PRACE NAUKOWE Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie
Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 2018, t. VI, s. 519–534

http://dx.doi.org/10.16926/tiib.2018.06.37

Marcin Jasiński
Instytut Techniki
Uniwersytet Pedagogiczny im. Komisji Edukacji Narodowej w Krakowie
ul. Podchorążych 2, 30–084 Kraków
e-mail: mjasinski@up.krakow.pl

BEZPIECZEŃSTWO STOSOWANIA NANOMATERIAŁÓW

Streszczenie. Nanomateriały stanowią ważną gałąź w rozwijającej się dziedzinie nauki i gospodarki. Redukcja rozmiarów może prowadzić do szeregu nowych właściwości fizykochemicznych i wielu potencjalnych zastosowań. Możliwość wykorzystania nanostrukturalnych materiałów wymaga jednak opracowania odpowiednich metod ich otrzymywania oraz uwzględnienia zasad bezpiecznego użytkowania.
W pracy podjęto próbę zanalizowania najnowszych informacji dotyczących międzynarodowych i polskich norm i ustaleń dotyczących nanomateriałów, zagrożeń związanych z użyciem nanomateriałów, a także obchodzenia się z nimi oraz sposobów zapobiegania nadmiernej ekspozycji na ich działanie.
Przedrostek „nano" stosowany w skalach jednostek fizycznych oznacza jedną miliardową lub 10^{-9} odpowiedniej jednostki. W tym przypadku odnosi się do nanometra lub miliardowej części metra. Należy zauważyć, że w systemie metrycznym „nanoskala" to zakres poniżej 1 mikrometra (µm) i powyżej 999 pikometrów (pm). Wiele opracowań zaleciło górną granicę dla nanomateriału o wartości około 100 nm i dolnej granicy około 1 nm, aby lepiej zilustrować niektóre z ważnych właściwości nanomateriału i jego wielkości mierzalnych. Fizyczne i chemiczne właściwości nanostruktur różnią się wyraźnie od właściwości pojedynczego atomu (cząsteczki) i ciała stałego o tym samym składzie chemicznym. Naturalne źródła pochodzenia nanomateriałów powodują, że są one obecne w naszym otoczeniu i występują na poziomie stanowiącym tzw. tło. Do naturalnych źródeł nanocząsteczek, możemy zaliczyć m.in.: czynne wulkany, materię organiczną, zachodzące procesy biologiczne, pożary lasów, burze piaskowe. Do nanocząstek pochodzenia antropogenicznego należą m. in. starte ogumienie, tlenki metali, dodatki do środków smarnych, popioły, produkty spalania, platyna z katalizatorów, biurowe urządzenia laserowe, kopiarki i drukarki.
Wielkie znaczenie nanotechnologii wynika z coraz większych możliwości poznawania zjawisk w nanoskali, znajdujących ogromne, potencjalne zastosowanie komercyjne. Wiele krajów (m.in. USA, Japonia, Niemcy, Australia, RPA, Izrael) opracowało już narodowe strategie rozwoju nanotechnologii i uruchomiło stosowne programy finansowania badań.

Bezpieczeństwo stosowania nanomateriałów jest badane przez wielu uczonych, jednostki naukowe, przemysł oraz ciała doradcze rządów na całym świecie. Wyniki badań są niejednoznaczne i rozbieżne. Jednakże część wyników wskazuje na istnienie realnego niebezpieczeństwa ze względu na toksyczne, mutagenne lub kancerogenne własności nowych materiałów. W związku z tym nanomateriały powinny być dalej badane, a ich dostępność limitowana do tych najlepiej poznanych i bezpiecznych. W licznych opracowaniach wskazuje się na obowiązek informacyjny o składzie i właściwościach fizykochemicznych nanomateriałów. Sugeruje się również znalezienie ponadnarodowego porozumienia i stworzenia międzynarodowej bazy nanomateriałów.
Słowa kluczowe: nanomateriały, nanotechnologia, bezpieczeństwo.

SAFETY OF USING NANOMATERIALS

Abstract. Nanomaterials are important branch in the growing field of science and economy. Size reduction can lead to a number of new physicochemical properties and many potential applications. However, the possibility of using nanostructural materials requires the development of appropriate methods for their preparation and consideration of the principles of safe use.

The paper attempts to analyze the latest information on international and Polish standards and arrangements for nanomaterials, hazards related to the use of nanomaterials, as well as handling them and ways to prevent excessive exposure to them.

The prefix „nano" used in the scales of physical units means one billionth or 10^{-9} of the corresponding unit. In this case, it refers to the nanometer or billionth of a meter. It should be noted that in the metric system „nanoscale" is a range below 1 micrometer (μm) and above 999 picometers (pm). Many studies have recommended an upper limit for a nanomaterial with a value of around 100 nm and a lower limit of around 1 nm, to better illustrate some of the important properties of the nanomaterial and its measurable quantities. The physical and chemical properties of nanostructures are clearly different from the properties of a single atom (molecule) and a solid body with the same chemical composition. Natural sources of origin of nanomaterials cause that they are present in our environment and occur at the level constituting the so-called background. To natural sources of nanoparticles, we can include among others: active volcanoes, organic matter, biological processes taking place, forest fires, sandstorms. The nanoparticles of anthropogenic origin include, among others worn tires, metal oxides, additives for lubricants, ashes, combustion products, platinum from catalysts, office laser devices, copiers and printers.

The great importance of nanotechnology results from the ever-increasing opportunities to learn about phenomena at the nanoscale, which have enormous, potential commercial applications. Many countries (including the USA, Japan, Germany, Australia, Republic of South Africa, Israel) have already developed national strategies for nanotechnology development and launched appropriate research funding programs. The safety of nanomaterials is investigated by many researchers, scientific units, industry and advisory

bodies of governments around the world. The results of the study are ambiguous and divergent. However, some of the results indicate a real danger due to toxic, mutagenic or carcinogenic properties of new materials. Therefore, nanomaterials should be further researched and their availability limited to those best known and safe. Numerous studies indicate an informational obligation on the composition and physicochemical properties of nanomaterials. It is also suggested to find a supranational agreement and create an international base of nanomaterials.
Keywords: nanomaterials, nanotechnology, safety.

