

PRACE POGLĄDOWE

Anna Maria Świdwińska-Gajewska

NANOCZĄSTKI (CZĘŚĆ 1) — PRODUKT NOWOCZESNEJ TECHNOLOGII I NOWE ZAGROŻENIE W ŚRODOWISKU PRACY

NANOPARTICLES (PART 1) — THE PRODUCT OF MODERN TECHNOLOGY AND NEW HAZARDS IN THE WORK ENVIRONMENT

Zakład Informacji Naukowej, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź

STRESZCZENIE

Nanocząstki są strukturami, których co najmniej jeden wymiar nie przekracza 100 nm. Mogą one występować w postaci: nanoaerolu, roztworu koloidalnego bądź nanostruktur. Cząstki takie powstają naturalnie w procesach rozpadu, ale w głównej mierze pojawiają się na skutek działalności człowieka. Narażenie na nanoaerol występowało już od wielu lat, w wielu gałęziach przemysłu, szczególnie związanych z procesami spalania i obróbką termiczną, jednak dopiero rozwój nanotechnologii spowodował większe zainteresowanie nim specjalistów z dziedziny bezpieczeństwa i higieny pracy. Coraz realniejszym zagrożeniem staje się narażenie na nanocząstki projektowane, występujące w sektorze badań i rozwoju nanotechnologii, w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i kosmetycznym oraz w procesach z udziałem nanocząstek jako półproduktów. Większa powierzchnia w stosunku do masy, charakteryzująca nanostruktury, wpływa znacząco na ich toksyczność. W przypadku substancji w postaci nanocząstek lepszą miarą narażenia wydaje się być zatem wielkość powierzchni i liczba cząstek niż masa. Med. Pr. 2007;58(3):243–251

Słowa kluczowe: nanocząstki, nanotechnologia, narażenie środowiskowe, narażenie zawodowe

ABSTRACT

Nanoparticles are the structures with at least one dimension smaller than 100 nm. They occur as nanoaerosol, colloidal or nanocomposites. Particles come into existence in natural way by erosion, but most of them result from human action. Exposure to nanoaerosol has occurred for many years, in many branches of industry, particularly in combustion processes and thermal processing, but only the development of nanotechnology has evoked much concern among specialists in occupational safety and hygiene. Exposure to engineered nanoparticles present in the sector of research studies and advancement of nanotechnology, in chemical, pharmaceutical, and cosmetics industries as well as in processes involving nanoparticles in the form of semi-products, has become a real threat. An increased surface area per mass unit, characteristic of nanostructures, substantially influences their toxicity. Therefore, it seems that the surface area and the number particles but not mass are a more reasonable measure of exposure to substances occurring in the form of nanoparticles. Med Pr 2007;58(3):243–251

Key words: nanoparticles, nanotechnology, environmental exposure, occupational exposure

Adres autorki: ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: answid@imp.lodz.pl

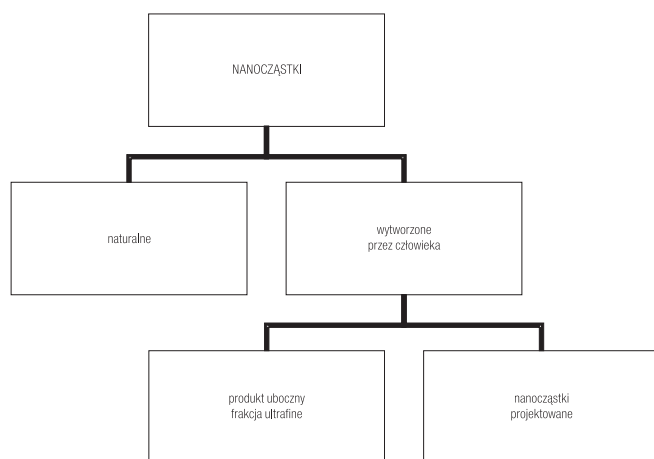
Nadesłano: 20.10.2006

Zatwierdzono: 20.04.2007

WSTĘP

Miniaturyzacja jako jeden z kierunków nowoczesnej technologii doprowadziła do powstania technik umożliwiających projektowanie, konstruowanie i badanie coraz mniejszych struktur — w skali nano. Techniki związane z tak małymi cząstkami zwane są powszechnie nanotechnologiami, a ich produkty — nanocząstkami. Pojęciem tym określa się cząstki o wielkości poniżej 100 nm, obejmujące zarówno formy kuliste, włókniste, jak i całe warstwy. Pod definicją nanocząstek kryją się bowiem wszystkie struktury, których co najmniej jeden wymiar nie przekracza 100 nm. Pod

względem strukturalnym nanocząstki mogą być zawieszone w fazie gazowej w postaci aerolu, w fazie ciekłej, w formie roztworu koloidalnego lub osadzone w strukturze ciała stałego. Pojęcie nanocząstek nie odnosi się jedynie do produktów nanotechnologii, choć to dzięki nowoczesnym technikom możliwe jest badanie tak małych struktur. Nanocząstki bowiem obecne były w środowisku już od lat. Ze względu na źródło powstawania można je podzielić na naturalnie występujące w środowisku oraz takie, które pojawiły się na skutek działalności człowieka (ryc. 1.). Wśród tych



Ryc. 1. Podział nanocząstek ze względu na sposób powstawania.

Fig. 1. Division of nanoparticles by the way of their generation.

ostatnich z kolei można wyróżnić nanocząstki będące produktem ubocznym, często współistniejące z większymi cząstkami, wydzielone jako frakcja ultrafine oraz nanocząstki projektowane.

