidłowe działanie tych środków. Konieczne jest angażowanie pracowników w ocenę ryzyka zawodowego. Pracownicy powinni mieć co najmniej informacje na temat:

- nazw substancji, na które są narażeni, i ryzyka dla zdrowia wynikającego z narażenia na te substancje
- wartości NDS tych substancji
- kart charakterystyk tych substancji
- istotnych danych wynikających z oceny ryzyka
- środków ochrony, które należy stosować, aby chronić siebie i swoich współpracowników
- wyników wszelkich pomiarów narażenia, zwłaszcza jeśli są przekraczane wartości NDS
- wyników nadzoru zdrowotnego.

### **Metody pomiarowe do określania parametrów NOAA**

Wyniki pomiarów parametrów NOAA mogą być stosowane w różnych działaniach, w tym do:

- identyfikacji źródeł emisji NOAA
- oceny skuteczności zastosowanych środków kontroli
- zapewnienia zgodności z wartościami NDS
- zidentyfikowania awarii lub stwierdzenia nieprawidłowego działania środków kontroli, co może doprowadzić do poważnych negatywnych skutków zdrowotnych (ISO/TS 12901-1).

Każde z wymienionych działań wymaga zastosowania innego typu przyrządów



pomiarowych. Informacje na temat różnych przyrządów pomiarowych do określania stężeń liczbowych, masowych i powierzchniowych NOAA, są zawarte w raporcie technicznym ISO/TR 27628:2007 *Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols – Inhalation exposure characterization and assessment*.

Aktualnie brak jest znormalizowanych metod do określania stężeń masowych NOAA metodą grawimetryczną. Zaleca się, w zależności od warunków badań, stosowanie sposobów postępowania przedstawionych w normie EN 14907:2006 *Ambient air quality – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>2,5</sub> mass fraction of suspended particulate matter*.

Nie ma również jednej metody pobierania próbek, która byłaby zalecana do stosowania podczas charakteryzowania narażenia na wszystkie rodzaje NOAA obecne w powietrzu. Do oceny narażenia na NOAA na stanowisku pracy są więc zwykle stosowane różne metody pobierania próbek (Brouwer i in. 2004). W publikacjach (OECD 2009; Brouwer i in. 2009; Methner i in. 2010) są przedstawione strategie pomiaru emisji NOAA w miejscach pracy. Zwykle jest to proces, którego podstawą jest wielopoziomowe podejście do oceny narażenia na NOAA. Na początku stężenie liczbowe NOAA jest określone z zastosowaniem łatwego w użyciu przyrządu pomiarowego, np. kondensacyjnego licznika cząstek (CPC). Już te wyniki badań mogą stanowić podstawę oceny używanych systemów kontroli i lepszego wykorzystania i nadzorowania stosowanych zabezpieczeń technicznych. Natomiast jeżeli w wyniku analizy pomiarów z użyciem CPC zostanie stwierdzona możliwość

uwalniania się NOAA, to pomiary powinny być poszerzone o badania rozkładu wymiarowego cząstek z użyciem mikroskopu elektronowego (TEM) i składu chemicznego z zastosowaniem detektora (EDX) lub badania z użyciem mikroskopu elektronowego (SEM) i analizą chemiczną pobranych próbek. Celem tych badań jest potwierdzenie, że materiał pobrany w próbkach pochodzi ze źródła emisji NOAA. Alternatywnym podejściem do poszerzenia badań, szczególnie w przypadku braku dostępu do mikroskopu elektronowego, jest wykonanie badań: rozkładu wymiarowego, stężenia liczbowego, masowego i powierzchniowego, z zastosowaniem przyrządów pomiarowych omówionych w raporcie technicznym ISO/TR 27628. Należy jednak podkreślić, że na podstawie analizy wyników badań przeprowadzonych z zastosowaniem tych przyrządów uzyskuje się informacje dotyczące emisji NOAA. Do oceny narażenia na NOAA powinno się korzystać z wyników badań próbek pobranych z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej. Wyniki następnie byłyby analizowane z zastosowaniem metod: zliczania, grawimetrycznej i z użyciem mikroskopu elektronowego z detektorem EDX.

### Nadzór zdrowotny

Obecnie brak jest wyników badań przeprowadzonych na ludziach, potwierdzających związek między narażeniem na NOAA a negatywnymi skutkami dla ich zdrowia, ale na podstawie badań innych cząstek (np. azbestu czy krystalicznej krzemionki) wiadomo, że skutki takie mogą wystąpić po długim czasie od narażenia. Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że w przypadku narażenia na NOAA negatywne skutki występują

wcześniej niż w przypadku narażenia na cząstki o większych wymiarach i o takim samym składzie chemicznym jak NOAA. Zalecane jest więc prowadzenie nadzoru zdrowotnego dla osób potencjalnie narażonych na NOAA podczas procesów z nanomateriałami (NIOSH 2009b).