Wprowadzenie

Nanomateriały stanowią ważną gałąź w rozwijającej się dziedzinie nauki i gospodarki. Redukcja rozmiarów może prowadzić do szeregu nowych właściwości fizykochemicznych i wielu potencjalnych zastosowań. Możliwość wykorzystania nanostrukturalnych materiałów wymaga jednak opracowania odpowiednich metod ich otrzymywania oraz uwzględnienia zasad bezpiecznego użytkowania.

Nanomateriały wkraczają we wszystkie aspekty naszego życia; materiały te są coraz częściej wykorzystywane w aplikacjach farmaceutycznych i medycznych, kosmetykach i produktach osobistych, magazynowaniu energii, uzdatnianiu wody i filtracji powietrza, rekultywacji środowiska, czujnikach chemicznych i biologicznych, obronności i materiałach wybuchowych [1] oraz w niezliczonych produktów użytku codziennego. Na przykład w dziedzinie żywności nanomateriały mogą być wykorzystywane do zapewniania nowych smaków; do wytwarzania żywności funkcjonalnej, higienicznego przetwarzania i pakowania żywności; produkcji inteligentnych, lekkich i mocnych opakowań umożliwiających wytworzenie żywności o dłuższym okresie przydatności do spożycia; przy zmniejszonej ilości środków agrochemicznych i konserwujących itd. [1].

W pracy podjęto próbę zanalizowania najnowszych informacji dotyczących międzynarodowych i polskich norm i ustaleń dotyczących nanomateriałów, zagrożeń związanych z użyciem nanomateriałów, a także obchodzenia się z nimi oraz sposobów zapobiegania nadmiernej ekspozycji na ich działanie.

Co to są nanomateriały?

Przedrostek „nano” stosowany w skalach jednostek fizycznych oznacza jedną miliardową lub 10^{-9} odpowiedniej jednostki. W tym przypadku odnosi się do nanometra lub miliardowej części metra. Używając terminu „nanomateriał”, określany jest rząd wielkości wymiaru geometrycznego. Materiałem jest materia,

która została przekształcona lub zaadaptowana, aby mogła spełnić jakąś określoną funkcję. Można stwierdzić, że materia została sfunkcjonalizowana. Wiele materiałów, które są używane, i które wydają się gołym okiem, że mają idealnie ciągłą budowę, składają się faktycznie z ziaren skrystalizowanej materii o wymiarach często rzędu mikrona (jedna milionowa metra lub 10^{-6} m). Rozmiar ziaren może się także zmieniać w szerokim zakresie. Dotyczy to w szczególności większości powszechnie stosowanych metali i ceramiki, ale nie dotyczy to szkieł i niektórych tworzyw sztucznych. Ziarna mikrometryczne są oczywiście bardzo małe w porównaniu z wymiarami przedmiotów generalnie wykonanych z takich materiałów. Jednak są one bardzo duże w porównaniu z wymiarami atomów, które je tworzą. Atomy mają średnicę dziesięć tysięcy razy mniejszą niż ziarna. Tabela 1 zawiera typowe wymiary różnych nanomateriałów.

Tabela 1. Rodzaje nanostruktur

Nanostruktura	Wymiar	Materiał
Klastery, nanokryształy, kropki kwantowe	Promień, 1–10 nm	Izolatory, półprzewodniki, metale, materiały magnetyczne
Inne nanocząstki	Promień, 1–100 nm	Tlenki ceramiczne
Nanobiomateriały, centra reakcji fotosyntezy	Promień, 5–10 nm	Membrany białkowe
Nanodruty	Średnica, 1–100 nm	Metale, półprzewodniki, tlenki, siarczki, azotki,
Nanorurki	Średnica, 1–100 nm	Węgiel, GaN, chalkogenki warstwowe
Nanobiopręty	Średnica, 5 nm	DNA
Dwu-wymiarowe sieci nanocząstek	Powierzchnia, kilka nm^2-μm^2	Metale, półprzewodniki, materiały magnetyczne
Cienkie warstwy	Grubość, 1–100 nm	Izolatory, półprzewodniki, metale, DNA
Trójwymiarowe supersieci nanocząsteczek	Kilka nm w każdym kierunku	Metale, półprzewodniki, materiały magnetyczne

Nowe właściwości nanomateriałów

Fizyczne i chemiczne właściwości nanostruktur różnią się wyraźnie od właściwości pojedynczego atomu (cząsteczki) i ciała stałego o tym samym składzie chemicznym. Różnice między nanomateriałami a materiałami w postaci atomowej i materii skondensowanej, oprócz wymiarów odnoszą się także do struktury i kształtów przestrzennych, zmian fazowych, energetycznych, struktury elektronowej, reaktywności chemicznej i właściwości katalitycznych. Niektóre z ważnych zagadnień w nanonauce dotyczą efektów kwantowych i reakcji na zewnętrzne wzbudzenia elektryczne i optyczne. Efekty dotyczące wymiarów są najistotniejszym aspektem nanomateriałów.

Większość właściwości homogenicznego elementu masywnego o zwartym kształcie (np. sferycznym) i makroskopowym (milimetrowym) będzie związana z jego składem chemicznym i strukturą krystaliczną. Jest to tradycyjnie badane w fizyce i chemii ciał stałych. W przypadku obiektu tej wielkości atomy powierzchniowe zawierają pomijalną część całkowitej liczby atomów, a zatem odegrają pomijalną rolę w masowych właściwościach materiału. Należy jednak zauważyć, że atomy powierzchniowe odgrywają jednak dominującą rolę we właściwościach związanych z wymianami na styku obiektu z otaczającym medium. Dzieje się tak na przykład, gdy weźmiemy pod uwagę reaktywność chemiczną i katalizę. Gdy rozmiar obiektu zmniejsza się do zakresu nanometrycznego, tj. <10 nm, udział atomów powierzchniowych staje się bardziej istotny i może decydować o nowych właściwościach materiału.

