



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

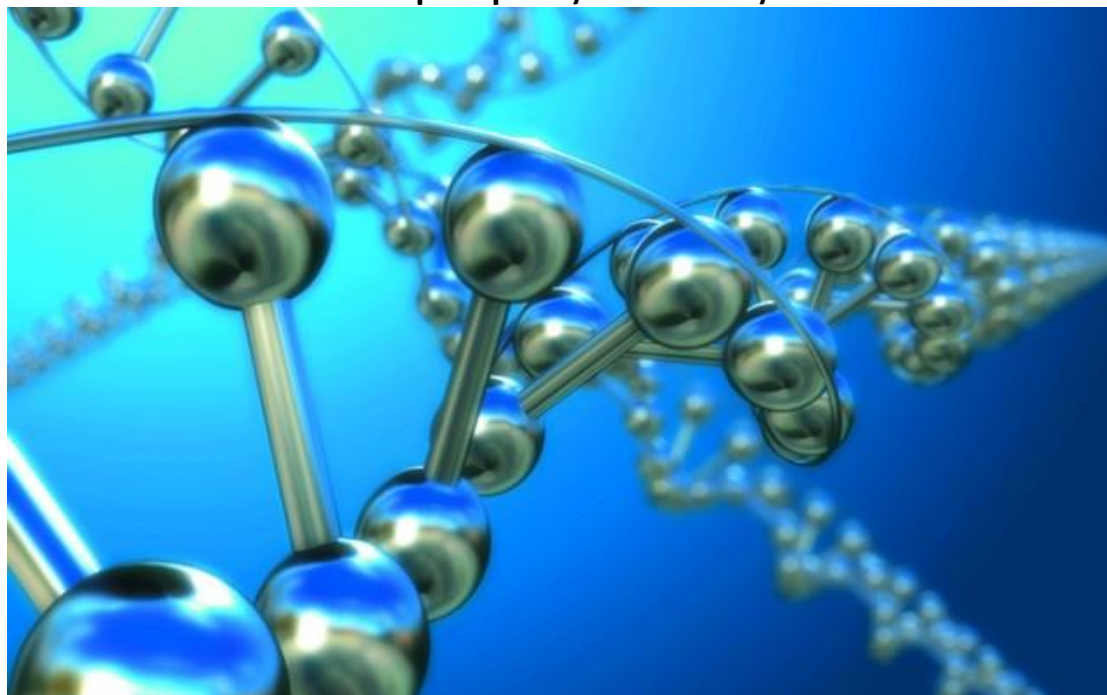
**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**