### **Wyciek lub przypadkowe uwolnienie się nanomateriału**

Z uwagi na możliwość przypadkowego wycieku lub uwolnienia się NOAA, powinny być opracowane procedury określające zasady postępowania w celu uniknięcia takich zdarzeń lub zapewnienia gotowości reagowania w sytuacji, gdy one wystąpią (ISO/TR 27628). W procedurach tych powinny zostać określone działania adekwatne do poziomu zagrożenia i ilości rozlanego lub uwolnionego nanomateriału. Po wystąpieniu wycieku lub w przypadku uwolnienia się nanomateriału, pracownicy, których obecność nie jest wymagana podczas usuwania skutków tych zdarzeń, powinni być ewakuowani z zagrożonego obszaru. Obszar ten powinien być oznaczony i powinny być wyznaczone osoby upoważnione do przebywania w tym obszarze. Wszystkie prace po wycieku lub uwolnieniu się nanomateriału powinny być prowadzone w taki sposób, aby narażenie pracowników na NOAA ograniczyć do minimum. Pracownicy uczestniczący w tych pracach powinni być przeszkoleni w zakresie bezpieczeństwa podczas ich prowadzenia i stosować odpowiednie środki ochrony indywidualnej. Należy również podjąć wszelkie działania zmierzające do zapobiegania rozprzestrzenianiu się NOAA poza obszar wycieku lub uwolnienia się nanomateriału. Jeżeli występuje taka konieczność, prace po wycieku lub

uwolnieniu się nanomateriałów powinny być prowadzone wspólnie z zewnętrznymi służbami ratunkowymi.

### **Przechowywanie i utylizacja nanomateriałów**

Powinien być opracowany plan przechowywania i utylizacji nanomateriałów, w zależności od ich ilości i stopnia zagrożenia dla ludzi i środowiska naturalnego. Zarządzanie gospodarką odpadami, zgodnie z przewodnikami (Department... 2007; EA 2005), powinno dotyczyć: „czystych” NOAA, przedmiotów zanieczyszczonych nanomateriałami (np. pojemników do ich przechowywania, jednorazowych środków ochrony indywidualnej), ciekłych zawiesin zawierających NOAA oraz produktów zawierających nanomateriały, które są kruche lub nanomateriał jest w nich słabo związany. Każdy inny materiał, który miał styczność z NOAA, a który nie został poddany procedurze dekontaminacji, powinien być również traktowany jak odpady z NOAA. Odpady nanomateriałów powinny być przechowywane w plastikowych workach (odpady laboratoryjne) lub szczelnych pojemnikach (odpady przemysłowe), opatrzonych etykietkami, zawierającymi podstawowe informacje na temat przechowywanych odpadów. Odpady nanomateriałów nie powinny być składowane z innymi, nieszkodliwymi odpadami. Utylizacja odpadów nanomateriałów powinna być prowadzona zgodnie z przepisami krajowymi

### **Zapobieganie pożarom i wybuchom**

Niektóre rodzaje NOAA zawieszane w powietrzu mogą stwarzać potencjalne zagrożenie wybuchem. Środki ochrony przed wybuchem cząstek o większych wymiarach, występujących w niebezpiecznych

stężeniach w powietrzu, są omówione w publikacji (HSE 2003). Zasady te mają również zastosowanie dla NOAA.

Z uwagi na zagrożenie pożarem należy zwrócić szczególną uwagę na zabezpieczenie urządzeń elektrycznych przed dostaniem się do nich bardzo drobnych cząstek NOAA. Należy również podjąć wszelkie działania, aby uniknąć ryzyka samozapłonu nanomateriału (Methner i in. 2010). W przypadku zaistnienia pożaru, należy wybrać taki środek gaśniczy, który nie będzie wchodził w reakcję z nanomateriałem, aby zapobiec np. emisji łatwopalnych substancji, powstających w wyniku reakcji.

### **Metoda *control banding* do kontroli ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na NOAA**

W specyfikacji technicznej ISO/TS 12901-2 jest przedstawiona metoda – *control banding* (CB) – kontroli ryzyka zawodowego związanego z inhalacyjnym narażeniem na NOAA. Metoda CB może być stosowana do kontroli ryzyka podczas wytwarzania i stosowania NOAA w normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunkach, włączając konserwację i sprzątanie, ale wyłączając przypadkowe sytuacje. Na metodę CB, ogólnie, składają się następujące działania:

- zbieranie informacji
- przypisanie NOAA do kategorii zagrożeń (*hazard banding*, HB)
- opis cech potencjalnego poziomu narażenia (*exposure banding*, EB)
- określenie zalecanych praktyk dla środowiska pracy i procesów (metoda CB)
- ocenę strategii kontroli lub ocenę ryzyka (*risk banding*, RB).