HALOIZYT — NAJSTARSZE, NATURALNE NANORURKI

Nanocząstki powstają naturalnie na skutek erozji, rozkładu materiałów geologicznych lub organicznych (szczątków roślinnych). Nanostruktury haloizytu, będące produktem wietrzenia glinokrzemianów, występują już od blisko miliona lat. Haloizyt, minerał zbudowany z glinu, krzemu, wodoru i tlenu tworzy nanorurki, podobne do nanorurek węglowych, o średnicy przekroju poniżej 100 nm i długości 0,5–1,2 μm . Rozważa się możliwość zastosowania naturalnych nanorurek we współczesnej technologii. Są one obiektem szczególnego zainteresowania ze względu na takie cechy, jak biodegradowalność czy biokompatybilność (1).

NANOCZĄSTKI — PRODUKT DZIAŁALNOŚCI CZŁOWIEKA

Większość nanocząstek obecnych w środowisku pojawia się na skutek działalności człowieka. Powstają one często w sposób niezamierzony, w różnorodnych procesach, między innymi jako produkty spalania zaliczane do frakcji pyłów — ultrafine. W miarę rozwoju nanotechnologii coraz więcej powstaje nanocząstek projektowanych, o ściśle określonej wielkości, kształcie i właściwościach.

Nanocząstki mogą powstawać poprzez rozpad większych struktur, ale również w warunkach podciśnienia lub w procesach tworzenia plazmy (2). W wyniku procesów rozpadu substancji w fazie ciekłej może powstawać zawiesina nanocząstek, ale rozproszenie ich w fazie gazowej z płynnej emulsji lub pyłu jest ograniczone przez siły adhezji między poszczególnymi cząstkami. Na skutek działania mechanicznego tworzą się głównie cząstki o wielkości powyżej 1 μm , w mniejszym zaś stopniu prowadzi ono do powstania nanoaerozolu. Siły adhezji mogą zostać przerwane w specyficznych warunkach, na przykład podwyższonego ciśnienia i wówczas dochodzi do uwolnienia pyłu lub emulsji (3). Nanocząstki w powietrzu mogą również pojawić się po odparowaniu rozpuszczalnika z rozpylanych płynów zawierających nanocząstki, również gdy substancja rozpuszczona występuje w bardzo niskich stężeniach.

Nanocząstki pojawiają się również spontanicznie na skutek utleniania substancji w fazie gazowej w atmosferze, powstają zatem w procesach spalania, występują też w dymach wulkanicznych. Źródłem struktur tego typu są także dymy powstające w procesach zachodzących w podwyższonej temperaturze, takich jak spawanie (4), wytapianie, wytwarzanie polimerów, a nawet gotowanie (5).

Nanocząstki o ściśle określonych rozmiarach i właściwościach (składzie chemicznym, powierzchni, ładunku elektrycznym) syntetyzowane są zazwyczaj w kontrolowanych reakcjach chemicznych, w wyniku czego powstaje nietlony produkt, który przechodzi zarodkowanie jednorodne, a następnie kondensację i wzrost (6). Proces ten wykorzystuje się w syntezie nanopyłów w produkcji przemysłowej związanej z metalami, ich tlenkami, półprzewodnikami, polimerami oraz różnymi formami węgla. W ten sposób można otrzymać nanocząstki różnorodnych kształtów: kuliste lub w postaci igieł, rurek czy płytek.

Nanocząstki w powietrzu środowiska

Spalanie paliw pochodzenia mineralnego, a w szczególności oleju napędowego, jest głównym źródłem cząstek, w tym nanocząstek, w powietrzu środowiska (7). Pojawiają się one także na skutek spalania drewna czy utleniania (ryc. 2.). W efekcie większość ludzi jest powszechnie narażona na cząstki zawieszone w atmosferze. Ilość nanocząstek obecnych w powietrzu na terenach wiejskich i miejskich, w zależności od warunków, zmienia się w granicach 10^6 – 10^8 nanocząstek na litr. Na terenach wiejskich nanocząstki pochodzą z utleniania lotnych substancji pochodzenia natural-

nego lub na skutek działalności człowieka. Na terenach miejskich natomiast głównym źródłem nanocząstek w środowisku jest spalanie w silnikach Diesla lub silnikach benzynowych z niesprawnym lub zimnym katalizatorem (8,9). Procesy spalania przyczyniają się do uwalniania dużej ilości nanocząstek poprzez kondensację gazów. Początkowo są to cząstki o średnicy około 10 nm, które później ulegają agregacji, tworząc cząstki o wielkości do 100 nm, utrzymujące się w powietrzu przez kilka dni, a nawet tygodni. Powietrze w pomieszczeniu zamkniętym może zawierać 10 000–20 000 nanocząstek na 1 cm³, a wielkość ta może dochodzić nawet do 100 000 na ruchliwej ulicy w mieście. Na podstawie pomiarów w czasie rzeczywistym oszacowano stężenie aerozolu pochodzącego ze spalin mieszczące się w zakresie 10 000–1 000 000 cząstek na 1 cm³, z przewagą cząstek o średnicy poniżej 50 nm. Wysokie stężenie cząstek o małych rozmiarach związane jest z dużym natężeniem ruchu pojazdów o dużej szybkości na drogach, prawdopodobnie na skutek jednoczesnego ochładzania i rozpraszania gazów spalin. Wielkość emisji cząstek pochodzących ze spalania w silnikach benzynowych

wynosi 1,9–9,9×10¹⁴ cząstek na km i 2,2×10¹⁵–1,1×10¹⁶ cząstek na kg paliwa (10).

