

Anexa 7. Riscuri legate de utilizarea nanotehnologiilor

Exista o serie de *potentiale pericole pentru sanatatea si siguranta utilizatorilor* nanotehnologiilor.

Incendii si explozii. Desi nu exista informatii suficiente pentru prezicerea riscurilor la incendii si explozii asociate nanopulberilor, materialele combustibile la scara nano ar putea prezenta un risc mai crescut fata de materialul neprelucrat in cantitate similara, datorita proprietatilor lor unice. Prin micșorarea marimii particulelor materialului combustibil se poate reduce energia minima de aprindere si respectiv creste energia si viteza de ardere, astfel incat materialele relativ inerte pot deveni foarte combustibile. Astfel, raspandirea „nanomaterialelor” combustibile in aer poate aduce riscuri mai ridicate decat a materialelor cu o compozitie asemanatoare. Anumite nanomateriale sunt realizate pentru a genera caldura prin succesiunea de reactii la nanoscala. In cazul unor metale, riscul la explozii poate creste semnificativ pe masura ce marimea particulelor scade.

Activitatea ridicata a materialelor la scara nano reprezinta baza integrarii acestora in nanoenergetica. De exemplu, Al/MoO₃ sub forma nano se aprinde de 300 de ori mai repede decat materialul corespunzator la scara micro.

Totusi, nu s-a stabilit o limita maxima a dimensiunilor de particule sub care explozia pulberilor nu are loc si nu exista foarte multe date referitoare la pericolul de explozie si autoaprindere a nanoparticulelor. In aceste conditii se considera ca multe tipuri de nanoparticule prezinta potential de a genera explozii.

Reactii catalitice. Particulele cu diametrul in domeniul nano, precum si materialele poroase nanostructurate au fost utilizate multi ani drept catalizatori eficienti pentru marirea vitezei de reactie sau pentru micșorarea temperaturii necesare reactiilor de a se produce in lichide sau gaze. In functie de compozitia si structura lor, anumite nanomateriale pot initia reactii catalitice si astfel pot mari energia de ardere, respectiv de explozie, care nu ar fi fost anticipata de altfel doar din compozitia lor chimica

Expunerea la locul de munca.

In general, este probabil ca procesele generatoare de nanomateriale in faza de gaz sau utilizarea sau producerea de nanomateriale sub forma de pulberi sau suspensii solutii (de exemplu, in mediile lichide) sa prezinte cel mai mare risc pentru eliberarea de nanoparticule.

Amploarea expunerii la nanoparticule atunci cand se lucreaza cu nanopulberi depinde de probabilitatea ca nanoparticulele sa fi fost eliberate din pulberi in timpul manipularii. Cercetari active sunt efectuate pentru a determina cantitativ modul in care diferite nanomaterialele sunt dispersate. Dispozitivele formate pe baza de nanostructuri, cum ar fi circuite integrate, prezinta un risc minim de expunere la nanoparticule in timpul manipularii. Cu toate acestea, unele dintre procesele utilizate la productia lor poate duce la expunerea la nanoparticule (de exemplu, expunerea la compusi comerciali de lustruire care contin nanoparticule, sau expunerea la nanoparticule care sunt dispersate accidental sau create in timpul proceselor de fabricatie si de manipulare). In mod asemanator, componentele de mari dimensiuni formate din nanocompozite cel mai probabil ca nu vor prezenta risc semnificativ de expunere. Cu toate acestea, in cazul in care astfel de materiale sunt utilizate sau manipulate intr-un mod care poate genera particule nanostructurate (de exemplu taiere, macinare), sau sufera procese de degradare care duc la eliberarea de materiale nanostructurate, atunci expunerea poate avea loc prin inhalare, ingestie si/sau penetrare cutanata a acestor particule.

Factorii care afecteaza expunerea la nanoparticule fabricate includ cantitatea de material utilizat, dar si daca materialul poate fi usor dispersat (in cazul pulberilor) sau formeaza spray-uri sau picaturi in aer (in cazul de suspensii). Gradul de izolare si durata de utilizare vor influenta, de asemenea, expunerea. In cazul materialului produs in aer, marimea particulelor sau picaturilor va determina daca materialul poate intra in tractul respirator precum si locul in care este cel mai probabil sa se depuna.