Przy ocenie spowodowanego przez NOAA zagrożenia dla zdrowia człowieka powinny być brane pod uwagę następujące dane i parametry (ISO/TS 12901-2):

- informacje dotyczące NOAA i ich identyfikacji: nazwa NOAA, numer CAS, wzór strukturalny/struktura cząsteczki, skład badanego NOAA, podstawowa morfologia, opis chemii powierzchni, metoda produkcji
- właściwości fizykochemiczne oraz charakterystyka NOAA: aglomeracja/agregacja, rozpuszczalność (np. w wodzie, w płynach biologicznych), faza krystaliczna, pylistość, wielkość kryształów, reprezentatywne zdjęcie z mikroskopu elektronowego (TEM), rozkład wymiarowy cząstek, powierzchnia właściwa, chemia powierzchni (jeśli właściwe), aktywność katalityczna lub fotokatalityczna, gęstość, porowatość, współczynnik podziału oktanol-woda (jeśli wymagane), potencjał redox, potencjał powstawania rodników, inne wymagane informacje (jeśli dostępne)
- dane toksykologiczne NOAA: farmakokinetyka (wchłanianie, dystrybucja, metabolizm, wydalanie), toksyczność ostra, toksyczność po podaniu wielokrotnym (jeśli dostępne), toksyczność przewlekła, toksyczność dla układu rozrodczego, toksyczność rozwojowa, toksyczność genetyczna, doświadczenie z narażeniem człowieka, dane epidemiologiczne, inne istotne dane z badań.

**Tabela 1.**  
Przypisywanie NOAA do kategorii zagrożeń, prezentowane przez ILO (ILO 2009), bazujące na klasyfikacji zagrożeń GHS (globally harmonized system)

Kategorie zagrożenia	Pyl – wartość NDS jako średnia ważona w odniesieniu do 8 h pracy (mg/m <sup>3</sup> )	Toksyczność ostra	LD <sub>50</sub> – droga oddechowa (mg/kg)	LD <sub>50</sub> – na skórę (mg/kg)	LC <sub>50</sub> – wdychanie/ 4 h (mg/dm <sup>3</sup> ) aerozole/ cząstki	Nasilenie ostrych objawów (zagrożających życiu)	Negatywne skutki w wyniku wchłaniania przez drogi oddechowe (mg/kg), (pojedyncze narażenie)	Negatywne skutki w wyniku wchłaniania przez drogi oddechowe (mg/kg), (pojedyncze narażenie)	Uczulenie
Kategoria A – bardzo małe ryzyko dla zdrowia	1 ÷ 10	niska	> 2 000	> 2 000	> 5		–	–	negatywny
Kategoria B – małe ryzyko dla zdrowia	0,1 ÷ 1	Acute tox 4	300 ÷ 2 000	1 000 ÷ 2 000	1 ÷ 5	STOT SE 2-3; Asp. Tox 1	negatywne skutki widoczne ≤ 2 000	negatywne skutki widoczne ≤ 2 000	niewielka skorna reakcja alergiczna
Kategoria C – umiarkowane ryzyko dla zdrowia	0,01 ÷ 0,1	Acute tox 3	50 ÷ 300	200 ÷ 1 000	0,5 ÷ 1	STOT SE 1	negatywne skutki widoczne ≤ 300	negatywne skutki widoczne ≤ 300	umiarkowana/ silna skorna reakcja alergiczna (Skiti sens.1)
Kategoria D – duże ryzyko dla zdrowia	< 0,01	Acute tox 1 ÷ 2	< 50	< 200	< 0,5	–	–	–	–
Kategoria E – bardzo duże ryzyko dla zdrowia					–	–	–	–	umiarkowana/ silna reakcja alergiczna układu oddechowego Resp. Sens. 1