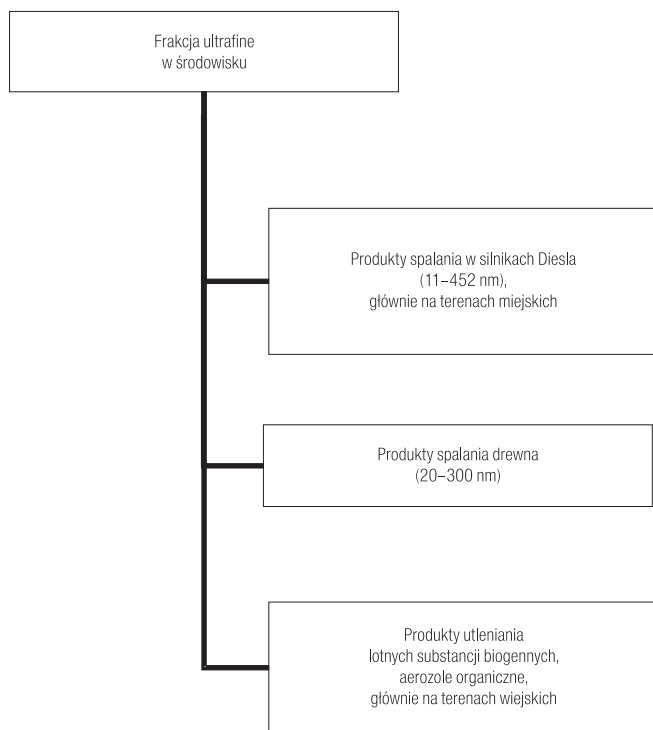
Na podstawie pomiarów emisji cząstek przy drodze o dużym natężeniu w Londynie wykazano, że rozkład wielkości mieści się w zakresie 11–452 nm, z czego nanocząstki (< 100 nm) stanowią 71–95%. Stężenie cząstek zależy w dużej mierze od natężenia ruchu — wykazano różnice w ich stężeniu w zależności od pory dnia, a także dnia tygodnia. Wyniki badań wskazują, że w warunkach dużego natężenia ruchu (popołudniowe godziny szczytu) przeważa obecność większych cząstek, podczas gdy cząstki o średnicy z zakresu 30–60 nm obserwuje się przy mniejszym natężeniu ruchu (w nocy i rano). Wiąże się to ze zjawiskiem aglomeracji w większe cząstki w ciągu dnia. Ponadto, zgodnie z przewidywaniami, przy dużym wietrze zwiększa się rozproszenie cząstek, jednak zjawisko to wyraźniej obserwuje się w przypadku większych cząstek (11).

Do wzrostu stężenia nanocząstek w powietrzu przyczyniają się również inne procesy spalania (12). W procesach spalania drewna uwalniają się głównie cząstki o średnicy z zakresu 20–300 nm, większe struktury mają niewielki udział. Zaobserwowano, że wielkość cząstek w spalinach pochodzących z urządzeń ręcznie obsługiwanych może być zróżnicowana w czasie cyklu spalania, podczas gdy w urządzeniach, w których drewno do spalania jest dostarczane nieustannie (bez przerw), średnica cząstek jest podobna. Ponadto całkowita liczba cząstek uwalniana w procesach spalania w palnikach automatycznych wydaje się niższa niż w przypadku palników ręcznych. Z obserwacji wynika, że około 95% wszystkich uwolnionych cząstek posiada średnicę niższą niż 400 nm (średnia wielkość cząstek wynosi 110 nm) (13).

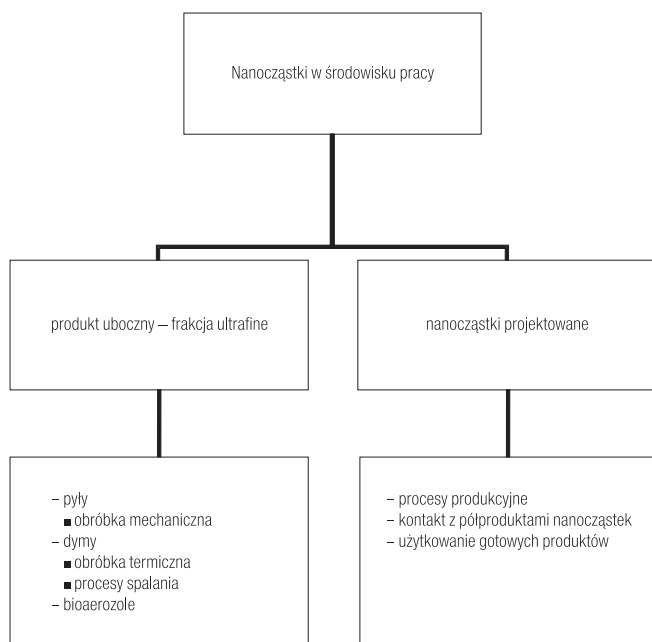
Narażenie na nanocząstki wyrażone w jednostkach masy wydaje się być niewielkie, znacząca jest jednak liczba cząstek. Na podstawie zebranych danych oszacowano, że w jednej godzinie człowiek wdycha z wdychanym powietrzem około miliona nanocząstek, z których przynajmniej połowa może dostać się do płuc (5).