Pana in prezent nu exista suficiente informatii pentru a anticipa toate situatiile si scenariile la locul de munca care ar putea duce la o expunere la nanomateriale. Cu toate acestea, exista o serie de *factori de la locul de munca care pot mari riscul de expunere:*

- lucrul cu nanomaterialele in medii lichide fara protectie adecvata (de exemplu, manusi), va creste riscul de expunere a pielii
- lucrul cu nanomaterialele in medii lichide in timpul operatiunilor de turnare sau de amestecare sau in cazul in care este implicat un grad ridicat de agitatie, va conduce la o probabilitate crescuta de formare de picaturi inhalabile si respirabile
- generarea de nanoparticule in faza gazoasa in sistemele ne-inchise va creste sansele de eliberare aerosoli la locul de munca
- manipularea pulberilor nanostructurate va duce la posibilitatea de a aerosoliza
- intretinerea echipamentelor si a proceselor utilizate pentru producerea sau fabricarea de nanomateriale va prezenta un risc de expunere posibil pentru lucratorii care efectueaza aceste activitati
- curatarea sistemelor de colectare a prafului utilizate pentru captarea de nanoparticule va prezenta risc la expunere atat pentru piele cat si prin inhalare

Caracterizarea si evaluarea expunerii la nanoparticule

Din textul raportului: Pentru moment, nanotehnologiile se afla sub protectia legislatiei curente, cum ar fi reglementarea REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances - regulament al Comunitatii Europene referitor la substante chimice si folosirea lor in mediu in conditii de securitate), dar cunostintele in ceea ce priveste caracterizarea nanomaterialelor, riscul si expunerea la ele trebuie perfectionate in viitor si *va trebui stabilita o legislatie specifica*.

Daca inainte de „REACH” ii revenea victimei misiunea de a dovedi efectul negativ al unei substante asupra sanatatii sale, de acum revine industriei sa dovedeasca inocuitatea produselor chimice pe care le scoate pe piata sau le importa. Aceasta schimbare de optica ilustreaza evolutia comportamentelor fata de riscuri si generalizarea tendintei de anticipare a eventualelor consecinte negative ale utilizarii diverselor produse sau tehnici, in domeniul profesional. In ceea ce priveste potentialul economic si necesitatea protectiei mediului inconjurator pe care il reprezinta nanotehnologiile trebuie neaparat sa dispunem de un cadru regulamentar stabil care sa permita industriei comunitare sa exploateze din plin progresele nanotehnologiilor.

La inceputul anului 2009, REACH a fost completat de Regulamentul privind clasificarea, etichetarea si ambalarea substantelor si a amestecurilor [Regulamentul (CE) nr. 1272/2008 al Parlamentului European si al Consiliului]. Aceste acte legislative sunt aplicabile in toate statele membre ale UE, fara a fi necesara transpunerea lor in legislatia nationala. In anul 2011, ECHA (European Chemical Agency) isi va intensifica activitatea de consiliere stiintifica si tehnica oferita Comisiei si statelor membre, exploatand la maxim platformele sale stiintifice si activitatile de evaluare si gestionare a riscurilor. Aceasta va viza, in principal, informatii privind tipurile de nanomateriale si utilizările inregistrate legate de nanomateriale ce vor fi cuprinse intr-un raport pentru Comisia Europeana.

