



SZYMON STRĄK

Koło naukowe „Sukces”

Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska

Politechniki Łódzkiej

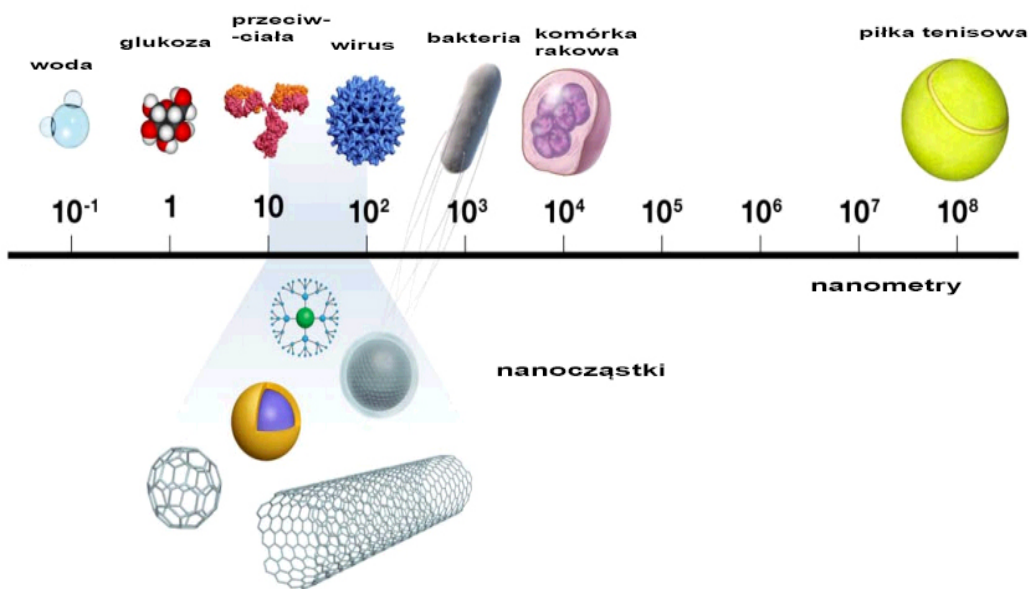
Opiekun naukowy: mgr inż. Artur Lewandowski

BEZPIECZEŃSTWO W NANOTECHNOLOGII

Świat nanocząstek na dobre rozbudził fantazje ludzi w wielu gałęziach nauki i przemysłu. Potencjał wykorzystywania niezwyklej i nieosiągalnych przedtem właściwości nanomateriałów jest olbrzymi, a proces włączania ich do produkcji rozkwita z roku na rok. Mimo zachwyty społeczeństwa nad kolejnymi naukowymi doniesieniami, nanoskala przynosi też negatywne efekty, którym należałoby przeciwdziałać. Można wskazać kilka zagrożeń, takich jak toksyczność czy ryzyko wybuchu. Największe obawy budzi jednak fakt, iż cała ta technologiczna rewolucja zdaje się być zupełnie poza kontrolą prawną z powodu braku kompleksowych norm, a używane substancje i materiały nie są wystarczająco przebadane pod kątem wpływu ich oddziaływania na zdrowie i życie człowieka. Zatem same specyficzne procesy nanotechnologiczne nie są jedynym celem uwagi służb bezpieczeństwa. Poniższy artykuł traktuje o nowej i bardzo prężnie rozwijającej się dziedzinie nauki i gałęzi przemysłu jaką jest nanotechnologia oraz przedstawiono nadzieje i obawy z nią związane. Treść zawiera również opis sytuacji prawnej oraz wizję bhp i działań zapobiegawczych w użytkowaniu takowych technologii.

WPROWADZENIE

Nanotechnologia dotyczy kształtowania struktury na poziomie nanometrów (najczęściej przyjmuje się zakres od 1 do 100 nm) i jest ogólną nazwą całego zbioru technik i sposobów badania, projektowania, tworzenia elementów materii o niespotykanych wcześniej (w skali makro) właściwościach fizykochemicznych. Nanoskala dotyczy cząstek mniejszych niż wielkość komórki rakowej lub bakterii i pokrywa się dopiero z rozmiarami wirusów i przeciwciał, co za tym idzie ukazuje się tu wysoka bioaktywność takich struktur oraz to, że wszelka ich obserwacja i charakteryzacja jest niemożliwa tradycyjnymi metodami optycznymi i trzeba uciekać się do mikroskopu elektronowego.