Kategorie zagrożenia	Mutagenność/ genotoksyczność	Drażniący/ żrący	Rakotwórczy	Toksyczność rozwojowa/ dla układu rozmnożczego	Prawdopo- dobieństwo skutków przewlekłych	Negatywne skutki w wyniku wchłaniania przez drogi oddechowe (mg/ kg/dzień), (90 dni)	Negatywne skutki w wyniku wchłaniania przez skórę (mg/kg/dzień), (90 dni)	Doświadczenie higienistów przemysłowych dotyczące negatywnych skutków zdrowotnych
Kategoria A – bardzo małe ryzyko dla zdrowia	negatywny	Eye Irrit. 2; Skm Irrit. 2; EUH 066	negatywny	negatywny	mało prawdo- podobne			brak dowodów negatywnych skutków
Kategoria B – małe ryzyko dla zdrowia	negatywny	–	negatywny	negatywny	mało prawdo- podobne			mało dowodów negatywnych skutków
Kategoria C – umiarkowane ryzyko dla zdrowia	negatywny	STOT SE 3; Eye. Dam. 1; Skm Cor. 1A – 1B	potwier- dzone dla zwierząt Canc. 2	negatywny	możliwe STOT RE 2	negatywne skutki widoczne ≤ 100	negatywne skutki widoczne ≤ 200	są dowody nega- tywnych skutków
Kategoria D – duże ryzyko dla zdrowia	negatywny	–	–	Repr. 1A, 1B, 2	prawdopo- dobne STOT RE 2	negatywne skutki widoczne ≤ 10	negatywne skutki widoczne ≤ 20	są dowody poważ- nych negatywnych skutków
Kategoria E – bardzo duże ryzyko dla zdrowia	mutagenny (in vivo i in vitro) Muta 2; Muta 1A – 1B	–	potwier- dzone dla zwierząt lub ludzi Canc. 1A – 1B					są dowody bardzo poważnych nega- tywnych skutków

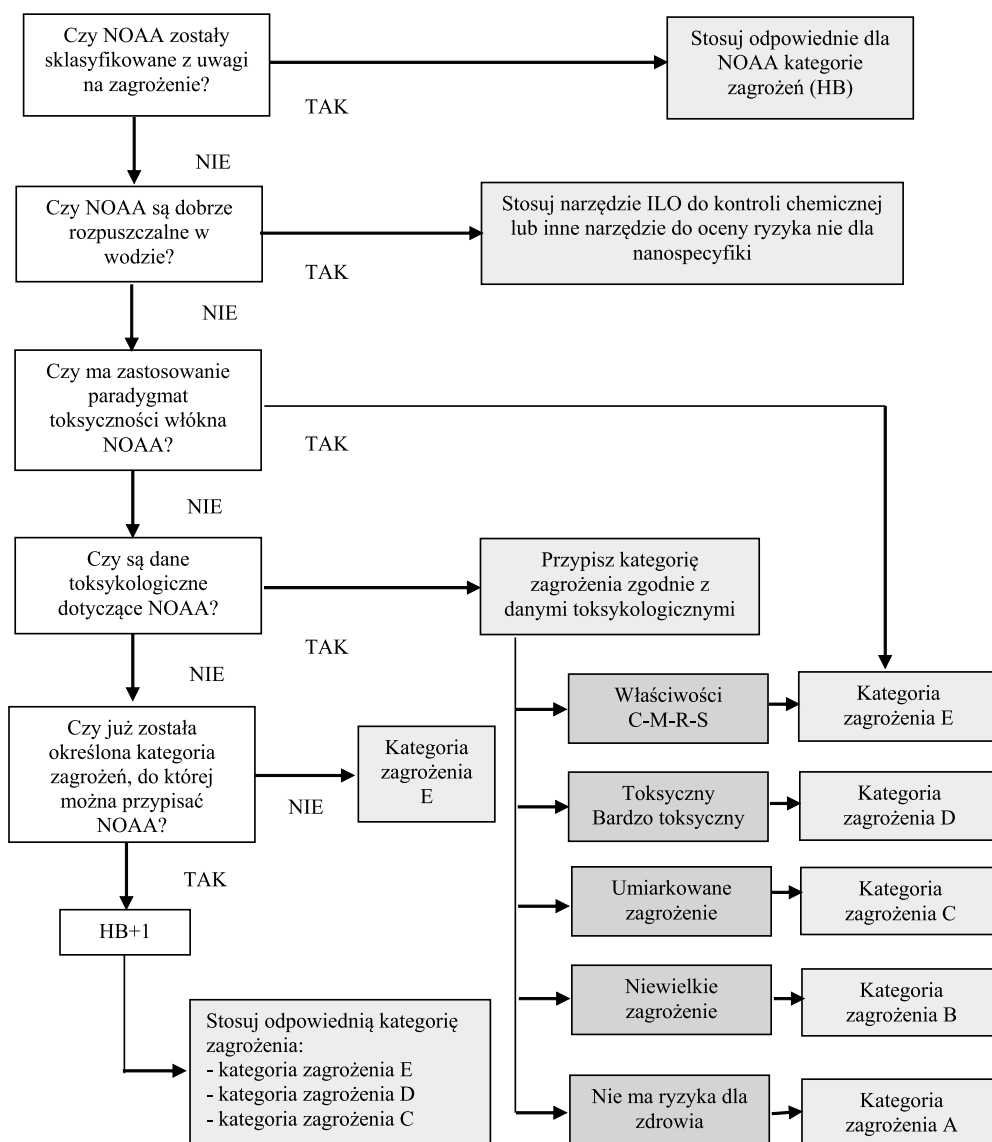
Chociaż informacje dotyczące niektórych, a może większości, z wymienionych danych i parametrów mogą nie być dostępne, są one istotne w odniesieniu do kontroli procesu i nadzoru zdrowotnego pracowników. Informacje na temat parametrów NOAA powinny być dokumentowane i uzupełnianie w miarę pozyskiwania kolejnych danych.