Źródła nanocząstek w powietrzu środowiska pracy

Nanocząstki wdychane drogą oddechową mogą stanowić poważne ryzyko dla zdrowia pracowników (14). Narażenie na nanocząstki w środowisku pracy może występować: w sektorze badań i rozwoju nanotechnologii, w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i kosmetycznym, gałęziach przemysłu zajmujących się materiałami w postaci pyłów, przemyśle spawalniczym oraz innych procesach z udziałem nanocząstek



Ryc. 2. Podstawowe źródła cząstek, w tym nanocząstek, w środowisku (w nawiasach podano zakres średnicy cząstek).
Fig. 2. Major sources of particles, including nanoparticles, in the environment (the range of particle diameters given in parentheses).



Ryc. 3. Narażenie na nanocząstki w środowisku pracy.

Fig. 3. Exposure to nanoparticles in the work environment.

jako półproduktów (15). Aeroszol w środowisku pracy składa się najczęściej z cząstek o zróżnicowanej wielkości i może pochodzić z różnych źródeł, w zależności od procesów i czynności wykonywanych w trakcie pracy, jak przedstawiono na rycinie 3. Narażenie na cząstki o wielkości 1 nm–1 μ m, a więc również na nanocząstki, występuje przy ekspozycji na dymy pochodzące z obróbki termicznej, powstające w takich procesach, jak: spawanie, lutowanie czy wytwarzanie stopów metali, a także dymy będące efektem procesów spalania, głównie w silnikach Diesla (16). Źródłem nanocząstek mogą być również pyły wytwarzane na skutek obróbki mechanicznej, w ostrzeniu, frezowaniu lub skrawaniu, aczkolwiek aeroszol powstający na skutek przerwania lub pęknięcia materiału stałego lub ciekłego zawiera stosunkowo niewielką liczbę cząstek w skali *nano*. Szlifowanie czy ścieranie zazwyczaj prowadzi do uwolnienia cząstek o wielkości 1 μ m lub mniejszych, zwykle nieprzekraczających jednak dolnej granicy 100 nm (17). Narażenie na nanocząstki występuje również w rolnictwie, gdzie występują bioaerozole: pyłki roślinne, mąka piekarnicza, wirusy, endotoksyny, których wielkość może osiągać nawet 0,1 nm.

Nanocząstki projektowane

W dobie rozwijającej się nanotechnologii coraz bardziej realnym zagrożeniem staje się narażenie na nanocząstki projektowane (18–20). Ekspozycja na tego typu struktury może wystąpić podczas ich syntezy, ale również przy

przetwarzaniu, a nawet użytkowaniu nanoproductów. Procesy z zastosowaniem lasera i warunków podciśnienia (próżni) zwykle przeprowadzane są w zamkniętych komorach, w związku z tym uwolnienie cząstek może nastąpić tylko w przypadku rozszczelnienia reaktora, w sytuacjach awaryjnych, a zwłaszcza w procesach z udziałem sił mechanicznych o dużej energii (17). Eksperti HSE (Health and Safety Executive) dokonali pewnej analizy narażenia na nanocząstki występujące w procesach ich syntezy, której wyniki przedstawiono w tabeli 1. (21).

W przypadku rozszczelnienia naczyń, w których tworzony jest aeroszol, zwłaszcza w przypadku podwyższonego ciśnienia, może występować narażenie inhalacyjne, początkowo na nanocząstki, a później na większe cząstki tworzące się wskutek aglomeracji. Narażenie może także występować podczas procesów odzyskiwania i regeneracji produktów. Tworzone nanocząstki są bowiem zbierane na specjalne filtry, skąd dalej przenoszone są do odpowiednich naczyń. W przypadku mało wydajnych systemów filtracyjnych nanocząstki mogą uwalniać się do środowiska pracy, szczególnie w przypadku występowania wtórnego obiegu powietrza (21). W badaniach Maynarda i wsp. dotyczących narażenia na nanorurki węglowe mierzono stężenie nanocząstek obecnych w powietrzu oraz na skórze (rękawicach) na czterech stanowiskach pracy (22). Zmierzone stężenie w powietrzu mieściło się w granicach 0,7–53 μ g/m³, a osad na rękawicach — 0,2–6 mg na rękę.

Narażenie inhalacyjne na nanocząstki, zawieszone w fazie ciekłej, jest mało prawdopodobne, choć ekspozycja może występować w przypadku nieszczelności komory, w której pozyskiwane są nanocząstki na drodze parowania natryskiwanego lub przypadkowo uwolnionego ciekłego produktu. Także w tym przypadku bardziej prawdopodobne jest jednak uwolnienie aglomeratów większych niż pojedyncze nanocząstki. Narażenie dermalne, a także pokarmowe może występować w przypadku rozlania, wycieku lub przypadkowego uwolnienia produktu w miejscu pracy. Ekspozycja może dotyczyć zawiesiny lub suchego preparatu. W przypadku ścierania, podczas zużywania produktu, ryzyko narażenia inhalacyjnego, dermalnego i pokarmowego może być podobne. Niezależnie od sposobu powstawania nanocząstek ekspozycja może nastąpić podczas kontaktu z powierzchniami zanieczyszczonymi tego typu strukturami z powietrza, jak również podczas odzyskiwania, przechowywania, pakowania produktów, a także czyszczenia stanowisk pracy (21).