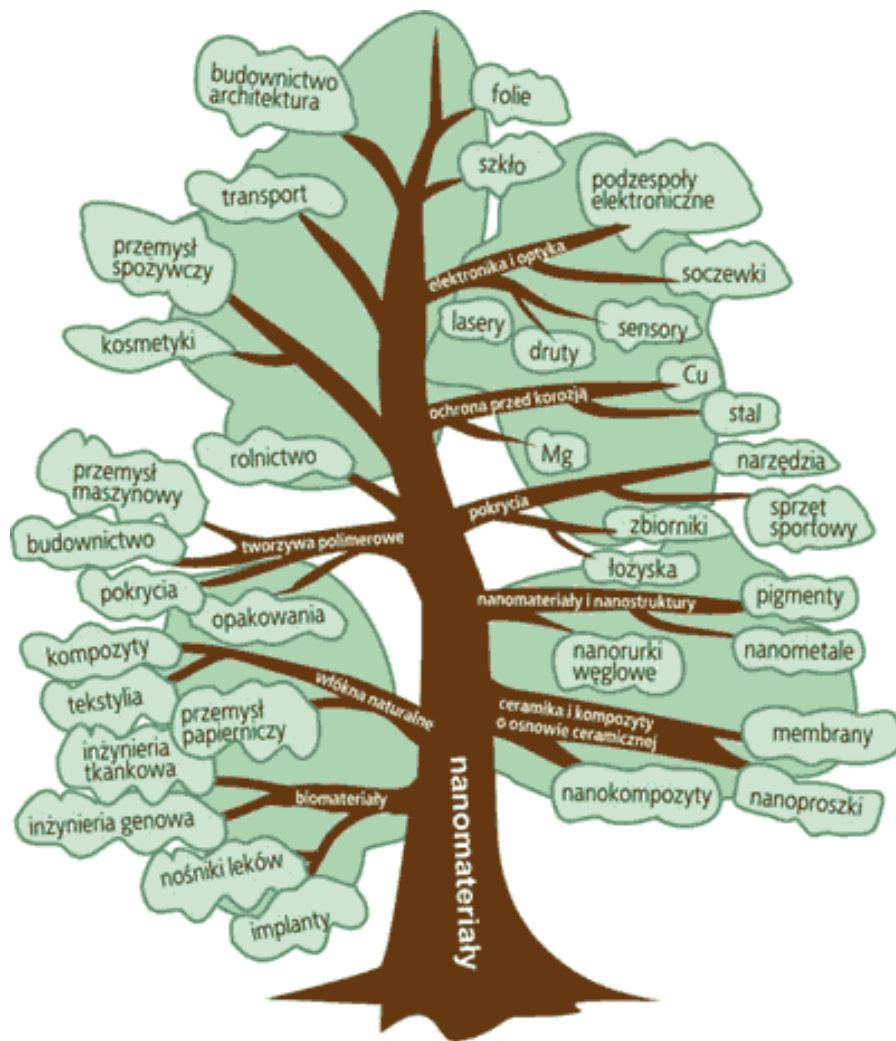
Rys. 1. Nanoskala



EFEKT NANOSKALI I ZASTOSOWANIA NANOMATERIAŁÓW

Innowacyjność podejścia nanotechnologii wśród innych dziedzin inżynierii materiałowej polega na tym, że morfologia i rozmiar poszczególnych elementów struktury może mieć większy wpływ na właściwości substancji niż jej skład chemiczny. Nowe właściwości ujawniają się jedynie po przekroczeniu krytycznej wielkości ziarna danej substancji – stopnia rozdrobienia, co nazywane jest efektem nanoskali. Konwersja zwykłych substancji do nanoskali wiąże się ze zmianą takich parametrów tej substancji, jak: wytrzymałość mechaniczna, odporność termiczna, rozmiar, przewodność cieplna, rezystywność, zdolność do gromadzenia ładunku statycznego, antybakteryjność i właściwości biobójcze, aktywność biologiczna, właściwości optyczne, wybuchowość itp.