De standardizarea in domeniul nanotehnologiilor se ocupa Comitetul tehnic ISO/TC 229. Unul dintre cele mai recente rapoarte tehnice ISO din anul 2010, ISO/TR 11360, stabileste un sistem de clasificare sub forma arborescenta, denumit „arbore nano”, care reprezinta arborele domeniului nanotehnologiilor, punandu-se in evidenta relatiile dintre diferitele concepte. Elementele fundamentale si generale sunt definite ca fiind trunchiul principal al arborelui, iar nanomaterialele sunt diferite in functie de structura lor, de natura lor chimica, precum si de alte proprietati. Acest document va fi util in numeroasele discipline stiintifice si tehnice implicate in cercetare, industrie si sectorul public. De asemenea, Comitetul tehnic ISO/TC 229 coopereaza strans cu WPMN (Working Party on Manufactured Nanomaterials) apartinand OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) si elaboreaza protocoale pentru caracterizarea fizico-chimica a nanomaterialelor, inainte ca acestea sa fie testate din punct de vedere al sanatatii si al mediului, precum si ghiduri de securitate ocupationala si evaluare a riscurilor. Alte informatii referitoare la impactul nanomateriale asupra mediului, sanatatii si sigurantei in munca sunt furnizate de: i) International Council on Nanotechnology (organizatie menita sa dezvolte si sa comunice informatii cu privire la potentialele riscuri de mediu si sanatale ale nanotehnologiei, promovand astfel reducerea, in timp, a riscurilor si maximizarea beneficiilor sociale); ii) GoodNanoGuide (un site privind practicile profesionale pentru

manipularea in conditii de siguranta a nanomaterialelor; iii) Virtual Journal of NanoEHS (o colectie de abstracte legate de cercetarea privind impactul nanomaterialelor asupra mediului, sanatatii si sigurantei in munca) etc.

Profiluri individuale de toxicitate

Nanoparticulele de carbon (in special nanotuburile de carbon) au intrat recent in vizorul mass-mediei datorita studiilor de toxicitate care au oferit prime indicii referitoare la un comportament similar cu cel al azbestului in tesutul ficatului [C. A. Poland et al. 2008; M. Pacurari et al. 2008, K. Kostaleros et al. 2008]. S-a observat totusi ca toxicitatea depinde de raportul lungime-diametru, starea de aglomerare, caracteristicile de suprafata si prezenta unor mici impuritati ale catalizatorilor metalici [K. Pulskamp et al. 2006; P. Wick et al. 2007].

Dioxidul de titan se poate aplica sub forma de anatase sau rutil, prima forma (cel mai adesea folosita pentru aplicatiile foto-catalitice) fiind considerat in general ca fiind cea mai toxica. [C. M. Sayes et al. 2006]. Studiile au aratat ca expunerea pielii intacte la TiO_2 nanodimensional nu afecteaza sanatatea [IRGC 2008], dar penetrarea prin pielea deteriorata ar putea-o afecta [SCCP 2007]. O privire cuprinzatoare asupra efectelor asupra sanatatii este oferita de NIOSH [Draft Nov. 22, 2005]. Nano- TiO_2 ar putea (in anumite conditii) prezenta potential genotoxic si cauzeaza efecte inflamatorii in urma inhalarii. Mai mult, expunerea indelungata la TiO_2 anatase prezinta semne care indica efecte carcinogene, deteriorarea ADN-ului, precum si efecte legate de dezvoltarea sistemului nervos central al fatului, sugerand posibilitatea unor efecte reprotoxice la oameni [M. Simizu et al. 2009].

Dioxidul de siliciu poate fi amorf sau cristalin. Conform studiilor realizate [IRGC, 09-2008] nano- SiO_2 amorf produs pe cale sintetica este solubil in apa, netoxic, si este in mod normal tratat ca factor de risc uman legat de toxicitate similar cu praful de silice non-nano amorf. Oricum, in functie de metoda de fabricare, SiO_2 amorf poate fi contaminat cu SiO_2 cristalin, care, in functie de fractia de cristalinitate, afecteaza toxicitatea intregului esantion. Silicele cristaline sunt foarte toxice si se stie ca provoaca silicoza in urma expunerii ocupationale.

Se cunosc putine informatii despre *toxicitatea nano-argintului* pentru organismul uman. In urma studiilor realizate recent [S. W. P. Wijnhoven et al. 2009] s-a ajuns la concluzia ca, desi argintul obisnuit este relativ netoxic, nano-argintul inhalat sau inghitit poate patrunde in fluxul sanguin si ajunge in sistemul nervos central unde poate provoca efecte adverse mai severe decat cele cauzate de argintul obisnuit. Unul din motivele pentru care ne putem astepta la efecte mai severe se datoreaza suprafetei mari a nanoparticulelor, care va duce la eliberarea unei concentratii relativ mai mari de ioni de argint dizolvati (si reactivi).