**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

Διπλωματική Εργασία

**Νανοσωματίδια στο Χώρο Εργασίας
Διαδικασίες Παραγωγής-Εκτίμηση Έκθεσης Εργαζομένων
Αναμενόμενες Επιπτώσεις**



**Δεστές Δημήτριος Α.Μ. Π/1205
Επιβλέποντες Καθηγητές: Αρχοντούλα Χαλουλάκου
Ιωάννης Ζιώμας**

ΑΘΗΝΑ 2015



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

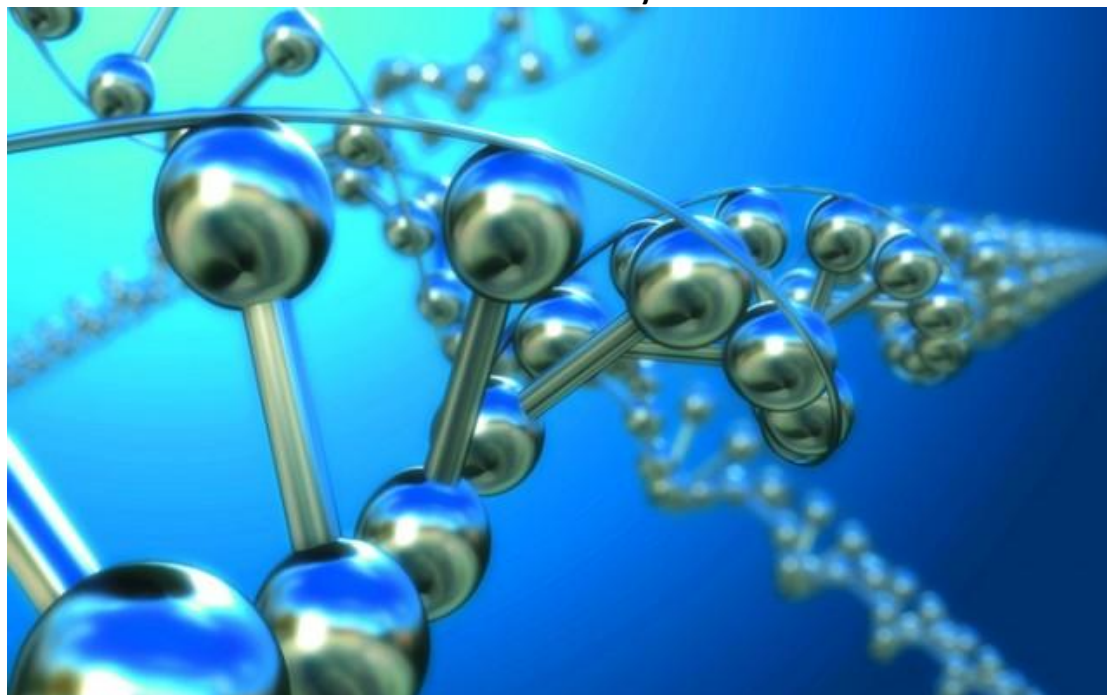
**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**



**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
«ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

Διπλωματική Εργασία

**Νανοσωματίδια στο Χώρο Εργασίας
Διαδικασίες Παραγωγής-Εκτίμηση Έκθεσης Εργαζομένων Αναμενόμενες
Επιπτώσεις**



**Δεστές Δημήτριος Α.Μ. Π/1205
Επιβλέποντες Καθηγητές: Αρχοντούλα Χαλουλάκου
Ιωάννης Ζιώμας**

ΑΘΗΝΑ 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Νανοσωματίδια στο Χώρο Εργασίας: Διαδικασίες Παραγωγής – Εκτίμηση Έκθεσης Εργαζομένων – Αναμενόμενες Επιπτώσεις» εκπονήθηκε, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Οργανωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων» με ειδίκευση «Συστήματα Διαχείρισης Ενέργειας και Προστασίας Περιβάλλοντος» που προσφέρεται από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και από το τμήμα Βιομηχανική Διοίκησης και Τεχνολογίας του Πανεπιστημίου Πειραιά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσοι συνέβαλαν στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας. Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα Καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. κ. Α. Χαλουλάκου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τη στήριξη, τις σημαντικές συμβουλές και υποδείξεις σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετώπισα, αλλά και για την υπομονή και κατανόησή της σε πολλά θέματα.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Ι. Ζιώμα για το συνεπικουρικό του ρόλο στην εργασία, την κατανόηση και την πολύτιμη βοήθειά του. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον δόκτορα Χημικό Μηχανικό Α. Καραβανά, που μαζί με την κ.Α. Χαλουλάκου και τον κ.Ι.Ζιώμα θα μου κάνουν την τιμή να συμμετέχουν στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Κλείνοντας, θα ήθελα να αναφερθώ σε ανθρώπους εκτός του ακαδημαϊκού περιβάλλοντος, που αποτελούν ορόσημα στη ζωή μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω, λοιπόν, την οικογένειά μου της οποίας η πίστη στις δυνατότητες μου αποτέλεσε κινητήρια δύναμη για όλους τους στόχους και τα όνειρά μου και τους φίλους μου που με στήριξαν ψυχολογικά όλο το διάστημα που πραγματοποιούσα τη μεταπτυχιακή μου εργασία δίνοντάς μου ενέργεια και ισορροπία.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια, παγκοσμίως παρατηρείται ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Αυτό, οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής νανοσωματιδίων τόσο σε ερευνητικά κέντρα όσο και στη βιομηχανία, άρα και σε αρκετούς χώρους εργασίας. Το γεγονός αυτό, ωθεί τους επιστήμονες να εξετάσουν το κατά πόσο επηρεάζεται η υγεία των εργαζομένων από την έκθεση αυτών σε νανοσωματίδια.