Ze względu na tak duży zakres zmienności cech materiałów, nanomateriały są lub będą przyczyną rewolucji lub co najmniej rozwoju w wielu gałęziach przemysłu. Coraz częściej by odnieść przewagę nad konkurencją trzeba szukać rozwiązań nanotechnologicznych, stąd też wszelkie przewidywania wskazują na dalszy i jeszcze dynamiczniejszy rozwój tej nauki. Obecnie, w zastosowaniach na szeroką skalę, nanocząstki znajdziemy głównie w lakierach i produktach kosmetycznych ze względu na wysoką wchłaniania takich substancji czy jako dodatków do bazy. Zarówno lekkie, jak i twarde kompozyty, z których są wykonane obudowy współczesnych smartphone'ów korzystają z domieszek nanocząstek. Od starożytności używa się srebrnych naczyń i sztuców w gastronomii, ponieważ wykazują właściwości antybakteryjne, więc żywność się nie psuje. Dzieje się tak, ponieważ na ich powierzchni znajduje się biobójcze nanosrebro. Tak małe cząstki są wysoce aktywnie biologicznie i używa się ich wszędzie tam, gdzie chce się otrzymać sterylne i higieniczne warunki. Grafika na rysunku 6 przedstawia obszar działań nanotechnologii wraz z innymi szerokimi zastosowaniami.



Rys. 6. Zastosowanie nanomateriałów

Szacuje się, że dzięki nanocząstkom już w niedalekiej przyszłości będzie możliwa tańsza produkcja solarnej energii i czystej wody pitnej niż ma to miejsce obecnie. Zmieni się także terapia onkologiczna, w której interwencja chirurgiczna będzie rzadkością, również terapia wielu innych chorób będzie tańsza, efektywniejsza, a co najważniejsze wysoce spersonalizowana. Ulepszenia będą także w ogólnie pojętym transporcie, który zwróci się w stronę ekologii dzięki nowym ogniwom paliwowym, bateriom, superkondensatorom i lekkim materiałom o niegorszych parametrach



wytrzymałościowych niż te używane dzisiaj. Nanotechnologia może przynieść także tanie i lepsze źródła światła, sztuczną inteligencję przy zbudowaniu superkomputera oraz wiele innych rozwiązań.

TECHNOLOGIE OTRZYMYWANIA NANOCZĄSTEK

Metody technologiczne, które używa się przy produkcji cząstek w skali nano, można podzielić na dwa odrębne nurty: top-down („z góry do dołu”) i bottom-up („z dołu do góry”). Procesy top-down polegają na takim ścieraniu i rozdrabnianiu litego materiału, które doprowadzi do stopniowego wyodrębnienia się nanostruktur. Używane w tym podejściu techniki to głównie metody fizyczne. Warsztat bottom-up polega na reakcjach chemicznych, w których poszczególne atomy łączą się w klaster (większe zespoły), zanim powstanie pożądana nanoorganizacja cząsteczek danej substancji. Przykładowymi technikami prowadzącymi do powstawania takich cząstek są:

- strącanie,
- metoda zol-żel,
- metody koloidalne,
- metody solwotermalne,
- metoda samoorganizacji,
- metoda wyładowania łukowego,
- rozdrabnianie wybuchowe i elektroeksplozja,
- techniki mikrofalowe,
- techniki ultradźwiękowe,
- metoda próżniowego odparowania przepływającego płynu,
- metoda elektroosadzania,
- powlekanie obrotowe,
- strącanie w płynach w stanie nadkrytycznym,
- kontrolowana krystalizacja z amorficznych prekursorów,
- metody z udziałem mikroorganizmów.



Na dzień dzisiejszy procesy te nie dają hurtowych ilości nanocząstek, wciąż są trudne i kosztowne do przeprowadzenia, a przy tym wiążą ze sobą szereg czynników zagrażających życiu i zdrowiu ludzi.

RYZIKO POŻARU I WYBUCHU

Intuicyjnym zjawiskiem jest fakt, że rozdrobnienie materii sprzyja wytworzeniu się w powietrzu atmosfery wybuchowej. Odpowiednio rozproszona mąka w powietrzu pali się i wybucha, podczas gdy w postaci skupionej nie wykazuje zdolności palnej przy przyłożonym płomieniu. Tak samo jest z nanocząstkami, jednakże niebezpieczeństwo jest dużo większe, ponieważ wolne opadanie – nawet do kilkunastu dni – lekkich nanocząstek, np. nanoaluminium sprzyja wytworzeniu się chmur pyłowych i utrzymaniu ich jeszcze na długo po skończonej pracy na danym stanowisku. Ponadto, na rozwiniętych powierzchniach gromadzi się większy ładunek elektrostatyczny, który może być skutecznym czynnikiem zapłonu. Dla wybranych sytuacji kolejnym źródłem zagrożenia pożarem lub wybuchem może być zaobserwowane przez badaczy działanie niektórych substancji w skali nano jako katalizator w reakcjach chemicznych. Złoto, które jest metalem obojętnym w skali makro, jako nanocząstka przyspiesza przebieg reakcji chemicznej, z czym może się wiązać nagłe wydzielanie się dużej ilości ciepła.