Monitorizarea expunerilor la locul de munca

In prezent, nu exista nici o metoda de prelevare de probe care sa poata fi folosita la caracterizarea expunerii la nano-aerosoli. Prin urmare, orice incercare de a caracteriza expunerea la locul de munca la nanoparticule trebuie sa implice o abordare multilaterala prin incorporarea mai multor tehnici de esantionare.

Studiile indica faptul ca dimensiunea particulelor joaca un rol important in determinarea posibilelor efecte adverse ale nanoparticulelor asupra sistemului respirator, prin influentarea naturii fizice, chimice si biologice a materialului; prin modificarea dozei de suprafata de particule depuse, precum si permitand particulelor depuse sa se mute mai usor catre alte parti ale corpului.

Probele de aerosoli pot fi colectate folosind esantionarea inhalabila, toracica, sau respirabila, in functie de zona sistemului respirator mai susceptibil la particulele inhalate. Informatiile actuale sugereaza ca o mare parte a nanoparticulelor inhalate se vor depune in regiunea de schimb de gaze a plamanilor, ceea ce sugereaza folosirea de esantioane respirabile. Esantioanele fractionate respirabile vor colecta, de asemenea, o valoare nominala de particule nanometrice in diametru, care se pot depozita in caile respiratorii superioare si care in cele din urma pot fi eliminate sau transportate catre alte parti ale corpului.

Masurarea in timp real (citire directa) a concentratiilor de aerosoli nanometrici este limitata de sensibilitatea instrumentului pentru a detecta particule mici.

Exista relativ putine tehnici care monitorizeaza expunerea cu privire la aria suprafatei a aerosolilor. Adsorbtia izotermica este o tehnica standard off-line utilizata pentru masurarea suprafatei de contact specifice a pulberilor care poate fi adaptata pentru masurarea suprafatei de contact specifice a probelor de aerosoli colectate. Cele mai multe dintre instrumentele existente pentru masurarea aerosolilor sunt proiectate pentru particule sferice. De aceea sunt necesare instrumente capabile sa masoare rapid si in timp real aerosolii aglomeratelor de nanoparticule.

Masuri de precautie: Procedurile Controlului Expunerilor

Evaluarea riscului nanoparticulelor presupune:

- evaluarea pericolului: asupra plamanilor (prin inhalare); asupra pielii (prin expunere); asupra tractului digestiv (prin ingerare); pericol de explozie sau autoaprindere

- evaluarea expunerii prin identificarea raspunsurilor la urmatoarele intrebari:

1. Care sunt activitatile unde populatia poate fi expusa nanoparticulelor (productie, curatenie, mentenanta, transport, stocare);
2. Cine poate fi expus in cadrul fiecarei activitati (muncitori, vizitatori, contractori, manageri);
3. Care sunt potentialele cai de expunere (inhalare, ingestie sau penetrarea dermei);
4. Care sunt sansele de expunere (munca de rutina sau accidental);
5. Cat de dens se expun (continuu, intermitent, rar);
6. Pot fi nanomaterialele prezente in aer sau pe suprafata locului de munca;
7. La ce nivel este populatia expusa si cat timp;
8. Ce masuri de control se pot aplica pentru fiecare activitate.

Controale ingineresti. In general, tehnicile de control cum ar fi izolarea sursei (de exemplu, izolarea sursei generatoare de nanoparticule de prezenta muncitorilor) si sistemele de ventilatie locale ar trebui sa fie eficiente la capturarea nanoparticule din aer, pe baza a ceea ce este cunoscut ca miscarea si comportamentul nanoparticulelor in aer. Utilizarea sistemelor de ventilatie ar trebui sa fie proiectata, testata si intretinuta utilizand abordari recomandate de specialisti.

Eficienta colectarii de praf a filtrelor. Cunostintele actuale arata ca un sistem de ventilatie prin evacuare bine conceput, cu un filtru de particule din aer cu o eficienta inalta (HEPA), ar trebui sa elimine in mod eficient nanoparticulele.