Tabela 1. Potencjalne ryzyko narażenia na nanocząstki podczas produkcji (21)
Table 1. Potential risk for exposure to nanoparticles during production processes (21)

Faza procesu syntezy	Miejsce powstawania cząstek	Narażenie inhalacyjne	Narażenie dermalne/pokarmowe
Gaz	w powietrzu	bezpośredni wyciek z komory reakcyjnej, odzyskiwanie produktu,	zanieczyszczenie powietrza środowiska pracy
Pary	na substracie	odzyskiwanie produktu pakowanie, przechowywanie	zanieczyszczenia powstające w wyniku suszenia, kontakt z produktem, czyszczenie stanowiska pracy
Roztwór koloidalny	w roztworze	suszenie produktu (wycieku)	wyciek, zanieczyszczenie środowiska pracy, kontakt z produktem, czyszczenie stanowiska pracy
Mechaniczne ścieranie, rozdrabnianie	w roztworze	suszenie produktu (wycieku)	wyciek, zanieczyszczenie środowiska pracy, kontakt z produktem, czyszczenie stanowiska pracy

Nanocząstki — produkt uboczny

Przeprowadzono badania narażenia na nanocząstki, będące produktem ubocznym w różnych przemysłach. Cząstki takie występują między innymi w dymach spawalniczych, dymach pochodzących z obróbki metali, lutowania, procesów wulkanizacyjnych, cięcia strumieniem plazmy oraz natryskiwania plazmowego. Uwalniają się one również podczas obróbki polimerów, przy pokrywaniu materiałów warstwami pyłowymi, przy powstawaniu mgieł olejów, przy spalaniu w silnikach, a w szczególności silnikach Diesla. Nanocząstki emitowane są ponadto z pieców piekarniczych, mogą również wchodzić w skład dymów w wędzarniach. Wielkość uwalnianych w powyższych procesach cząstek mieści się w granicach 14–673 nm, z czego większość stanowią cząstki o średnicy: 160–300 nm. Całkowite stężenie cząstek oszacowano na 500 000–2 500 000 cząstek na 1 cm². Liczba cząstek mierzona w strefie oddychania spawaczy podczas standardowych czynności wyniosła 7,78×10⁵ cząstek na 1 cm³ (średnia geometryczna średnicy cząstki 181 — nm). Po udoskonaleniu systemu wentylacji stężenie cząstek spadło do wielkości 1,48×10⁴ cząstek na 1 cm³. Cząstki te w głównej mierze składały się z metali ciężkich (manganu, chromu, niklu) (4). Porównanie występowania nanocząstek na niektórych stanowiskach pracy przedstawiono w tabeli 2. (23). Spośród wymienionych w tabeli stanowisk pracy narażenie na cząstki o wielkości < 100 nm występuje podczas skrawania metali, spawania, lutowania, a także w piekarniach oraz na lotniskach. Najwyższe

stężenie cząstek w powietrzu obserwuje się na stanowisku spawacza, choć zakres zarówno stężenia, jak i wielkości cząstek jest dość szeroki.

Narażenie na sadzę techniczną występuje już od lat. W dużej mierze składa się ona z nanocząstek. Wielkość cząstek sadzy acetylenowej mieści się w przedziale 23–50 nm, sadzy piecowej 17–70 nm, a sadzy płomieniowej 50–100 nm. W tabeli 3. porównano różne rodzaje sadzy technicznej pod względem wielkości cząstek,

Tabela 2. Porównanie występowania nanocząstek w środowisku pracy (23)

Table 2. Compared occurrence of nanoparticles in the work environment (23)

Proces	Całkowite stężenie cząstek o średnicy: 14–673 nm [cząstki/cm ³]	Wielkość cząstek występujących w maksymalnym stężeniu [nm]
Praca na powietrzu	< 10 000	nie oznaczono
Praca w biurze	< 10 000	nie oznaczono
Stopy krzemu	100 000	280–520
Skrawanie metali	< 130 000	17–170
Lutowanie	< 400 000	36–64
Cięcie strumieniem plazmy	< 500 000	120–180
Piekarnia	< 640 000	32–109
Lotnisko	< 700 000	< 45
Spawanie	100 000–40 000 000	40–600

Tabela 3. Właściwości różnych rodzajów sadzy technicznej (24)**Table 3.** Properties of various kinds of technical soot (24)

Właściwości	Sadza acetylenowa	Sadza piecowa	Sadza płomieniowa (lampowa)	Sadza termiczna
Średnica agregatów [nm]	–	80–500	–	300–810
Średnica pojedynczych cząstek [nm]	23–50	17–70	50–100	150–500
Wielkość powierzchni [m ² /g]	60–70	20–200	17–25	6–15

tworzonych przez nie agregatów, a także odpowiadającej im całkowitej powierzchni cząstek (24).