W sytuacji gdy jest niewiele lub brak jest informacji na temat zagrożenia lub narażenia na NOAA, należy przyjąć zasadę „najgorszego przypadku”. Zawsze jednak, kiedy to jest tylko możliwe, należy przyjmować za podstawę wyniki badań wykonanych w warunkach rzeczywistych, dokumentując informacje na temat warunków pracy i stosowanych środków kontroli. Zawsze należy również udokumentować, które nanomateriały były stosowane w procesie. Szczególnie dotyczy to tych nanomateriałów, dla których nie są ustanowione wartości NDS.

Przypisanie NOAA do kategorii zagrożeń (HB) powinno być poprzedzone kompleksową oceną wszystkich dostępnych danych na temat nanomateriału, uwzględniającą m.in.: jego toksyczność, czynniki wpływające na możliwość depozycji cząstek w układzie oddechowym człowieka i wywoływania negatywnych skutków zdrowotnych. Wybór kategorii może być uzależniony od takich fizycznych i chemicznych właściwości nanomateriałów, jak: powierzchnia, kształt i wielkość

cząstek, skład chemiczny. Przypisywanie NOAA do kategorii zagrożeń, prezentowane przez Międzynarodową Organizację Pracy (ILO, *International Labour Organization*), (ILO 2009), mające za podstawę klasyfikację zagrożeń GHS (*globally harmonized system*) jest przedstawione w tabeli 1., natomiast „drzewo decyzyjne” dotyczące kategoryzacji zagrożeń (ISO/TS 12901-2) na rysunku 3. Zagrożenia, które mogą wynikać z narażenia inhalacyjnego, są przypisywane do 5 kategorii od A do E. W przypadku „drzewa decyzyjnego” podstawą przypisywania do poszczególnych kategorii zagrożeń są odpowiedzi na 5 następujących pytań:

1. Czy NOAA zostały sklasyfikowane i oznakowane zgodnie z prawem krajowym lub GHS?
2. Czy rozpuszczalność NOAA w wodzie jest większa niż  $0,1 \text{ g/dm}^3$ ?
3. Czy NOAA występują w postaci takiej struktury jak włókna? Czy ma zastosowanie paradygmat toksyczności włókna NOAA?
4. Czy istnieją podstawy do określenia stopnia zagrożenia dla NOAA?
5. Czy już została określona kategoria zagrożeń, do której można przypisać NOAA?

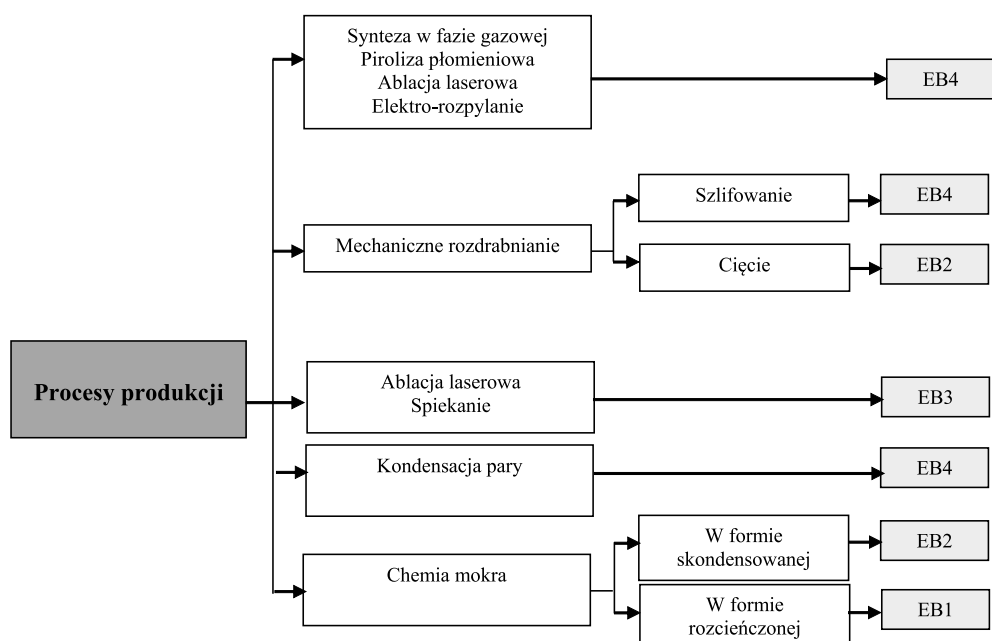


Rys. 3. „Drzewo decyzyjne” dotyczące kategoryzacji zagrożeń (ISO/TS 12901-2)