Practicile de munca. Incorporarea bunelor practici de lucru intr-un program de gestionare a riscurilor poate ajuta la minimizarea expunerii lucratorilor la nanomateriale. Exemple de bune practici pot include urmatoarele:

- zonele de lucru trebuie sa fie curatate la sfarsitul fiecarui schimb de lucru (la un nivel minim) folosind fie un aspirator cu filtru HEPA sau metode de stergere umeda. Maturarea uscata sau nisele de aer nu ar trebui sa fie folosite la curatarea zonelor de lucru. Curatenia ar trebui sa se desfasoare intr-un mod care previne lucratorul sa fie in contact cu deseurile; eliminarea tuturor deseurilor ar trebui sa respecte regulile de stat aplicabile si reglementarile locale
- depozitarea si consumul de alimente sau bauturi la locurile de munca ar trebui sa fie impiedicate in cazul in care sunt manipulate nanomaterialele
- spalarea pe maini ar trebui sa fie inlesnita iar lucratorii incurajati la aceasta practica inainte de a manca, fuma sau la iesirea de la locul de munca.
- dusurile si cabinele pentru schimbarea hainelor ar trebui sa fie asigurate pentru a preveni contaminarea accidentala a altor zone (inclusiv a caminelor), cauzate de transferul de nanoparticule pe haine si de piele.

Imbracaminte de protectie personala. In prezent, nu sunt inca disponibile ghiduri cu privire la selectarea imbracamintii sau a altor materiale pentru imbracaminte pentru prevenirea expunerii pielii la nanoparticule. Eficienta de penetrare a nanoparticulelor nu a fost inca studiata. Cu toate acestea, chiar si pentru pulberi la scara macro, este stiut faptul ca echipamentul de protectie a pielii (de exemplu, costume, manusi si alte articole de imbracaminte de protectie) este foarte limitat in eficacitatea sa de a reduce sau controla expunerea dermica. Cu toate acestea, desi nanoparticulele pot

patrunde in epiderma, au existat putine studii care sa sugereze ca penetrarea duce la boala; inca nu au fost propuse exista standarde de expunere dermica.

Protectie respiratorie. Utilizarea protectiei respiratorii este adesea necesara atunci cand controalele ingineresti si administrative nu mentin in mod adecvat expunerea lucratorilor la contaminantii din aer sub o limita reglementata sau sub o tinta de control intern. In prezent, nu exista limite specifice de expunere pe calea aerului la nanoparticulele fabricate, desi exista limite de expunere la locul de munca precum si ghiduri pentru particule mai mari de compozitie chimica asemanatoare. Dovezi stiintifice actuale indica faptul ca nanoparticulele pot fi mai reactive din punct de vedere biologic decat particulele mai mari de compozitie chimica similara si, astfel, pot prezenta un risc pentru sanatate mai mare atunci cand sunt inhalate.

Curatirea și inlaturarea/eliminarea nanomaterialelor. In prezent nu sunt disponibile indicatii specifice privind curatirea scurgerilor de nanomateriale sau a suprafetelor contaminate. Pana cand informatiile relevante vor fi disponibile, ar fi prudent sa se puna bazele unor strategii pentru scurgeri si suprafete contaminate cu practicile curente bune, impreuna cu informatiile disponibile privind riscurile expunerii si importanta relativa a diferitelor cai de expunere. Abordarile standard pentru curatirea pulberilor si scurgerilor de lichid includ utilizarea de aspiratoare cu filtre HEPA, umectarea pulberilor folosind lavete umezite cu care sa se stearga pulberile si aplicarea materialelor absorbante sau a separatoarelor de lichid. Metodele de curatare umeda cu săpunuri sau uleiuri de curatare sunt de preferat. Metodele de curatare cu presiune cum ar fi curatirea uscata sau prin utilizarea aerului comprimat ar trebui evitate sau sa fie utilizate cu precautie astfel incat particulele suspendate de catre actiunea de curatare sa fie colectate de filtrele HEPA.