Narażenie na pyły sadzy technicznej badano w zakładach produkcyjnych na stanowiskach: pracownik administracyjny, asystent laboratoryjny, operator aparatury kontrolno-pomiarowej, mechanik przyrządów, elektryk, nadzorca procesu, operator pieca, monter, spawacz, operator procesu, operator przenośnika, magazynier, a także wśród ekipy sprzątającej (25). Najniższe średnie stężenie zaobserwowano na stanowiskach administracyjnych — 0,17 mg/m³, a najwyższe na stanowisku magazyniera — 4,04 mg/m³. Narażenie na sadzę techniczną opisano również w pracy van Tongeren i wsp. (26). Badania przeprowadzono w zakładach znajdujących się w różnych krajach europejskich (Wielkiej Brytanii, Francji, Holandii, Włoszech, Niemczech, Hi-

szpanii, Szwecji) w trzech etapach obejmujących lata: 1987–1989, 1991–1992, 1994–1995. Wielkość narażenia wyrażona w średniej geometrycznej stężenia pyłu sadzy w kolejnych etapach badań z podziałem na stanowiska pracy, wraz z liczbą narażonych pracowników oraz liczbą wykonanych pomiarów przedstawiono w tabeli 4. Podobne wyniki opisano również w pracy Gardinera i wsp. (25) — najniższe narażenie zaobserwowano wśród pracowników administracji, a najwyższe na stanowiskach osób obsługujących magazyny. Zaobserwowano również, że w każdym późniejszym etapie badań narażenie na sadzę było niższe. Średnie stężenie pyłu sadzy zmniejszyło się z 1,3 mg/m³ w etapie I, do 0,8 mg/m³ w etapie II i do 0,7 mg/m³ w etapie III (26). Wynika stąd zatem, że doskonalenie procesów technologicznych wpływa na bezpieczeństwo pracy.

Tabela 4. Wyniki pomiarów narażenia na cząstki pyłu sadzy w kolejnych etapach badań z podziałem na stanowiska pracy (26)**Table 4.** Measurements of exposure to soot dust particles in successive phases of studies by workposts (26)

Stanowisko pracy	Liczba pracowników	Liczba prób	Średnia geometryczna [mg/m ³]		
			etap I	etap II	etap III
Pracownik administracyjny	713	1400	0,17	0,15	0,10
Asystent laboratoryjny	457	1197	0,34	0,21	0,18
Operator aparatury kontrolno-pomiarowej					
Mechanik przyrządów	232	832	0,57	0,37	0,27
Elektryk					
Nadzorca procesu	389	1149	0,46	0,28	0,22
Operator pieca					
Monter	323	917	1,06	0,59	0,44
Spawacz					
Operator procesu	459	1148	0,67	0,46	0,32
Operator przenośnika					
Magazynier	358	1038	1,48	0,74	0,59
pakowacz (25 kg i dużych ładunków)					
ładowniczy					
operator wózka widłowego					
Ekipa sprzątająca	114	334	1,17	0,52	0,43

Według danych z raportu HSE (2004), szacuje się, że narażonych na syntetyzowane nanocząstki w Wielkiej Brytanii może być 2000 pracowników naukowych oraz osób zatrudnionych w zakładach, zajmujących się tworzeniem nanomateriałów (21). Około 100 000 osób jest narażonych na pyły, w tym na nanocząstki, choć szczegółowe dane nie są znane. Ponad milion pracowników w Wielkiej Brytanii może być narażonych na nanocząstki powstałe jako produkt uboczny w takich procesach, jak spawanie czy rafinacja (27). Liczbę osób pracujących w USA w 2000 r. przy produkcji, przetwórstwie bądź użytkowaniu nanomateriałów oszacowano na 2 miliony, na podstawie danych zebranych przez U.S. Department of Labor's Bureau of Labor Statistics. W związku z gwałtownym rozwojem nanotechnologii szacuje się, że globalna liczba osób pracujących w narażeniu na nanocząstki jest dwukrotnie wyższa. Należy podkreślić, że w wielu przemysłach nie bada się szkodliwych substancji obecnych w środowisku pracy pod względem wielkości cząstek, przez co liczba osób pracujących w narażeniu na nanocząstki może być niedoszacowana (28).

Toksyczność dawki zależna od masy czy powierzchni?

Pomiary narażenia na substancje w postaci aerozolu obecne w powietrzu środowiska pracy wykonuje się najczęściej w oparciu o dozymetrię indywidualną. Zebrane próbki oznacza się masowo, w celu ustalenia średniego stężenia ważonego w czasie 8-godzinnego narażenia. Obecnie standardowe pomiary zanieczyszczeń oparte są na stężeniu masowym, podczas gdy w miarę zmniejszania się wielkości cząstek substancji, zwiększa się liczba cząstek i ich powierzchnia (29). Zestawienie wielkości powierzchni i liczby cząstek w za-

leżności od wielkości średnicy cząstek przedstawiono w tabeli 5. (30).

Biorąc pod uwagę substancje, których toksyczność w dużej mierze zależy od wielkości cząstek, narażenie wyrażone w jednostkach masowych nie jest wystarczające do odzwierciedlenia wielkości zagrożenia. Duża liczba cząstek, jak również znaczna powierzchnia w stosunku do niewielkiej masy, może mieć niebagatelne znaczenie toksykologiczne, zwłaszcza w przypadku interakcji cząstek z pojedynczymi komórkami lub ich składnikami. W badaniach toksyczności metalicznego niklu przeprowadzonych na szczurach wykazano, że dawka substancji odpowiadająca japońskim normatywom higienicznym w powietrzu środowiska pracy (1 mg/m^3), w postaci nanocząstek, wywołuje poważne uszkodzenia płuc nawet po pojedynczym narażeniu (31). Obserwacje te potwierdzają, że dawka wyrażająca wielkość powierzchni cząstek powinna być uwzględniona w szacowaniu ryzyka. Zatem idealny sposób mierzenia narażenia powinien obejmować również poszczególne frakcje wielkości cząstek, uwzględniając przy tym ich powierzchnię. Trwają dyskusje na temat najbardziej odpowiedniego parametru opisującego narażenie na nanocząstki, w modelu dawka–odpowiedź dla efektów związanych ze stanem zapalnym płuc (32).