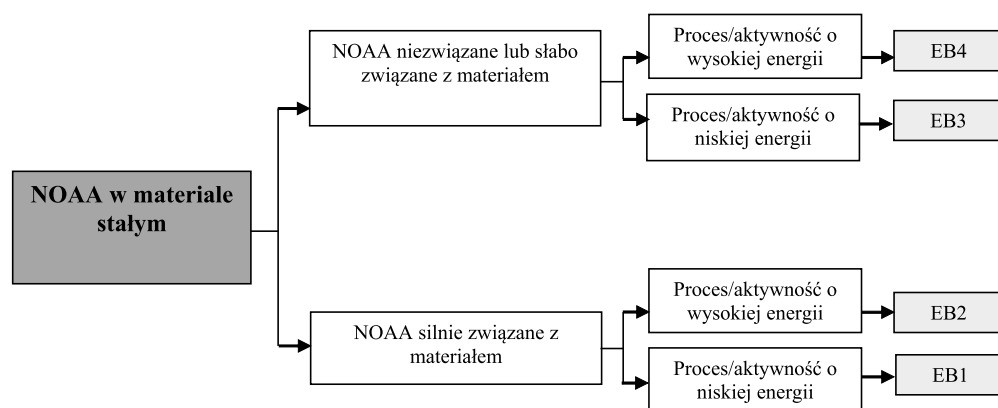
Objaśnienia: C – rakotwórczy, M – mutagenny, R – działający szkodliwie na rozrodczość, S – uczulający.

Kolejnym działaniem jest określenie przewidywanych poziomów narażenia pracowników. Są one określane na podstawie oceny możliwości potencjalnych emisji NOAA, które są stosowane w postaci proszków, są zawieszane w cieczy lub występują w materiałach. Na rysunku 4. przedstawiono poziomy narażenia (EB)

podczas procesów produkcji, natomiast na rysunkach 5., 6. i 7. odpowiednio dla NOAA występujących w materiałach stałych, zawieszonych w cieczy i występujących w postaci proszków (ISO/TS 12901-2).

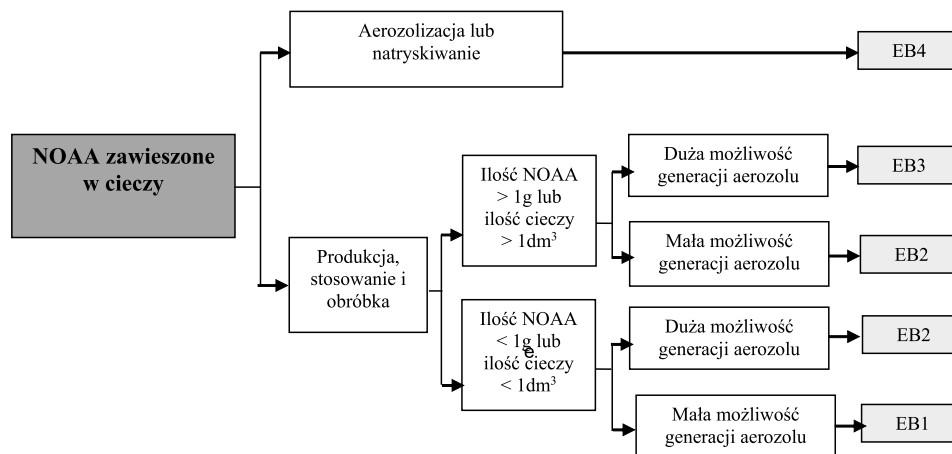


Rys. 4. Przewidywane poziomy narażenia (EB) w procesach produkcyjnych (ISO/TS 12901-2)