TOKSYCZNOŚĆ

Cząstki występujące w nanoskali są oskarżane o działanie rakotwórcze, mutagenne i patogenne ze względu na zdolność penetracji organizmu i dużą bioaktywność. Narażenie na nanocząstki może zachodzić drogą oddechową, pokarmową oraz przez skórę, a także podejrzewa się drogę neuroalną na co wskazują badania na szczurach, które dostały nowotworów mózgu przez wystawienie na działanie nanocząstek ditlenku tytanu na nerw węchowy. Co więcej, dzięki małej średnicy nanocząstki charakteryzują się dużą

powierzchnią przy małej objętości, co sprawia, że są bardziej aktywne biologicznie, a co za tym idzie – bardziej toksyczne niż ich klasyczne odpowiedniki.

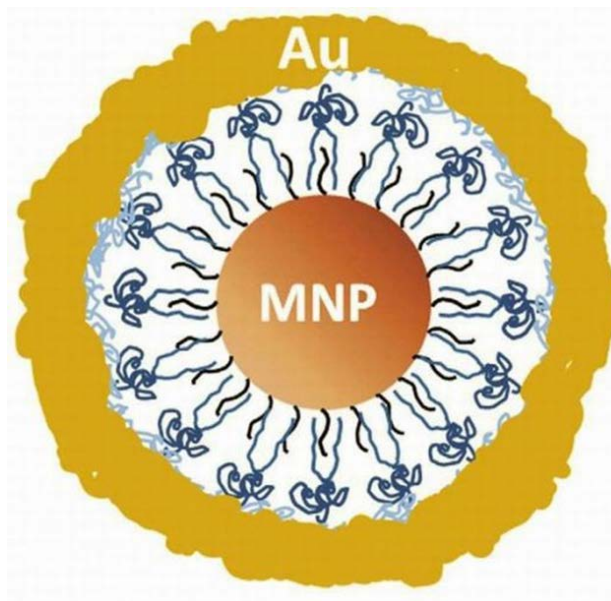
Opracowany w trakcie warsztatów NATO Advanced Research Workshop raport „Environmental Risk and Benefits and Emerging Consumer Products wskazuje cztery mechanizmy toksyczności tych niewielkich struktur:

1. Uwalnianie się fragmentów struktur np. jonów, które mogą oddziaływać z napotkanymi układami biologicznymi, inicjując niepożądane następstwa toksyczne.
2. Rozmiar i struktura pozwala na swobodną penetrację organizmu i pokonywanie nawet takich barier jak krew-mózg
3. Reaktywność powierzchni i jej właściwości fotochemiczne, gęstość ładunku i lokalne natężenie pola elektrycznego – emitowanie elektronów przez nanometrowe cząstki i uruchomione przez nie serie reakcji chemicznych zaburzają naturalną homeostazę komórek.
4. Zdolność nanomateriałów do bycia transporterem dla innych toksycznych substancji do wnętrza organizmu, tzw. efekt konia trojańskiego.



Rys. 7. Mechanizmy toksyczności nanocząstek

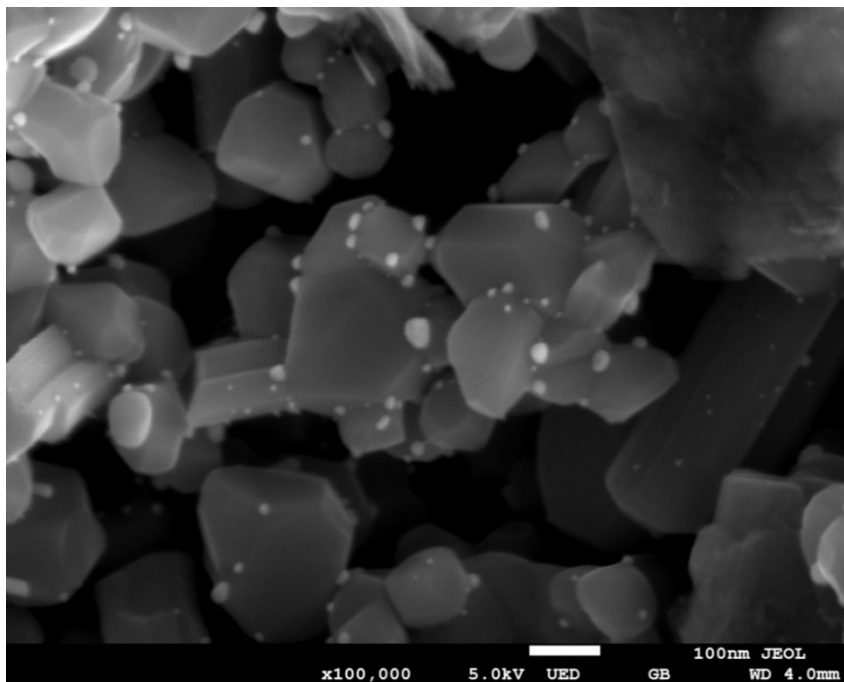
Wyżej opisana toksyczność powoduje stres oksydacyjny. Stres oksydacyjny występuje wtedy, kiedy organizm ma niewystarczającą przewagę przeciwutleniaczy nad utleniaczami. Procesy metaboliczne zachodzące w naszym organizmie powodują powstawanie wolnych rodników, czyli cząsteczek posiadających brakujący elektron. Chcąc przyłączyć ten elektron, wolne rodniki wchodzą w reakcję z czymkolwiek, co napotkają na swojej drodze, „kradnąc” napotkanym komórkom brakujący elektron. Sytuacja to może wywołać takie choroby, jak: miażdżycę, nowotwory, przewlekłą obturacyjną chorobę płuc, cukrzycę, choroby serca, stany zapalne, choroby neurodegeneracyjne (np. Alzheimer, Parkinson) czy reumatoidalne zapalenie stawów.