W związku z ogromnym rozwojem nanotechnologii, gwałtownym wzrostem produkcji nanocząstek projektowanych przez człowieka, źródłem nanocząstek o dużym znaczeniu mogą być odpady lub niezamierzone uwolnienie do środowiska podczas transportu czy przechowywania. Ze względu na występowanie nanocząstek w kosmetykach i filtrach przeciwsłonecznych cząstki te mogą dostawać się do środowiska wraz ze zmywaniem tego typu produktów. Nanocząstki stosowane są w wielu dziedzinach i przemysłach oraz obecne w wielu artykułach. Brak jest danych na temat możliwości uwalniania się cząstek z nanoproductów podczas użytkowania oraz składowania ich jako odpady i ewentualnego wtórnego obiegu (30). Niewiele jest także informacji na temat zachowania się nanocząstek w środowisku naturalnym. Żelazo w postaci nanocząstek w środowisku wodnym może przenieść się z wodą gruntową na odległość nawet 20 m i pozostawać w formie aktywnej przez okres 4–8 tygodni, co wskazuje na to, że nanostruktury są dość trwałe (33). Mniejsza wielkość cząstek wiąże się z większą dyfuzyjnością. Nanocząstki obecne w powietrzu wykazują opóźnioną sedymentację grawitacyjną, co zwiększa trwałość zanieczyszczeń tymi strukturami nawet przy

Tabela 5. Liczba cząstek i ich powierzchnia przypadająca na $10 \mu\text{g/m}^3$ cząstek w powietrzu (30)

Table 5. Number of nanoparticles and their surface area/ $10 \mu\text{g/m}^3$ of particles in the air (30)

Wielkość cząstek [nm]	Liczba cząstek [cm^{-3}]	Powierzchnia cząstek [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]
5	153 000 000	12 000
20	2 400 000	3016
250	1200	240
5000	0,15	12

ich niskim stężeniu. W aerozolu o większym zakresie wielkości cząstek, wysoko dyfuzyjny charakter może natomiast przyspieszać aglomerację w większe cząstki. Niebezpieczne mogą być również nanocząstki zawierające metale ze względu na właściwości wybuchowe. Należy zatem przy ocenie skutków narażenia brać pod uwagę także ryzyko wybuchu pyłowego.

Nanotechnologie, dostarczając nowych produktów w skali nano, pozwoliły również na spojrzenie wgląd otaczającego nas środowiska oraz środowiska pracy. Okazuje się, że nanocząstki istniały już od dawna, ale to człowiek i jego działalność przyczyniły się do ich rozprzestrzenienia. Zwiększyło się zatem i narażenie, zarówno środowiskowe, jak i zawodowe na tego typu struktury. Nanomateriały w porównaniu z większymi cząstkami wyróżnia przede wszystkim znaczna powierzchnia w stosunku do masy, co wpływa na właściwości i sposób oddziaływania z organizmami żywymi, a co za tym idzie także na toksyczność. Normatywy higieniczne powietrza w środowisku pracy odnoszą się przede wszystkim do masy, co w przypadku nanocząstek nie w pełni odzwierciedla wielkość zagrożenia. Co więcej, niektóre własności substancji obserwowane są jedynie w skali nano. Należy zatem rozważyć, czy szkodliwość substancji występującej w postaci nanocząstek w środowisku pracy nie wymaga wypracowania osobnych kryteriów szacowania ryzyka i podjęcia odpowiedniej strategii działań w celu poprawienia warunków środowiska pracy (34–38).

PIŚMIENNICTWO

1. Wagner A.L., Cooper S., Riedlinger M.: Natural nanotubes enhance biodegradable and biocompatible nanocomposites. *Ind. Biotech.* 2005;1:191–193
2. Shen Z., Kim T., Kortshagen U., McMurry P.H., Campbell S.A.: Formation of highly uniform silicon nanoparticles in high density silane plasmas. *J. Appl. Phys.* 2003;94(4):2277–2283
3. Reeks M.W., Hall D.: Kinetic models for particle resuspension in turbulent flows: theory and measurement. *Aerosol Sci.* 2001;32:1–31
4. Lee M-H, McClellan W.J., Candela J., Andrews D., Biswas P.: Reduction of nanoparticle exposure to welding aerosols by modification of the ventilation system in a workplace. *J. Nanoparticle Res.* 2007;9(1):127–136
5. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (SCENIHR) Opinion on The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies; wrzesień 2005
6. Gutsch A., Krämer M., Michael G., Mühlenweg H., Pridöhl M., Zimmermann G.: Gas-Phase Production of Nanoparticles. *KONA* 2002;20:24–37
7. Ono-Ogasawara M., Smith T.J.: Diesel Exhaust Particles in the Work Environment and their Analysis. *Ind. Health* 2004;42:389–399
8. Schneider J., Hock N., Weimer S., Borrmann S.: Nucleation particles in diesel exhaust: Composition inferred from *in situ* mass spectrometric analysis. *Environ. Sci. Technol.* 2005;39:6153–6161
9. Zhiqiang Q., Siegmann K., Keller A., Matter U., Scherrer L., Siegmann H.C.: Nanoparticle air pollution in major cities and its origin. *Atmos. Environ.* 2000;34:443–451
10. Kittelson D.B., Watts W.F., Johnson J.P.: On-Road Nanoparticle Measurements, 8th International Conference on Environmental Science and Technology, Lemnos, Greece, 8–10 września 2003
11. Charron A., Harrison R.M.: Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmos. Environ.* 2003;37:4109–4119
12. Donaldson K., Stone V., Clouter A., Renwick L., MacNee W.: Ultrafine particles. *Occup. Environ. Med.* 2001;58:211–216
13. Wieser U., Gaegauf C.K.: Nanoparticle emissions of wood combustion processes. Centre of Appropriate Technology and Social Ecology; Laboratories for Sustainable Energy Systems, Switzerland' 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, czerwiec 2000, Sevilla
14. Maynard A., Kuempel E.: Airborne Nanostructured Particles and Occupational Health. *J. Nanoparticle Res.* 2005;7(6):587–614
15. Aitken R.J., Chaudhry M.Q., Boxall A.B.A., Hull M.: Manufacture and use of nanomaterials: current status in the UK and global trends. *Occup. Med.* 2006;56:300–306
16. Thomassen Y., Koch W., Dunkhorst W., Ellingsen D.G., Skaugset N.-P., Jordbekken L. i wsp.: Ultrafine particles at workplaces of a primary aluminium smelter. *J. Environ. Monit.* 2006;8:127–133
17. Luther W. [red.]: Technological Analysis, Industrial Application of Nanomaterials — Chances and Risks. Future Technologies Division, VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf, Niemcy 2004
18. Approaches to Safe Nanotechnology: An Information Exchange with NIOSH, DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, 2006 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/safenano/
19. Progress Toward Safe Nanotechnology in the Workplace, A Report from the NIOSH Nanotechnology Research Center, DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Centers for Disease Control and Prevention