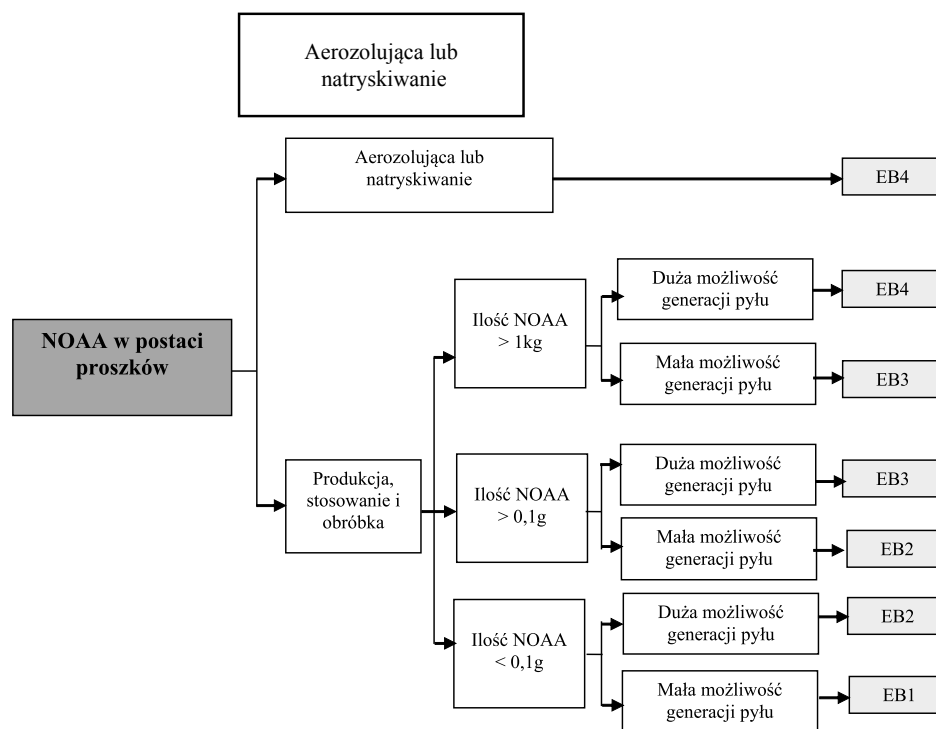


Rys. 5. Przewidywane poziomy narażenia (EB) na NOAA występujące w materiale stałym (ISO/TS 12901-2)





Rys. 6. Przewidywane poziomy narażenia (EB) na NOAA zawieszony w cieczy (ISO/TS 12901-2)



Rys. 7. Przewidywane poziomy narażenia (EB) na NOAA występujące w postaci proszków (ISO/TS 12901-2)

Określenie zalecanych kontroli dla środowiska pracy i procesów (CB) oraz ocena strategii kontroli lub ocena ryzyka (RB) mogą być prowadzone jako:

- działanie proaktywne, w wyniku analizy podstawowych parametrów środowiska pracy i procesów z nanomateriałami w celu zastosowania właściwych środków kontroli; działanie to nie umożliwia określenia aktualnego poziomu ryzyka, jeśli podczas analizy dane dotyczące środków kontroli nie były uwzględniane
- ocena działania proaktywnego oraz przeprowadzenie badań w celu określenia skuteczności wprowadzonych środków kontroli, a następnie określenie poziomu ryzyka.

kontroli (CB) do ochrony przed narażeniem na NOAA:

- CB 1 – naturalna lub mechaniczna wentylacja ogólna
- CB 2 – wentylacja miejscowa (okapy)
- CB 3 – obudowy częściowe (dygestoria, reaktory z możliwością otwierania)
- CB 4 – obudowy całkowite (systemy zamknięte)
- CB 5 – obudowy całkowite, nadzorowane przez specjalistów.

Zalecane środki kontroli do ochrony przed narażeniem na NOAA (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB) przedstawiono w tabeli 2., natomiast zalecenia do oceny ryzyka zawodowego (RB) w tabeli 3. (ISO/TS 12901-2).

W specyfikacji technicznej ISO/TS 12901-2 zaproponowano pięć kategorii

**Tabela. 2.**

Środki kontroli (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB), (ISO/TS 12901-2)

Kategorie zagrożenia (HB)	Poziomy narażenia (EB)			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
A	CB 1	CB 1	CB 1	CB 2
B	CB 1	CB 1	CB 2	CB 3
C	CB 2	CB 3	CB 3	CB 4
D	CB 3	CB 4	CB 4	CB 5
E	CB 4	CB 5	CB 5	CB 5

**Tabela. 3.**

Ocena ryzyka w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB), (ISO/TS 12901-2)

Kategorie zagrożenia (HB)	Poziomy narażenia (EB)			
	1	2	3	4
A	małe	małe	małe	średnie
B	małe	małe	średnie	duże
C	małe	średnie	średnie	duże
D	średnie	średnie	duże	duże
E	średnie	duże	duże	duże

## PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników analizy piśmiennictwa – głównie zaleceń w zakresie zarządzania ryzykiem związanym z nanomateriałami (ISO/TS 12901-1; ISO/TS 12901-2) – wykazano, że z uwagi na ograniczoną wiedzę w tym zakresie, niezbędne jest prowadzenie działań przede wszystkim w kierunku poszerzenia wiedzy na temat danych dotyczących kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB). W przypadku określania poziomów narażenia, działania powinny być ukierunkowane na zagadnienia związane z możliwością oceny narażenia na NOAA w środowisku pracy w wyniku analizy danych uzyskanych w rzeczywistych warunkach wytwarzania lub stosowania nanomateriałów. W CIOP-PIB została opracowana metoda badania parametrów NOAA

z zastosowaniem trzech technik badawczych (z użyciem przyrządów, które można wykorzystać w dozymetrii indywidualnej):

- metody grawimetrycznej, do określania stężenia masowego NOAA
- metody zliczania w czasie rzeczywistym, do określania stężenia liczbowego i średniej średnicy cząstek o nanowymiarach
- metody mikroskopowej z detektorem EDX, do określenia kształtu i składu chemicznego cząstek o nanowymiarach występujących w środowisku pracy.