Rys. 8. Osnowa ze złota nanocząstki wykorzystywanej w kontraście

Na obronę nanocząstek można przedstawić fakt, że nanocząstki jako niezależne, wolne układy występują niezwykle rzadko. Częściej spotyka się formy uwięzione w specjalnych osnowach bądź podłożach, będącymi zazwyczaj niechcianymi pozostałościami po technologicznym procesie otrzymywania, co skutecznie ogranicza zdolność przyłączania się takich struktur do innych. Ponadto, nanocząstki naładowane dodatnio są

wychwytywane przez ujemnie naładowaną warstwę śluzu i nie docierają do enterocytów.



Rys. 9. Nanocząstki srebra na nośniku TiO_2 odmiany rutylowe

NANOMATERIAŁY A PRAWODAWSTWO W UE I NA ŚWIECIE

„Co nie jest zakazane, to jest dozwolone” to zasada, która zdaje się, że obecnie wiodzie prym w posługiwaniu się nanotechnologią z powodu braku prawnych restrykcji, a których sensowne wdrożenie nie jest proste i wymaga wielu lat badań i ustaleń. Jednak, nie można zarzucić, że nie podjęto prób i działań normalizacyjnych. Główne instytucje, które starają się unormować szerokie zagadnienia nanotechnologiczne i związane z nimi problemy to:

- Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna ISO
- Europejski Komitet Normalizacyjny CEN



- Instytut Pomiarów i Materiałów Odniesienia IRMM
- British Standards Institution BSI
- Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów ASTM
- Grupy Robocze OECD do spraw nanotechnologii
- Polski Komitet Normalizacyjny KT 314 „Nanotechnologia”

Obszar działań normalizacyjnych, wymagających jak najszybszej prawnej interwencji, świetnie obejmują ramy **Komitetu Technicznego ISO/TC 229 „Nanotechnologies”**, wpracuje sześć podgrup tematycznych:

1. ISO/TC 229/JWG1: **Terminologia i Nomenklatura**. Normy definiujące terminy w celu jednoznacznej interpretacji informacji.
2. ISO/TC 229/JWG2: **Pomiary i charakteryzowanie**. Normy dotyczące metod i parametrów pomiarowych, z uwzględnieniem materiałów wzorcowych. Wśród specyfikowanych parametrów są: kształt rozmiar cząstek, właściwości fizykochemiczne, właściwości optyczne.
3. ISO/TC 229/WG3: **Aspekty zdrowia, bezpieczeństwa i ochrony środowiska w nanotechnologii**. Normy dotyczące między innymi toksyczności i ekotoksyczności nanomateriałów, metod pomiarowych w tej dziedzinie, warunków bezpieczeństwa w kontakcie z nanomateriałami.
4. ISO/TC 229/WG4 **Specyfikacja nanomateriałów**.
5. ISO/TC 229/TG2: **Konsumentki i społeczny aspekt nanotechnologii**.
6. ISO/TC 229/TG3: **Nanotechnologia i zrównoważony rozwój**.