Supravegherea Sanatatii Ocupationale

Cercetare - subiecte critice de cercetare

Toxicitate:

- investigarea si determinarea proprietatilor fizice si chimice (ex: dimensiune, forma, solubilitate), care influenteaza toxicitatea potentiala a nanoparticulelor;
- evaluarea efectelor pe termen scurt si pe termen lung date de nanomaterialele in organe si tesuturi (ex: plamani);
- stabilirea mecanismelor biologice pentru potentialele efecte toxice;
- crearea si integrarea de modele pentru a ajuta la evaluarea eventualelor pericole;
- determinarea unei masuratori alta decat masa este mai potrivita pentru a determina toxicitatea

Evaluarea riscurilor:

- determinarea probabilitatii ca datele actuale expunere-raspuns (umane sau animale) sa poata fi utilizate in identificarea si evaluarea potentialelor pericole la locul de munca;
- dezvoltarea unui cadru pentru evaluarea pericolelor potentiale si estimarea expunerii potentiale la nanomateriale la locul de munca.

Epidemiologie și supraveghere:

- evaluarea studiilor epidemiologice la locurile de munca existente atunci cand se utilizeaza nanomaterialele;
- identificarea lacunelor de cunostinte unde studiile epidemiologice ar putea avansa intelegerea nanomaterialelor;
- evaluarea probabilitatii de realizare de noi studii;
- integrarea problemelor de sanatate si securitate in nanotehnologie in metodele existente de supraveghere a pericolelor si stabilirea necesitatii unor metode de screening suplimentare;
- folosirea sistemelor existente pentru schimbul de date si informatii despre nanotehnologie.

Controale:

- evaluarea eficientei controalelor tehnice la protejarea lucratorilor din mediu cu nanoaerosoli si dezvoltarea de noi controale in reducerea expunerii profesionale la nanoaerosoli respectiv dezvoltarea de noi controale acolo unde este necesar;

- evaluarea si imbunatatirea echipamentului individual de protectie actual;
- dezvoltarea de recomandari pentru prevenirea sau limitarea expunerilor profesionale la nanoaersoli (ex: testarea protectiei respiratorii);
- evaluarea adecvării tehnicilor de control acolo unde sunt necesare informatii suplimentare;
- evaluarea eficacitatii materialelor alternative.

Metode de masurare:

- evaluarea metodelor de masurare a masei de particule respirabile din aer
- determinarea daca acest tip de masuratoare poate fi utilizat pentru a masura nanomaterialelor;
- dezvoltarea si metode practice de testare pe teren pentru a masura cu precizie nanomaterialele din aer la locul de munca
- dezvoltarea sistemelor de testare si evaluare pentru a compara si valida instrumente de prelevare de probe.

Expunere și doze:

- stabilirea factorilor cheie care influenteaza productia, dispersia, acumularea, si reintroducerea nanomaterialelor la locul de munca;
- evaluarea expunerii posibile atunci cand nanomaterialele sunt inhalate sau se depun pe piele;
- determinarea modurilor de expunere posibile in functie de procesul de munca;
- stabilirea a ceea ce se intampla cu nanomaterialele odata ce intra in organism.

Siguranta:

- identificarea practicilor de munca actuale care nu prevad masuri de precautie adecvate impotriva expunerilor;
- recomandarea practicilor alternative de lucru pentru a elimina sau a reduce expunerile la locul de munca.

Recomandari și Orientare:

- folosirea datelor stiintifice disponibile cele mai bune pentru a face recomandari intermediare privind siguranta la locul de munca si practicile de sanatate in timpul productiei si utilizarii nanomaterialelor;
- evaluarea si actualizarea limitelor de expunere ocupationala la particule din aer produse in masa pentru a se asigura bune practici de precautie in continuare.

Comunicare și Educatie:

- stabilirea de parteneriate pentru a permite identificarea si schimbul de necesitate in cercetare, de abordari si rezultate
- dezvoltarea si formarea prin diseminare si materiale educationale a lucratorilor si a profesionistilor din domeniul sanatatii si sigurantei.

Aplicatii:

- identificarea modurilor de intrebuintare a nanotehnologiei pentru aplicatii in domeniul securitatii si sanatatii in munca;
- evaluarea si diseminarea prin aplicatii eficiente catre lucratorii si profesionistii din domeniul de securitate in munca si a cadrelor medicale.