Metodyka jest aktualnie weryfikowana podczas badań wykonywanych w warunkach rzeczywistego narażenia na NOAA w środowisku pracy.

## PIŚMIENNICTWO

Balazy A., Toivola M., Reponen T., Podgórski A., Zimmer A., Grinshpun S.A. (2006) Manikin-based performance evaluation of N95 filtering-facepiece respirators challenged with nanoparticles. *Ann. Occup. Hyg.* 50(3), 259–269.

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

Brouwer D.H., Gijsbers J.H., Lurvink M.W. (2004) Personal exposure to ultrafine particles in the workplace; Exploring sampling techniques and strategies. *Ann. Occup. Hyg.* 48(5), 439–453.

Department of Energy Nanoscale Science Research Centres (2007) Nanoscale science research center. Approach to nanomaterial ES&H. Revision 2 – June.

EN 14907:2006 Ambient air quality – Standard gravimetric measurement method for the determination

of the PM<sub>2,5</sub> mass fraction of suspended particulate matter.

EA, Environment Agency (2005) What is a hazardous waste? A guide to the hazardous waste regulations and the list of waste regulations in England and Wales (HWR01). Bristol.

Golanski L., Guiot A., Rouillon F., Pocachard J., Tardif F. (2009) Experimental evaluation of personal protection devices against graphite nanoaerosols. Fibrous filter media, masks, protective clothing, and gloves. *Human & Experimental Toxicology* 28, 353–359.

HSE, Health and Safety Executive (2003) HSG 103: Safe handling of combustible dusts: Precautions against explosions.

HSE, Health and Safety Executive (2006) Risk management of carbon nanotubes.

ICS 13.340. Protective Equipment.

ILO, International Labour Organization (2009).

- Safe work. Chemical control banding. [on-line: [http://www.ilo.org/legacy/english/protection/safe-work/ctrl\\_banding/index.htm](http://www.ilo.org/legacy/english/protection/safe-work/ctrl_banding/index.htm)]
- ISO/TR 13121:2011 Nanotechnologies – Nanomaterial risk evaluation.
- ISO/TR 27628:2007 Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols – Inhalation exposure characterization and assessment.
- ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1. Principles and approaches.
- ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2. Use of the control banding approach.
- Maynard A.D., Aitken R.J.* (2007) Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements. *Nanotoxicology* 1(1), 26–41.
- Methner M., Hodson L., Geraci C.* (2010) Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – Part A. *J. Occup. Environ. Hyg.* 7, 127–132. doi 10.1080/15459620903476355.
- NANOSAFE dissemination report. Are conventional protective devices such as fibrous filter media, respirator cartridges, protective clothing and gloves also efficient for nanoaerosols? [on-line: [www.nanosafe.org/scripts/home/publigen/content/templates/show.asp?P=63&L=EN&ITEMID=13](http://www.nanosafe.org/scripts/home/publigen/content/templates/show.asp?P=63&L=EN&ITEMID=13)]
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2009a) Approaches to safe nanotechnology, managing health and safety concerns with engineered nanoparticles.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2009b) Current intelligence bulletin 60: interim guidance for medical screening and hazard surveillance for workers potentially exposed to engineered nanoparticles. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, Publication nr 2009–116.
- NIOSH (2011) Current intelligence bulletin 63. Occupational exposure to titanium dioxide. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, Publication nr 2011–160.
- OECD (2009) Emission assessment for identification of sources and release of airborne manufactured nanomaterials in the workplace. Compilation of existing guidance. Series on the safety of manufactured nanomaterials nr 11. ENV/JM/MONO, 16.
- Packham C.* (2006) Gloves as chemical protection – Can they really work? *Annals of Occupational Hygiene* 50(6), 545–548.
- Paik S.Y., Zalk D.M., Swuste P.* (2008) Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposure. *Ann. Occ. Hyg.* 52(6), 419–428.
- PD 6699-2:2007 Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials. BSI.
- Rengasamy S., King W.P., Eimer B.C., Shaffer R.E.* (2008) Filtration performance of NIOSH-approved N95 and P100 filtering facepiece respirators against 4 to 30 nanometer-sized nanoparticles. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 5(9), 556–564.
- Shaffer R., Rengasamy S.* (2009) Respiratory protection against airborne nanoparticles: A Review. *J. Nanopart. Res.* 11, 1661–1672.