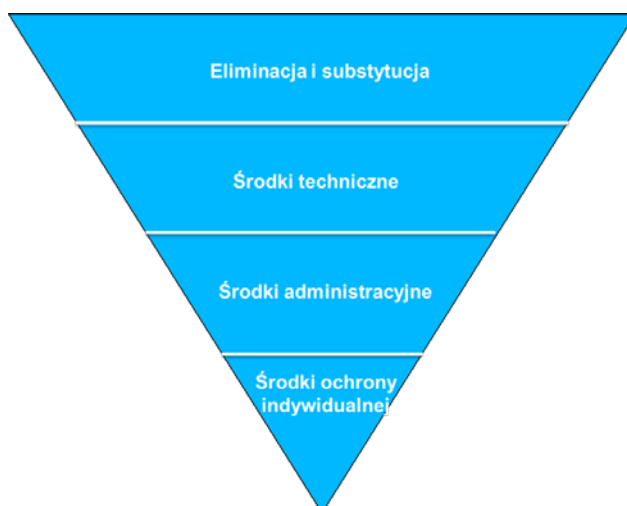
Na skutek braku kompleksowych norm przedsiębiorstwa lub instytucje badawcze pracujące z nanocząstkami stosują własne zapobiegawcze wytyczne w zakresie bezpieczeństwa i wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń na stanowisku pracy.

Dla przykładu rekomendowane limity stężeń nanocząstek w środowisku pracy wg BSI (British Standard Institution) polegają na mnożeniu danego wskaźnika NDS określonego dla substancji w skali makro/mikro przez ułamek dla szczególnej klasy nanomateriału i jest to powszechny trend w opracowywaniu takich limitów.

- Nanocząstki materiałów słabo- i nierozpuszczalnych w wodzie: 0,066 x NDS
- Nanocząstki materiałów dobrze rozpuszczalnych w wodzie: 0,5 x NDS
- Nanocząstki materiałów sklasyfikowanych jako rakotwórcze, mutagenne działające szkodliwie na rozrodczość: 0,1 x NDS
- Nanowłókna 0,01 włókna/mL

ŚRODKI OCHRONY PRZED NARAŻENIEM NA NANOCZĄSTKI

W celu ograniczenia ryzyka zawodowego w BHP zawsze stosuje się hierarchię środków profilaktycznych, mającą kształt odwróconej piramidy, w której każdy kolejny stopień może zapewnić mniejszą ochronę zdrowia i życia pracownika niż poprzedni.