Υπό το πρίσμα αυτό, ο στόχος της παρούσας έρευνας είναι να αποτυπωθούν οι διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων, οι τρόποι έκθεσης των εργαζομένων σε αυτά καθώς και ποιά είναι τα κατάλληλα μέτρα αντιμετώπισης των επιπτώσεων έκθεσης σε αυτά.

Στο πρώτο μέρος, αναφέρονται οι ορισμοί των νανοσωματιδίων από διάφορους τομείς καθώς και η κατηγοριοποίηση αυτών βάση κριτηρίων. Ακόμα, παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, μαζί με παραδείγματα χώρων εργασίας που εμφανίζονται. Στη συνέχεια γίνεται εκτενής περιγραφή των διαδικασιών παραγωγής νανοσωματιδίων οι οποίες οδηγούν στην έκθεση των εργαζομένων σε αυτά. Κατόπιν, γίνεται αναφορά στην επικινδυνότητα και τον κίνδυνο των νανοσωματιδίων για τον εργαζόμενο, περιγράφοντας τις διεργασίες και τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να εκτεθεί σε αυτά. Γίνεται εκτενής παρουσίαση στα μέσα εντοπισμού/εκτίμησης της έκθεσης σε νανοσωματίδια των εργαζομένων με παράθεση οργάνων, μεθόδων και διατάξεων, καθώς και θεμάτων στρατηγικής δειγματοληψίας. Επίσης, παρουσιάζονται ειδικά μέτρα πρόληψης των επιπτώσεων των νανοσωματιδίων στην υγεία των εργαζομένων. Αναφέρεται, εν συντομία, το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τους χώρους εργασίας και προορίζεται για την προστασία των εργαζομένων. Γίνεται, ιδιαίτερη αναφορά και σχολιασμός στην έλλειψη, ακόμη, ισχύοντος νομοθετικού πλαισίου αποκλειστικά για τα νανοσωματίδια. Περιγράφονται αναλυτικά, διεργασίες και τρόποι έκθεσης σε αυτά. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας αναλυτικής επισκόπησης της διεθνούς ερευνητικής προσπάθειας, σχετικά με τη δράση των νανοσωματιδίων στην υγεία των εργαζομένων, με ειδική έμφαση σε στοχευμένες μελέτες επιπτώσεων.

Τέλος, με βάση τα επιμέρους αποτελέσματα της όλης εργασίας, παρατίθενται γενικές διαπιστώσεις σχετικά με το θέμα νανοσωματίδια και εργασιακοί χώροι. Παρουσιάζονται οι μελλοντικοί στόχοι και προοπτικές που διαγράφονται για μια επιτυχή και ολοκληρωμένη, κατά το δυνατόν, διαχείριση του θέματος.