Powstawanie nanomateriałów

Naturalne źródła pochodzenia nanomateriałów powodują, że są one obecne w naszym otoczeniu i występują na poziomie stanowiącym tzw. tło. Poziom ich jest przeważnie stały i zależny od warunków atmosferycznych panujących w danej chwili, takich jak: pora roku, wilgotność powietrza, opady atmosferyczne, ruch powietrza itp. Do naturalnych źródeł nanocząsteczek, możemy zaliczyć m.in.: czynne wulkany, materię organiczną, zachodzące procesy biologiczne, pożary lasów, burze piaskowe. Nanocząsteczki pochodzące z tych źródeł mogą wystąpić w odległych miejscach, przemieszczane z masami powietrza. Do nanocząstek pochodzenia antropogenicznego należą m. in. starte ogumienie, tlenki metali, dodatki do środków smarnych, popioły, produkty spalania, platyna z katalizatorów, cząstki emitowane przez biurowe urządzenia laserowe, kopiarki i drukarki. Nanocząsteczki zawsze były wytwarzane jako produkty spalania i gotowania żywności. Naturalnie występujące nanomateriały występują w wielu produktach żywnościowych. Na przykład mleko zawiera micele kazeinowe, które składają się z nanostruktur i dostarczają fosforan wap-

nia do organizmu. Złote i srebrne nanocząsteczki tworzyły kolory w witrażach średniowiecznych kościołów setki lat temu. Artyści nie wiedzieli wtedy, że proces, w którym tworzyli te piękne dzieła, faktycznie doprowadził do zmian w składzie materiałów, z którymi pracowali. Związki srebra są używane od stuleci w produktach ochrony zdrowia jako środki antyseptyczne.

Perspektywy rozwoju nanomateriałów

Wielkie znaczenie nanotechnologii wynika z coraz większych możliwości poznawania zjawisk w nanoskali, znajdujących ogromne, potencjalne zastosowanie komercyjne. Obecnie możliwe jest kształtowanie materii przez celowe układanie jednostek struktury o nanometrowych rozmiarach. Wynikiem są odkrycia nieznanych dotychczas zjawisk, doskonalenie już istniejących produktów oraz rozwój nowych gałęzi przemysłu. Nanonauki i nanotechnologie będą najważniejszym czynnikiem rozwoju gospodarki w ciągu następnych 20 lat [2]. Od początku tego stulecia zaobserwowano znaczący wzrost badań i projektów związanych z nanomateriałami, a wzrost na rynku nanomateriałów szacuje się na 16,9% rocznie [3]. Do roku 2020 przewiduje się w USA 30% roczny wzrost wydatków na nanotechnologię [4]. W ramach programu finansowania badań naukowych i innowacji w Unii Europejskiej Horyzont 2020 tylko w latach 2018–2020 na tematy związane z nanotechnologią Unia Europejska przeznaczy ponad 373 mln Euro, tj. tylko o 100 mln mniej niż na tematy związane z transformacją europejskiego przemysłu.

Fakty te dowodzą, że nanotechnologia już obecnie jest dziedziną o dużym znaczeniu ekonomicznym, a jej gospodarcze i społeczne znaczenie będzie dynamicznie wzrastać w najbliższych kilkunastu latach. Wiele krajów (m.in. USA, Japonia, Niemcy, Australia, RPA, Izrael) opracowało już narodowe strategie rozwoju nanotechnologii i uruchomiło stosowne programy. Programy rozwoju nanotechnologii zostały opracowane nie tylko w wiodących technologicznie krajach, lecz również w krajach szybko rozwijających się takich, jak Wietnam, Iran, Pakistan czy Meksyk. W wyniku przeprowadzonych analiz zaproponowano narodową strategię rozwoju nanotechnologii, obejmującą działania pozwalające na efektywne wsparcie rozwoju tej dziedziny w Polsce. Wstępne kierunki rozwoju tej dziedziny sformułowano w dokumencie: Proponowane kierunki rozwoju nauki i technologii w Polsce do 2020 roku [5]. W raporcie nanotechnologie znalazły się wśród strategicznych priorytetów naukowych i technologicznych w grupie tematycznej Techno.

W raporcie Foresight [6] przeprowadzono analizę trendów rozwoju techniki światowej z punktu widzenia wyzwań społeczno-gospodarczych, przed jakimi stoi świat w perspektywie następnych 15 do 20 lat, i określono kluczowe technologie w skali globalnej. „Nanobiotechnologie w otrzymywaniu nośników

składników żywności", „Nano-warstwy ochronne, metaliczne, ceramiczne i diamento-podobne", „Nanokompozyty polimerowe", „Nanomateriały konstrukcyjne", „Nowe urządzenia dla nanotechnologii", „Nanomedycyna", „Nanobiotechnologia", „Nanokataliza", „Nanostruktury półprzewodnikowe", „Nanostruktury węglowe dla elektroniki (grafen, nanorurki)", „Nanostruktury dla spintroniki i nanomagnetyzm", „Technologia mikro- i nanostrtrukturalnych specjalnych światłowodów fotonicznych oraz światłowodowych struktur kompozytowych" to niektóre z technologii wysoko ocenionych przez specjalistów i posiadające wysoką wagę dla rozwoju polskiego przemysłu w kontekście roku 2030.

Definicje nanomateriałów

W tej części pracy podjęto próbę usytematyzowania informacji dotyczących norm i opracowań związanych z nanomateriałami, a także podano powszechne definicje słowa nanomateriał.

Należy zauważyć, że w systemie metrycznym „nanoskala" to zakres poniżej 1 mikrometra (μm) i powyżej 999 pikometrów (pm). Wiele opracowań zaleciło górną granicę dla nanomateriału o wartości około 100 nm i dolnej granicy około 1 nm, aby lepiej zilustrować niektóre z ważnych właściwości nanomateriału i jego wielkości mierzalnych.