Rys. 10. Hierarchia środków profilaktycznych



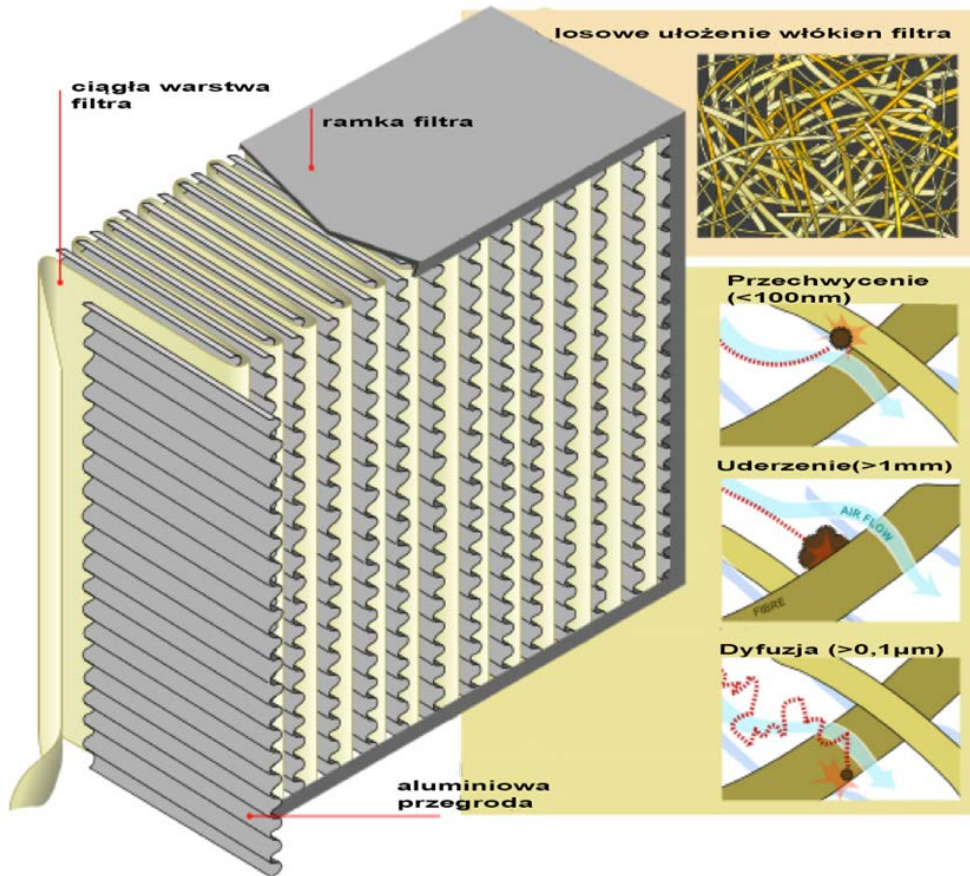
Eliminacja i substytucja

W odniesieniu do nanocząstek eliminacja i substytucja, objawia się głównie przez minimalizację ekspozycji wziewnej, gdyż kosztowny i trudny proces otrzymania nawet małej ilości nanosubstancji nigdy nie jest bezcelowy, więc nie rezygnuje się z ich użycia. Może temu służyć zastąpienie suchych nanoproszków na koloidy, pasty, zawiesiny oraz stosowanie metod obróbki, które generują jak najmniej aerozoli i pyłów np. rozprawdzanie pędzlem zamiast stosowania natrysku.

Techniczne środki ochrony pracowników

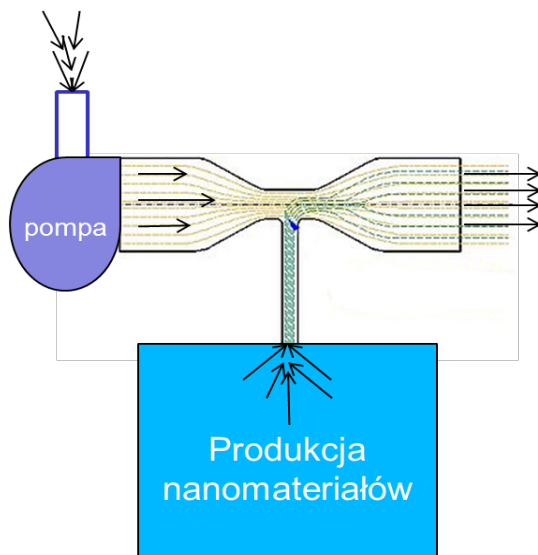
Nanocząstki ze względu na swoje zdolności penetracyjne trzeba odseparowywać od człowieka przez zamknięte systemy produkcyjne oraz obudowy i osłony urządzeń emitujących nanocząstki, a mieszanie i suszenie nanoproszków powinno odbywać się w komorach rękawicowych, tzw. Glove-boxy. Na stanowiska pracy powinny być używane wysokosprawne filtry zanieczyszczeń stałych HEPA i ULPA oraz lokalnych wyciągów wyposażonych w takie filtry. Budowa i sposób odsiewu nanocząstek takim filtrem przedstawiono poniżej, gdzie cząsteczki o rozmiarach nanometrycznych zostają chemicznie przechwytywane z przelatującego powietrza, lecz dokładna formuła tego procesu jest chroniona tajemnicą producenta.

Kolejnym wydajnym technicznym środkiem ochrony przed narażeniem jest lokalne zraszanie powietrza z zastosowaniem dysz atomizacyjnych. Małe krople (np. pochodzące z mgły wody) także charakteryzują się wysoko rozwiniętą powierzchnią w małej objętości, co sprawia, że mogą skutecznie pochłaniać rozdrobnione w powietrzu nanocząstki i tak uwięzione dużo szybciej sprowadzać na ziemię.



Rys. 11. Budowa i działanie filtra HEPA i ULPA

Najrozsądniejszym działaniem w walce ze swobodnie poruszającymi się nanocząstkami wydaje się być podciśnienie w obszarze ich produkcji lub nadciśnienie poza nim, ponieważ wówczas nie ma fizycznej możliwości podróży takich cząstek poza preferowane miejsce eksploatacji.



Rys. 12. Wizja wytwarzania podciśnienia na stanowisku pracy

Organizacyjne środki ochrony (wg OSHA)

OSHA (Occupational Safety and Health Administrator) jak i szereg innych instytucji normalizacyjnych serwuje głównie tylko zalecenia profilaktyczne z pracą z nanomateriałami oraz ogólne zasady bezpieczeństwa, takie jak:

- szkolenie pracowników w zakresie bezpiecznego postępowania z nanomateriałami w celu zmniejszenia ryzyka narażenia drogą oddechową i przez kontakt nanocząstek ze skórą,
- stosowanie dodatkowych środków kontroli (np. stref buforowych, czyszczenia wyposażenia pracowników) w celu zapewnienia, że nanomateriały nie są przenoszone poza miejsce pracy,
- unikanie prac z suchymi nanoproszkami na wolnym powietrzu,
- przechowywanie suchych nanoproszków oraz ich zawiesin w szczelnie zamkniętych pojemnikach.
- unikanie przechowywania i spożywania żywności lub napojów w miejscach pracy, w których znajdują się nanomateriały,
- czyszczenie miejsca pracy oraz aparatury (odkurzacze HEPA i zmywanie na mokro),
- itp.