Περιεχόμενα

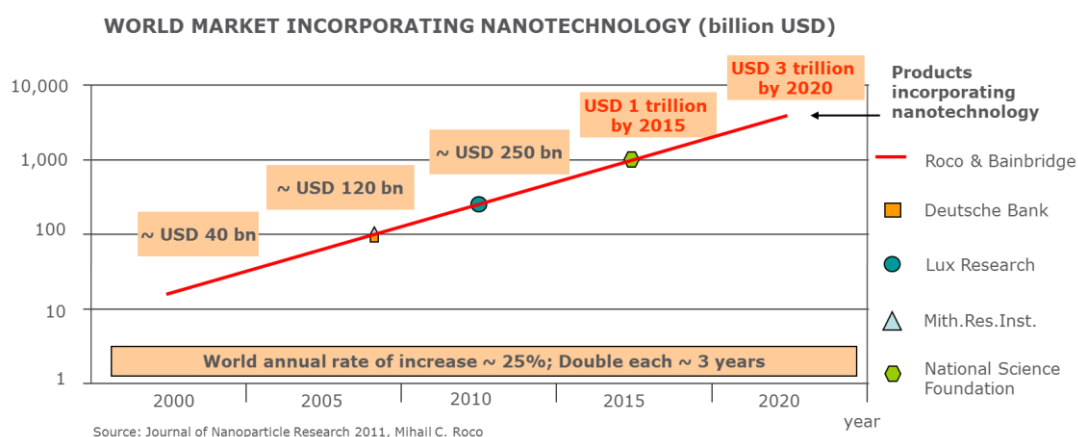
1. Εισαγωγή	15
2. Νανοσωματίδια στο χώρο εργασίας.....	19
2.1 Ορισμός νανοσωματιδίου	19
2.2 Κατηγορίες νανοσωματιδίων	22
2.3 Ιδιότητες νανοσωματιδίων	26
2.4 Εφαρμογές νανοσωματιδίων.....	27
2.5 Χώροι εργασίας στους οποίους υπάρχουν νανοσωματίδια	29
3. Διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων	33
3.1 Προσέγγιση Top- Down και εργαστηριακές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων.....	33
3.2 Προσέγγιση Bottom- Up και εργαστηριακές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων	35
3.3 Επιχειρηματική Αξιοποίηση της Νανοτεχνολογίας στην Ελλάδα.....	42
3.3.1. Υπολογιστικά συστήματα Μεγάλου βαθμού ολοκλήρωσης.....	44
3.3.2. Αυτόνομα Ρομποτικά Συστήματα για Κρίσιμες Εφαρμογές	45
3.3.3. Νανοενισχυμένα Λειτουργικά Υλικά	46
3.3.4. Νέα Φωτοβολταϊκά Συστήματα	49
3.3.5. Καθαρό Νερό.....	50
3.3.6. Βιο-Αισθητήρες	51
4. Επικινδυνότητα και κίνδυνος των νανοσωματιδίων για την υγεία των εργαζομένων	55
4.1 Ορισμός επικινδυνότητας και κινδύνου	55
4.2 Εκτίμηση κινδύνου	56
4.2.1 Εντοπισμός κινδύνου	57
4.2.2 Δόση-Απόκριση	57
4.2.3 Εκτίμηση έκθεσης.....	58
4.2.4 Χαρακτηρισμός κινδύνου	59
4.3 Οδοί έκθεσης των νανοσωματιδίων στο ζωντανό οργανισμό.....	59
4.4 Πιθανές πηγές έκθεσης σε νανοϋλικά μέσω σύνθετων ενεργειών/δραστηριοτήτων. 60	
4.5 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση των επιστημονικών ερευνών για τα νανοσωματίδια και την υγεία.....	63
4.5.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για τα νανοσωματίδια και τον εντοπισμό κινδύνου	63
4.5.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για την εκτίμηση της Δόσης-Απόκρισης των νανοσωματιδίων	67
4.5.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για την εκτίμηση έκθεσης των εργαζομένων σε νανοσωματίδια.....	67
4.5.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για το χαρακτηρισμού κινδύνου των νανοσωματιδίων	69