Najbardziej znanym obecnie i powszechnie uznanym opracowaniem dotyczącym nanomateriałów są normy ISO. Norma ISO/TS 80004 [7], nanomateriał definiuje jako „materiał o dowolnym wymiarze zewnętrznym w nanoskali lub o strukturze wewnętrznej lub strukturze powierzchni w nanoskali", z nanoskalą zdefiniowaną jako „zakres długości w przybliżeniu od 1 nm do 100 nm". Obejmuje to zarówno nanoobiekty, które są odrębnymi kawałkami materiału, jak i nanostrukturyzowane materiały o wewnętrznej lub powierzchniowej strukturze w nanoskali; nanomateriał może być częścią obu tych kategorii. Poprzednia norma ISO/TS 27687:2008 [8] wymienia także różne terminy i definicje obiektów nanometrycznych - nanocząstek, nanowłókien i nanopłytek. Definicja nanoskali to: zakres wielkości od około 1 nm do 100 nm. Definicji tej towarzyszy uwaga: Dolną granicę tej definicji (około 1 nm) wprowadza się w celu uniknięcia oznaczania pojedynczych i małych grup atomów jako nanopunktów lub elementów nanostruktur, co można implikować przez brak dolnej granicy.

W 2011 r. Komisja Europejska [9] przyjęła następującą definicję nanomateriału: „Naturalny, przypadkowy lub wytworzony materiał zawierający cząstki, w stanie niezwiązanym lub w postaci agregatu lub aglomeratu zawierający 50% lub więcej cząstek w rozkładzie wielkości liczbowych, w których jeden lub więcej wymiarów zewnętrznych mieści się w przedziale wielkości 1 nm–100 nm. W szczególnych przypadkach i gdy uzasadniają to obawy o środowisko, zdrowie,

bezpieczeństwo lub konkurencyjność, próg rozkładu wielkości liczb wynoszący 50% może zostać zastąpiony przez próg pomiędzy 1% a 50%.

Jedno z rozporządzeń UE w sprawie produktów kosmetycznych [10] zawiera także definicję nanomateriałów. W tekście przewidziano konkretny artykuł (art. 2.3), aby umożliwić zmianę definicji w zależności od rozwoju naukowego i/lub międzynarodowego. Artykuł 2.1.k rozporządzenia EC/1223/2009 w sprawie produktów kosmetycznych (k) „nanomateriał" oznacza nierozpuszczalny lub biologicznie czysty i celowo wyprodukowany materiał o jednym lub większej liczbie zewnętrznych wymiarów w skali od 1 do 100 nm.

Chociaż nie jest formalnie opublikowany w dokumencie OECD, Grupa Robocza OECD ds. Wytwarzanych Nanomateriałów (WPMN) opublikowała opis nanomateriału [11]. OECD stwierdza: „Wytworzone nanomateriały: Nanomateriały celowo wytwarzane w celu uzyskania określonych właściwości lub określonego składu, zakres wielkości zazwyczaj od 1 nm do 100 nm. Materiały te mogą być nano-objektami (tj. Ograniczony do jednego, dwóch lub trzech wymiarów w nanoskali) lub są nanostrukturalne (tj. mają strukturę wewnętrzną lub powierzchniową w nanoskali)". Ta definicja opiera się wyłącznie na rozmiarze.

SCENIHR to trzy niezależne komitety naukowe zapewniające Komisji Europejskiej doradztwo naukowe, przygotowując politykę i propozycje dotyczące bezpieczeństwa konsumentów, zdrowia publicznego i środowiska. Komitety te zajmują się kwestiami pojawiającymi się lub nowo zidentyfikowanymi zagrożeniami dla zdrowia i środowiska oraz szerokimi, złożonymi lub multidyscyplinarnymi kwestiami wymagającymi kompleksowej oceny zagrożeń dla bezpieczeństwa konsumentów lub zdrowia publicznego oraz zagadnień pokrewnych, które nie są objęte innymi wspólnotowymi organami oceniającymi ryzyko. W definicji nanomateriału SCENIHR [12] ocenił, że: - mając na uwadze, że właściwości fizyczne i chemiczne materiałów mogą zmieniać się wraz z rozmiarem, nie ma uzasadnienia naukowego dla jednej górnej i dolnej granicy wielkości związanej z tymi zmianami, które można zastosować w celu odpowiedniego zdefiniowania wszystkich nanomateriałów; - nie ma naukowych dowodów na istnienie pojedynczej metodologii (lub grupy testów), którą można zastosować do wszystkich nanomateriałów - rozmiar jest powszechnie stosowany do definiowania wszystkich nanomateriałów i jest najodpowiedniejszym wymiarem. Ponadto zrozumienie rozkładu wielkości nanomateriału ma zasadnicze znaczenie, a rozkład wielkości liczb jest najważniejszym czynnikiem. Ponieważ nie ma naukowych dowodów na to, aby kwalifikować nanomateriały jako posiadające maksymalny rozmiar 100 nm, ważne jest, aby wziąć pod uwagę całą nanometryczną skalę (1–999 nm). Można to osiągnąć poprzez zastosowanie podejścia wielopoziomowego z wykorzystaniem progów pośrednich. Na przykład, 500 nm może być użyte jako górny próg a 100 nm jako próg średni. W innej swojej opinii w sprawie naukowych aspektów istniejących i proponowanych definicji dotyczących produktów nanonauki i nanotechnologii [13]

z 2007 roku SCENIHR opisuje niektóre podstawowe zasady dotyczące nanotechnologii i nanoskali. W niektórych sytuacjach, w których wyjaśnienia są wymagane przy opracowywaniu odpowiednich ram dla terminologii nanomateriałów, szczególnie w celu oceny ryzyka, „można stwierdzić, że zgodnie z systemem metrycznym nanoskala oznacza w rzeczywistości rozmiar od 1 do 999 nm, będący wielkością powyżej pikometru (10^{-12}) i poniżej mikrometra (10^{-6})". Jednak w celu oceny ryzyka związanego z produktami nanotechnologicznymi nanoskalę ograniczono do wielkości rzędu 100 nm lub mniej. Nanoskala: cecha charakteryzująca się wymiarami rzędu 100 nm lub mniejszą.