Środki ochrony indywidualnej pracowników

Ochrona indywidualna pracowników przy pracy z nanocząstkami sprowadza się do uniemożliwienia penetracji organizmu drogą oddechową i skórą. Do ochrony dróg oddechowych należy użyć sprzętu o najwyższej skuteczności ochronnej klasy P3 oraz masek z kapturami/hełmami wyposażonymi w urządzenia wymuszające obieg powietrza w celu pełnego odseparowania od narażenia na te niedostrzegalne cząsteczki.

Skórę chroni się za pomocą ubrań ochronnych, takich jak fartuchy i kombinezony wykonane z gęstej włókniny (np. polietynowy Tyvek), szczelne okulary ochronne z osłonami bocznymi oraz nieprzepuszczalne rękawice ochronne. Te ostatnie nie mogą być wykonane z nitrylu, lateksu i neoprenu, gdyż badania naukowe potwierdzają, że nanocząstki z łatwością się przez nie przedostają. Zaleca się także użycie dwóch różnych warstw materiału.

Środki ochrony przeciwpożarowej

Dodatkowym, ale równie ważnym ze względu na bezpieczeństwo środkiem jest ochrona przeciwpożarowa w przypadku stosowania nanocząstek w zakładzie czy laboratorium. Przede wszystkim należy zapobiegać powstawaniu pyłów przez nawilżenie powietrza, a z miejsca pracy należy usunąć wszystkie możliwe źródła zapłonu. Minimalizując ryzyko wybuchu, powinno się również stosować niskonapięciowe urządzenia elektryczne, a warstwy osiadłego pyłu usuwać na mokro. Przechowywanie materiałów wybuchowych lub łatwopalnych w miejscu pracy powinno być ograniczone do minimum. Powstałe nanosubstancje mogą być przechowywane w workach elektrostatycznych. Prace niebezpieczne, czyli te z bezpośrednim narażeniem na nanocząstki powinny być wykonywane w specjalnie wydzielonych do tego celu strefach pożarowych dla obszarów klasyfikowanych jako pomieszczenia zagrożone wybuchem.



PODSUMOWANIE

Zachwyt nad nanomateriałami, dającymi jakże wiele nowych możliwości, musi być ostudzony przez obawę przed daleko idącymi zagrożeniami i ich skutkami dla życia i zdrowia człowieka. Kolejne badania toksykologiczne i tworzone charakterystyki nowych materiałów powinny iść w parze z pojawianiem się stosownych norm, instrukcji, zasad bezpieczeństwa, ale i ostrych prawnych restrykcji używania tego typu cząstek, gdyż są one po prostu niebezpieczne i wciąż obarczone wielką niepewnością ich wpływu na organizmy żywe. Szczególnie obecny etap rozwoju nanotechnologii, w którym nie mamy pełnych opisów tych substancji, musi przykuwać jak największą uwagę organów prawnonaukowych, ponieważ nanotechnologia stale zwiększa swoją obecność w przemyśle, aby nanocząstki nie okazały się „azbestem XXI wieku”.

LITERATURA

- [1] Świat Nanocząstek – Praca zbiorowa, Wyd. Naukowe PWN, 2016.
- [2] Nanomateriały inżynierskie – Praca Zbiorowa, Wyd. Naukowe PWN, 2010.
- [3] Nanotechnologie – Praca zbiorowa, Wyd. Naukowe PWN, 2012.
- [4] Bezpieczeństwo i higiena pracy a rozwój nanotechnologii, Zapór L., Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy), 2012.
- [5] Ocena zagrożeń ze strony produktów opartych na nanotechnologii – P. Szewczyk, K. Midor, Politechnika Śląska.
- [6] Nanocząstki (część 2) – korzyści i ryzyko dla zdrowia – Świdwińska-Gajewska A., Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi, 2007.
- [7] Toksyczność nanomateriałów – Duszyńska A., 2013.
- [8] Normy i zalecenia ISO, OSHA, IFA, BSI.
- [9] smartechnologies.com.pl
- [10] amcleanroombuild.com