5. Μέσα Εντοπισμού/Εκτίμησης της έκθεσης σε ναοσωματίδια.....	71
5.1 Σημασία μέσων Εντοπισμού/Εκτίμησης έκθεσης σε ναοσωματίδια	71
5.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση διαθέσιμων μεθόδων και οργάνων για τον εντοπισμό/εκτίμηση έκθεσης σε ναοσωματίδια.....	72
5.3 Θέματα στρατηγικής δειγματοληψίας και οργάνων για τον εντοπισμό/εκτίμηση ναοσωματιδίων	77
6. Μέτρα αντιμετώπισης συνεπειών ναοσωματιδίων στην υγεία των εργαζομένων και νομοθεσία	79
6.1 Προληπτικά μέτρα αντιμετώπισης έκθεσης ναοσωματιδίων στους εργαζομένους..	79
6.1.1. Συντήρηση Μηχανημάτων και Εγκαταστάσεων	79
6.1.2. Νανοϋλικά και εργασίες συντήρησης	81
6.2. Μέτρα Αντιμετώπισης.....	82
6.2.1 Εξάλειψη και υποκατάσταση	82
6.2.2 Μηχανικά Μέσα Ελέγχου	83
6.2.3. Οργανωτικά Μέτρα	85
6.2.4. Μέσα Ατομικής Προστασίας	86
6.3. Πρόληψη Έκρηξης/Πυρκαγιάς.....	91
6.4 Έλεγχος αποτελεσματικότητας των Μέτρων.....	91
7. Νομοθετικό πλαίσιο και οδηγίες για τα νανοϋλικά σε ευρωπαϊκό και ελληνικό επίπεδο	93
7.1 Νομοθεσία για τα Νανοϋλικά.....	93
7.2 Ευρωπαϊκές οδηγίες για την ασφάλεια και την υγεία στην εργασία.....	94
7.3 Χημικές Ουσίες.....	96
7.4 Πλαίσιο για την προστασία εργαζομένων.....	98
7.5 Πλαίσιο για τα προϊόντα.....	99
7.6 Πλαίσιο για την Περιβαλλοντική Προστασία	100
7.7 Εφαρμογή της Νομοθεσίας	102
7.8 Βελτίωση της Γνωστικής Βάσης	103
7.9 Βελτίωση της εφαρμογής της Νομοθεσίας	104
7.10 Πληροφορίες.....	106
7.11 Επιτήρηση της Αγοράς και Μηχανισμοί Παρέμβασης.....	107
7.12 Νομοθεσία στην Ελλάδα	107
8. Διαπιστώσεις- Μελλοντικοί Στόχοι.....	111
9. Βιβλιογραφία	115

1. Εισαγωγή

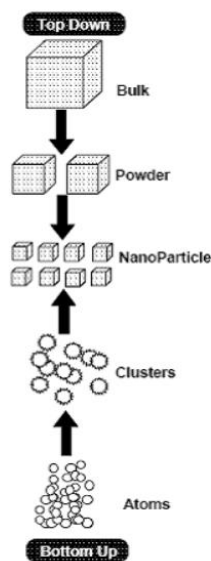
Η νανοτεχνολογία είναι ένας σύνθετος όρος που χρησιμοποιείται για κάθε επιστήμη και τεχνολογία που ενεργεί στην κλίμακα του ενός δισεκατομμυριοστού του μέτρου (10^{-9} m= 1 nm). Περιλαμβάνει το σχεδιασμό και την παρασκευή υλικών σε επίπεδο μορίου και ατόμου, καθώς και τις εφαρμογές τους. Το **νανοσωματίδιο** είναι το θεμελιώδες στοιχείο μιας νανοδομής και είναι πολύ μικρότερο από τα αντικείμενα της καθημερινής ζωής που περιγράφονται από τους νόμους του Νεύτωνα, αλλά μεγαλύτερο από ένα άτομο ή ένα μόριο που διέπεται από τους νόμους της κβαντικής μηχανικής. Συνεπώς, τα νανοσωματίδια έχουν διαφορετικές μαγνητικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες από μεγαλύτερα σωματίδια. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται και θα χρησιμοποιηθούν σε ένα ευρύ φάσμα πεδίων όπως η ιατρική και η φαρμακοβιομηχανία, η πληροφορική, η παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας, τα δομικά υλικά, η ηλεκτρονική και άλλα.