- National Institute for Occupational Safety and Health, 2007 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2007-123/pdfs/2007-123.pdf>
20. A Review of the Potential Occupational Health and Safety Implications of Nanotechnology, for the Department of Employment and Workplace Relations, Final Report, July 2006 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: <http://www.ascc.gov.au/NR/rdonlyres/AC17BA49-8BA1-43B8-BC08-219DE53781E6/0/ASCCReviewOHSImplicationsNanotechnology2006.pdf>
 21. Aitken R.J., Creely K.S., Tran C.L.: Nanoparticles: An occupational hygiene review. Institute of Occupational Medicine for the Health and Safety Executive, 2004, RESEARCH REPORT 274 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf>
 22. Maynard A.D., Baron P.A., Foley M., Shvedova A.A., Kisin E.R., Castranova V.: Exposure To Carbon Nanotube Material: Aerosol Release During The Handling Of Unrefined Single — Walled Carbon Nanotube Material. *J. Toxicol. Environ. Health* 2004;67A:87–107
 23. Möhlmann C.: German Activity on the Ultra-fine Particles in the Workplaces. First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials 12–14 October 2004 Palace Hotel, Buxton, Derbyshire, UK [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: http://www.hsl.gov.uk/capabilities/nanosymrep_final.pdf
 24. Carbon Black. IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 1996;65:149–262
 25. Gardiner K., Calvert I.A., Van Tongeren M.J., Harrington J.M.: Occupational exposure to carbon black in its manufacture: data from 1987 to 1992. *Ann. Occup. Hyg.* 1996;40:65–77
 26. Van Tongeren M.J., Kromhout A.H., Gardiner K.: Trends in levels of inhalable dust exposure, exceedance and overexposure in the European carbon black manufacturing industry. *Ann. Occup. Hyg.* 2000;44(4):271–280
 27. Aitken R.J., Creely K.S., Tran C.L.: Nanomaterials a risk to health at work? First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials. 12–14 October 2004 Palace Hotel, Buxton, Derbyshire, UK [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: http://www.hsl.gov.uk/capabilities/nanosymrep_final.pdf
 28. NIOSH Safety and Health Topic: Nanotechnology 2005 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/topics/nanotech/>
 29. Kittelson D.B.: Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.* 1998;29:575–588
 30. Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J.: Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* 2005;113:823–839
 31. Serita F., Kyono H., Seki Y.: Pulmonary clearance and lesions in rats after a single inhalation of ultrafine metallic nickel at dose levels comparable to the threshold limit value. *Ind. Health* 1999;37:353–363
 32. Wittmaack K.: In Search of the Most Relevant Parameter for Quantifying Lung Inflammatory Response to Nanoparticle Exposure: Particle Number, Surface Area, or What? *Environ. Health Persp.* 2007;115(2):187–194
 33. Zhang W.: Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanoparticle Res.* 2003;5:323–332
 34. Seaton A.: Nanotechnology and the occupational physician. *Occup. Med.* 2006;56:312–316
 35. Priestly B.G., Harford A.J., Sim M.R.: Nanotechnology: a promising new technology — but how safe? *MJA* 2007;186(4):187–188
 36. Report on Options for a National Nanotechnology Strategy, Australian Government, Department of Industry Tourism and Resources, czerwiec 2006 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: <http://www.nml.csiro.au/assets/documents/itrinternet/taskforcereport20070215100254.pdf>
 37. Renn O., Roco M., Litten E.: Nanotechnology Risk Governance, International Risk Governance Council, Geneva, czerwiec 2006 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: http://www.irgc.org/irgc/_b/contentFiles/IRGC_white_paper_2_PDF_final_version.pdf
 38. Maynard A.: Nanotechnology: A Research Strategy for Addressing Risk, Project on Emerging Nanotechnologies, Woodrow Wilson International Center for Scholars, PEN 3 lipca 2006 [cytowany 17 kwietnia 2007]. Adres: <http://www.nanotechproject.org/67>