Według U.S. National Nanotechnology Initiative (NNI) [14] Nanotechnologia to kontrola i manipulacja materią w nanoskali, w zakresie wielkości około 1–100 nanometrów, w celu stworzenia materiałów, urządzeń i systemów o zasadniczo nowych właściwościach i funkcjach ze względu na ich niewielką strukturę. Nanotechnologia obejmuje obrazowanie, pomiary, modelowanie i manipulowanie materią w nauce, inżynierii i technologii.

Zalecenia i zagrożenia. Sposoby zapobiegania ekspozycji na nanomateriały

W tym rozdziale przedstawiono opinie międzynarodowych i polskich organizacji dotyczących zagrożeń związanych z nanomateriałami. Przedstawiono także sposoby przeciwdziałania ich potencjalnie szkodliwym właściwościom oraz sposoby zapobiegania ekspozycji na nie.

Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) stwierdza, że jeśli chodzi o nanomateriały i nanocząsteczki, wielokrotnie obserwowano, że koncentracja masy może nie być najważniejszym wskaźnikiem oceny narażenia w odniesieniu do skutków zdrowotnych [15]. Określenie najbardziej odpowiedniej miary dla oceny narażenia jest ograniczone nie tylko znajomością możliwych mechanizmów działania, ale także szeregiem trudności technicznych, takich jak brak spójnego pobierania próbek i metod analitycznych do wykrywania i ilościowego oznaczania stężeń nanocząstek, lub według liczby cząstek, które można wykorzystać do charakteryzowania ekspozycji w czasie rzeczywistym. Istnieje pilna potrzeba rozważenia i oceny narażenia na nanomateriały u dzieci i innych wrażliwych podgrup. Powszechnie wiadomo, że dzieci są nieproporcjonalnie bardziej wrażliwe niż dorośli, jeśli chodzi o niebezpieczne chemikalia. Prawdopodobnie do tej pory badania koncentrowały się głównie na generowaniu danych i badaniu mechanizmów toksykologicznych i sposobów działania, przy mniejszym nacisku na ocenę narażenia. Może to wynikać ze stosunkowo wczesnego etapu produkcji nanomateriałów i niewielkiej możliwości przeprowadzenia szeroko zakrojonych badań narażenia. Jednakże, biorąc pod uwagę luki w wiedzy, ocena

narażenia ma ogromne znaczenie i jest potrzebna do ukierunkowania i ustalenia priorytetów w zakresie zbierania danych toksykologicznych w celu wykorzystania do oceny ryzyka.

Jakie są właściwości, które określają lub wpływają na nieodłączne zagrożenia nanocząstek? Jest to nadal kwestia otwarta, częściowo ze względu na ogólny brak charakterystyki badanych nanocząsteczek. Konkretne opcje, które WHO proponuje rozważyć, obejmują: udostępnienie pełnej deklaracji składników w skali nano w każdym produkcie konsumenckim (z wyjątkiem produktów i urządzeń medycznych, które prawdopodobnie będą wymagać odrębnego systemu), przy czym pierwszeństwo mają produkty o wysokim narażeniu i/lub potencjale spożycia, takie jak jako żywność, kosmetyki i chemię gospodarczą. Istniejące wcześniej licencje, przyznane na wytwarzanie lub używanie materiałów większych niż nanoskalowe, nie powinny automatycznie zezwalać na wytwarzanie lub używanie tego samego materiału w nanoskali, bez konieczności dalszej oceny. Cel ten ułatwiłby rozwój publicznych baz danych zawierających dostępne informacje na temat rodzajów i właściwości nanomateriałów. Na przykład zestawienie danych ze wszystkich krajów, przy użyciu próbników powietrza o dużej objętości w celu monitorowania tendencji do wytwarzania nanocząsteczek w próbkach powietrza atmosferycznego i oceny zmieniających się wzorców w zakresie narażenia ludności, może mieć charakter informacyjny. Takie informacje umożliwiłyby z kolei opracowanie i udoskonalenie schematów klasyfikacji i taksonomii nanomateriałów, procesów produkcyjnych, zastosowań i produktów.

Natomiast Amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (US Food and Drug Administration) jest odpowiedzialna za ochronę zdrowia publicznego poprzez zapewnienie bezpieczeństwa, skuteczności i bezpieczeństwa leków i produktów weterynaryjnych, biologicznych i urządzeń medycznych oraz poprzez zapewnienie bezpieczeństwa dostaw żywności, kosmetyków i produktów, które emitują promieniowanie. W swoim raporcie z 2006 roku [16] stwierdza ona, że następuje wzrost stężenia nanocząstek w narządach wewnętrznych wraz ze zmniejszeniem ich wielkości. Nanocząsteczki przekraczają barierę krew–mózg. Istnieje zatem potrzeba dalszych, zakrojonych na dużą skalę badań nanomateriałów. W swoim raporcie Agencja stwierdza, że obecnie dostępna jest ograniczona liczba badań oceniających toksyczność nanocząsteczek w ocenie ryzyka nanomateriałów [17]. Kluczową kwestią przy ocenie przydatności nanomateriałów jest ocena ich potencjalnej toksyczności ze względu na ich nieodłączny skład chemiczny lub na skutek właściwości nanoskalowych. Obszary badań obejmują ocenę genotoksyczności zmodyfikowanych nanocząstek lub materiałów, które są wykorzystywane w różnych aplikacjach regulowanych przez FDA, od inżynierii tkankowej do leczenia nowotworów. W raporcie dotyczącym produktów kosmetycznych, FDA stwierdza, że nanomateriały mogą mieć właściwości chemiczne, fizyczne i biologiczne, które różnią się od wła-

ściwości cząstek o większej skali o tym samym składzie chemicznym, a użycie nanomateriałów w produktach kosmetycznych może rodzić pytania dotyczące bezpieczeństwa produktu do zamierzonego zastosowania [18]. Z każdym produktem kosmetycznym, który ma nowe lub zmienione właściwości, potrzeby danych i metody testowania powinny być ocenione w celu uwzględnienia wszelkich unikalnych właściwości i funkcji nanomateriałów stosowanych w produktach kosmetycznych, a także pytań, które nadal pozostają na temat stosowalności tradycyjnych metody testowania bezpieczeństwa w produktach obejmujących nanotechnologię. FDA zaleca, aby ocena bezpieczeństwa produktów kosmetycznych wykorzystujących nanomateriały uwzględniała kilka ważnych czynników, w tym: właściwości fizykochemiczne, aglomerację i rozkład wielkości nanomateriałów w warunkach badań toksyczności i zgodnie z oczekiwaniami w produkcie końcowym, zanieczyszczenia, potencjalne drogi narażenia na nanomateriały, potencjał agregacji i aglomeracji nanocząstek w produkcie końcowym, dozymetrię do badań toksykologicznych in vitro i in vivo oraz dane toksykologiczne in vitro i in vivo dotyczące składników nanomateriałów i ich zanieczyszczeń, przenikania przez skórę, potencjalnego wdychania, podrażnienia (skóry i oczu) i badań uczulania, badań mutagenności / genotoksyczności.

Nanomateriały mogą mieć zwiększoną szybkość rozpuszczania i mogą poprawić biodostępność niektórych leków w porównaniu z tym samym materiałem, który nie jest wytwarzany jako nanomateriał. Ponadto, po wejściu do krążenia ogólnoustrojowego, nanomateriały mogą wpływać na rozkład, profil narażenia na reakcję i czas przebywania składnika aktywnego. Zmiany te mogą częściowo wynikać z interakcji nanomateriałów z wieloma białkami osocza [19].

The House of Lords, (WielkaBrytania) w swoim raporcie „Nanotechnologies and Food" [20] wzywa do rejestracji produktów spożywczych oraz opakowań zawierających nanomateriały. W świetle obecnej wiedzy konieczne jest indywidualne podejście do oceny ryzyka związanego z wyrobami medycznymi zawierającymi nanomateriały. Zaproponowano podejście etapowe w celu uniknięcia niepotrzebnych badań [21]. W fazie 1 wymagana jest ocena możliwości uwolnienia nanocząstek przez urządzenie bezpośrednio lub w wyniku zużycia urządzenia podczas użytkowania. W fazie 2 celem jest określenie rozkładu uwalnianych cząstek, a także ich potencjału trwałości. W przypadku urządzeń nieinwazyjnych najważniejszym czynnikiem jest potencjał cząstek wchodzących w krążenie ogólnoustrojowe, a tym samym rozprowadzanych do różnych tkanek. Jeżeli zostanie stwierdzone, że jest mało prawdopodobne, aby cząstki mogły dostać się do krążenia ogólnoustrojowego nawet w realistycznych najgorszych warunkach stosowania, wówczas wymagany jest jedynie bardzo ograniczony protokół badania toksyczności, który byłby ogólnie ograniczony do efektów lokalnych w miejscu kontaktu. W fazie 3 zagrożenie ocenia się, dobie-

rając odpowiednie badania toksyczności w zależności od charakteru obserwowanej ekspozycji i potencjału trwałego w określonych narządach.
W przypadku niektórych testów może być konieczne dokonanie oceny potencjalnych zagrożeń związanych z nanomateriałami. Zebrane informacje będą stanowić dane wejściowe do ostatecznej charakterystyki ryzyka (faza 4). Szacowane ryzyko należy porównać z ryzykiem wynikającym z zastosowania porównywalnych urządzeń niewłączających nanomateriałów do oceny dopuszczalności ryzyka. Podsumowując, potencjalne ryzyko związane z wykorzystaniem nanomateriałów w wyrobach medycznych związane jest głównie z możliwością uwalniania wolnych nanocząstek z urządzenia i czasem ekspozycji.

W opiece zdrowotnej stosowanie związków srebra jest postrzegane jako bariera przeciwdrobnoustrojowa, aby zmniejszyć ryzyko infekcji i ponownego zakażenia ran. Srebro można znaleźć również w materiałach stomatologicznych (amalgamatach, cementach) stosowanych w uzupełnieniach dentystycznych. Uważa się, że srebro ma działanie antybakteryjne, zmniejszając próchnicę. SCENIHR w swoim raporcie ocenił narażenie na nanocząstki srebra. Narażenie na jakąkolwiek substancję, w tym na nanomateriały, zależy od ilości obecnej w produkcie i możliwości uwolnienia lub wycieku z produktu. Aby oszacować poziomy narażenia, potrzebne są informacje na temat stężeń Ag w produkcie, wielkości i postaci, w jakiej jest on obecny (agregaty, aglomeraty) oraz prawdopodobieństwa uwolnienia (nano) Ag z produktu. W związku z tym pilnie potrzebne są pomiary nanomateriałów w produktach konsumenckich. Głównymi narządami docelowymi dla dystrybucji Ag po dostępie ogólnoustrojowym są śledziona, wątroba i nerki, podczas gdy jest mniej dystrybucji do innych narządów. Również w jądrach notowano czasami wysokie poziomy srebra. Niemniej jednak, pomimo niskiego poziomu, wykazano dystrybucję Ag większości głównych narządów, w tym mózgu. W przypadku dystrybucji srebra do mózgu nie jest jasne, czy srebro jest obecne w tkance mózgowej, czy jest ograniczone do śródbłonka mózgu. Ostatnie dane wskazują, że pewna trwałość Ag może wystąpić w mózgu i jądrach, chociaż jego znaczenie dla toksyczności nie jest znane. Graniczne wartości narażenia określone przez różne organizacje zostały podane w ww. raporcie. Wydaje się, że srebro i nanosrebro mają potencjał toksyczny, chociaż toksyczność u ludzi wydaje się być niska. Ogólnie rzecz biorąc, potrzeba więcej informacji na temat możliwego udziału Ag w toksyczności środowiskowej i ludzkiej oraz w pojawieniu się i mechanizmie oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe. Aktualne dowody z recenzowanej literatury budzą pewne obawy dotyczące możliwego wpływu na zdrowie ciągłej ekspozycji na Ag. Obawy te budzą wątpliwości co do zwiększonego wykorzystania produktów zawierających Ag, w szczególności w przypadku produktów konsumpcyjnych, które nie są powiązane z uzasadnionymi i wymiernymi korzyściami. Gdy Ag są stosowane w produktach konsumenckich, należy zachować ostrożność, aby produkty konsumenckie/higieniczne uwalniały srebro wystar-

czające do zapewnienia funkcjonalności/skuteczności [22]. The Royal Academy of Engineering [23] stwierdza, że ramy regulacyjne są obecnie odpowiednie, chociaż nadal istnieje niepewność co do względnej toksyczności i korzyści terapeutycznych/odżywczych wielu nanomateriałów. Prowadzone są badania, które dadzą dane na temat korzyści i ryzyka; powinno to pomóc w regulacji rozporządzenia. W przepisach dotyczących rejestracji, oceny i udzielania zezwoleń na stosowanie chemikaliów (REACH) nie ma szczególnych przepisów dotyczących nanomateriałów. Jednym z najważniejszych problemów, które należy rozwiązać, jest wymóg ciągłego dialogu ze społeczeństwem na temat nanotechnologii. Dobre publiczne zaangażowanie jest procesem dwukierunkowym, który zwiększa zrozumienie postaw społecznych i istnieje bariera w akceptacji nowych technologii przez konsumentów.

The Royal Society and Royal Academy of Engineering w swoim raporcie [24] stwierdza, że dopóki nie dowiemy się więcej o wpływie nanocząsteczek i nanorurek na środowisko, zaleca się unikania w miarę możliwości uwalniania wytworzonych nanocząsteczek i nanorurek do środowiska. W szczególności zaleca się, żeby fabryki i laboratoria badawcze traktowały wytworzone nanocząsteczki i nanorurki tak, jakby były niebezpieczne, i dążyły do zmniejszenia lub usunięcia ich ze strumieni odpadów. Zaleca się także, żeby wykorzystanie wytworzonych nanocząsteczek w postaci wolnej (to jest nie utrwalonej w matrycy) w zastosowaniach środowiskowych, takich jak remediacja, było zabronione do momentu podjęcia odpowiednich badań i wykazania, że potencjalne korzyści przeważają nad potencjalnym ryzykiem. Zaleca się także, aby przemysł, jako integralna część procesu innowacji i projektowania produktów i materiałów zawierających nanocząstki lub nanorurki, oceniał ryzyko uwolnienia tych składników w całym cyklu życia produktu i udostępniał te informacje właściwym organom regulacyjnym. Raport zaleca również, aby składniki w postaci nanocząstek zostały poddane pełnej ocenie bezpieczeństwa przez odpowiedni naukowy organ doradczy, zanim zostaną dopuszczone do stosowania w produktach.

Mając na uwadze dotychczasowy stan badań nad nanomateriałami i rozwój nanotechnologii na świecie i w Polsce, Państwowa Inspekcja Pracy opublikowała praktyczny przewodnik [25] dot. postępowania z nanomateriałami i skutecznego zabezpieczania się przed nimi. W przewodniku tym proponuje się przedsięwzięcie środków ostrożności ponieważ do dnia dzisiejszego nie opublikowano jednoznacznych wyników badań, które dokumentują skutki działania nanomateriałów na organizm człowieka, a szczególnie na organy, w których mogą się one kumulować. Dlatego też należy zachować szczególną ostrożność podczas pracy z nanomateriałami i ściśle przestrzegać wszelkich zaleceń i instrukcji bezpieczeństwa, jeśli takowe są dostępne. Przed spożywaniem posiłków niezbędne jest zachowanie odpowiedniej higieny poprzez mycie rąk i twarzy, a po pracy wskazane jest umycie całego ciała. Małe wymiary nanomateriałów i ich właściwości nie dają gwarancji, że kąpiel pod prysznicem usunie z po-

wierzchni skóry cały zgromadzony nanomateriał. Mając na uwadze możliwość wystąpienia nanomateriałów, niezbędne jest utrzymanie na stanowisku pracy odpowiedniej wymiany powietrza, w tym kierunku przepływu powietrza, co zmniejsza narażenie na ten czynnik, ponadto wskazane jest stosowanie ochrony rąk uniemożliwiającej penetrację skóry lub przenoszenie czynnika na rękach do układu trawiennego. W sytuacji, gdy nanomateriał jest sklasyfikowany jako niebezpieczna substancja chemiczna, użytkownik powinien otrzymać kartę charakterystyki zawierającą informacje o właściwościach makroskopowych, a najlepiej informację o właściwościach takiego nanomateriału. W miejscach, gdzie zidentyfikowane zostaną źródła nanomateriałów, bezwzględnie należy wykonywać zalecenia służb bhp działających w zakładzie. Według opinii Komitetu Naukowego ds. Pojawiających się i Nowo Rozpoznanych Zagrożeń dla Zdrowia, nanomateriały nie niosą szczególnego ryzyka. Nie wykazano z całą pewnością, że materiały złożone z kilku rodzajów nanomateriałów rzeczywiście mają nowe niebezpieczne właściwości. Przypominają normalne substancje chemiczne pod tym względem, że niektóre z nich mogą być toksyczne, a inne nie. Ewentualne ryzyko związane jest z konkretnymi nanomateriałami i ich zastosowaniami.

Podsumowanie

Nanomateriały stają się coraz ważniejszą gałęzią w rozwijającej się dziedzinie nauki i gospodarki. Wielkie znaczenie nanotechnologii wynika z coraz większych możliwości poznawania zjawisk w nanoskali, znajdujących ogromne, potencjalne zastosowanie komercyjne. Nanomateriały wykazują nowe, interesujące własności w porównaniu do dotychczas poznanych makroskopowych materiałów, które wynikają nie ze składu chemicznego czy właściwości chemicznych, ale z bardzo małych rozmiarów cząstek i być może ich kształtów. Jednakże, w przeciwieństwie do dobrze znanych i udokumentowanych własności materiałów w skali makro ciągle nie wiemy zbyt wiele o wpływie nanomateriałów na nasze zdrowie, co jest zrozumiałe ze względu na młodą dziedzinę, jaką jest nanotechnologia. Wiele państw i instytucji ponadnarodowych opracowuje własne standardy dot. nanomateriałów i nanotechnologii. Nowe opracowania w tej dziedzinie są zgodne już co do jednego. Powszechnie uznaje się, że nanomateriały charakteryzują się co najmniej jednym wymiarem w zakresie nanometrów (1–100 nm). Większość organizacji potwierdza ten opis. Niektóre rozszerzają go o cały zakres nano- (1–999 nm), a inne zwracają uwagę na umowność sztucznie ustalonych granic (np. dla 1 nm). Postępujący, szybki rozwój nauk w tej dziedzinie może sugerować kolejne zmiany, dlatego należy domniemywać, że dzisiaj wypracowane definicje mogą ulec zmianie.

Bezpieczeństwo stosowania nanomateriałów jest badane przez wielu badaczy, jednostki naukowe, przemysł oraz ciała doradcze rządów na całym świecie. Wyniki badań są niejednoznaczne i rozbieżne. Jednakże część wyników wskazuje na istnienie realnego niebezpieczeństwa ze względu na toksyczne, mutagenne lub kancerogenne własności nowych materiałów. W związku z tym nanomateriały powinny być dalej badane, a ich dostępność limitowana do tych najlepiej poznanych i bezpiecznych. W licznych opracowaniach wskazuje się na obowiązek informacyjny o składzie i właściwościach fizykochemicznych nanomateriałów. Sugeruje się również znalezienie ponadnarodowego porozumienia i stworzenia międzynarodowej bazy nanomateriałów.

Produkcja i używanie nanomateriałów stanowi poważne wyzwanie, jeśli chodzi o możliwe sytuacje narażenia ludzi (np. poprzez wdychanie, połykanie, wchłanianie przez skórę itp.). Podobnie jak zrozumienie roli właściwości fizykochemicznych. Wyzwanie to dotyczy również badania nanomateriałów w różnych mediach środowiskowych (tj. powietrzu, wodzie i glebie), a także podczas ich cyklu życia (tj. produkcji, przetwarzania, użytkowania i usuwania). Pomimo niewątpliwych zalet niektórych nanomateriałów, a także dlatego, że wiedza o nich jest nadal niepełna, powinno się je traktować jako obarczone ryzykiem i stosować z umiarem.

Biorąc pod uwagę, że istnieje duży potencjał w badaniu aspektów związanych z wytwarzaniem i użyciem nanomateriałów, to bezpieczeństwo stosowania nanomateriałów staje się perspektywicznym kierunkiem badań w dziedzinie nanotechnologii i nanomateriałów.

Literatura

[1] Chaudhry Q (2012). Current and projected applications of nanomaterials. WHO Workshop on Nanotechnology and Human Health: Scientific Evidence and Risk Governance. Bonn, Germany, 10–11 December 2012.

[2] Nanonauka i nanotechnologia, Narodowa Strategia dla Polski, MNiSW, Warszawa 2006.

[3] Nanotechnology Market By Type (Nanocomposites, Nanofibers, Nanoceramics, Nanomagnetics); By Application (Medical diagnosis, Energy, ICT, Nano-EHS); By End-Users (Electronics, Pharmaceuticals, Biotechnology, Textile, Military) - Forecast (2016-2021).

[4] http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0604/Osman-0604.html

[5] Proponowane kierunki rozwoju nauki i technologii w Polsce do 2020 roku (MNiI, Warszawa, 2004).

[6] Foresight technologiczny przemysłu – InSight2030: aktualizacja wyników oraz krajowa strategia inteligentnej specjalizacji (smart specialization, MG, Warszawa 2012).

[7] ISO/TS 80004-1:2015
[8] ISO/TS 27687:2008
[9] Nanomaterials. European Commission, 18 October 2011.
[10] EC/1223/2009
[11] http://www.oecd.org/about/0,3347,en_2649_37015404_1_1_1_1_1,00.htm
[12] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, Scientific Basis for the Definition of the Term "nanomaterial", 2010.
[13] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, 2007.
[14] https://www.nano.gov
[15] WHO Nanotechnology and human health: Scientific evidence and risk governance. Report of the WHO expert meeting 10–11, December 2012, Bonn, Germany. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2013.
[16] U.S. Food & Drug Administration, 2006.
[17] U.S. Food and Drug Administration 2018 National Center for Toxicological Research Nanotechnology Programs Evaluating Potential Toxicity of Nanomaterials in FDA-Regulated Products.
[18] U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration 2014, Guidance for Industry Safety of Nanomaterials in Cosmetic Products.
[19] U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration 2017 Drug Products, Including Biological Products, that Contain Nanomaterials Guidance for Industry.
[20] The House of Lords, Science and Technology Committee (Wielka Brytania) - „Nanotechnologies and Food".
[21] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, Final Opinion on the Guidance on the Determination of Potential Health Effects of Nanomaterials Used in Medical Devices, January 2015.
[22] Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks, Nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance.
[23] The Royal Academy of Engineering (www.raeng.org.uk 2009).
[24] Royal Society and Royal Academy of Engineering, Nanosciences and nanotechnologies: opportunities and uncertainties (RS_&_RAEng_2004).
[25] Państwowa Inspekcja Pracy Nanotechnologie 2015.