Πολλά εργαστήρια, ερευνητικά κέντρα και βιομηχανίες σε όλο τον κόσμο παρασκευάζουν νανοσωματίδια, αφού το ενδιαφέρον για την νανοτεχνολογία και τα προϊόντα της, τα τελευταία χρόνια είναι τεράστιο. Παραδείγματα χώρων εργασίας που χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια περιλαμβάνουν χημικά ή φαρμακευτικά εργαστήρια, νοσοκομεία, εργοτάξια, εγκαταστάσεις παραγωγής και άλλα. Στη Γερμανία το 2010 υπολογίστηκε πως μόνο το βιομηχανικό κομμάτι της νανοτεχνολογίας απασχολούσε 61000 **εργαζομένους**, ενώ 2100 εταιρείες από 48 χώρες φαίνεται πως εμπλέκονται στην έρευνα για νανοτεχνολογία το ίδιο έτος. Σύμφωνα με κάποιες αναλύσεις η αγορά για προϊόντα που βασίζονται στη νανοτεχνολογία αγγίζει αρκετά δισεκατομμύρια δολάρια σήμερα, ενώ αναμένεται να υπερβεί ακόμα και τα τρία τρισεκατομμύρια δολάρια στο μέλλον όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1 Πρόβλεψη σε δολάρια για την αγορά της νανοτεχνολογίας μέχρι το 2020

Τα νανοσωματίδια μπορούν να παρασκευαστούν με δύο βασικές μεθόδους, την «από κάτω προς τα πάνω προσέγγιση» (*Bottom-up approach*) και την «από πάνω προς τα κάτω προσέγγιση» (*Top-down approach*). Στη μέθοδο *Bottom-Up* ένα νανουλικό συντίθεται από ατομικό ή μοριακό επίπεδο της ύλης μέσω αντιδράσεων κι έπειτα αυξάνει σε μέγεθος, ενώ στην προσέγγιση *Top-Down* ένα υλικό μεγάλων διαστάσεων τεμαχίζεται σε μικρότερη κλίμακα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.2. Οι εργαστηριακές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την **παραγωγή νανοσωματιδίων** και με τις δύο προσεγγίσεις είναι η τεχνική λύματος πηκτής, τεχνικές μικροκατεργασίας, τεχνικές χημικής εναπόθεσης ατμών και άλλες.



Εικόνα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής νανοδομών με Bottom up και Top down προσέγγιση

Ωστόσο, ένα **πρόβλημα** το οποίο απασχολεί ιδιαίτερως την επιστημονική και τεχνολογική κοινότητα είναι αυτό της ανθρώπινης έκθεσης σε νανοσωματίδια και οι αναμενόμενες επιπτώσεις τους στην **υγεία** του ανθρώπου. Τα τεχνητά νανουλικά όπως τα νανοσωματίδια είναι τόσο μικρά που μπορούν να εισέλθουν μέσω του δέρματος, του αναπνευστικού και του γαστρεντερικού συστήματος με άγνωστες συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία. Από το σημείο της πρόσληψης τα νανοσωματίδια μπορούν να κυκλοφορήσουν στα διάφορα όργανα του σώματος και να εντοπιστούν για παράδειγμα ακόμα και τον εγκέφαλο. Οι αλληλεπιδράσεις των νανοσωματιδίων με τα διάφορα όργανα του σώματος, εξαρτάται από το μέγεθός τους, τη χημική τους σύσταση, την επιφανειακή τους δομή, τη διαλυτότητά τους, το σχήμα τους και πως τα μεμονωμένα σωματίδια συσσωματώνονται.

Αυτή τη στιγμή δεν υπάρχουν κανονισμοί που να καλύπτουν το θέμα των νανουλικών ακόμα και για αυτά των οποίων το μητρικό συστατικό είναι ήδη επιβαρυντικά αξιολογημένο. Ειδικότερα για τα τεχνητά νανοσωματίδια, η αβεβαιότητα είναι ακόμα μεγαλύτερη, αφού δεν είναι πλήρως γνωστές οι ιδιότητές τους και οι μελλοντικές τους εφαρμογές. Η δημοσιευμένη έρευνα είναι περιορισμένη και οι τοξικολογικές μελέτες ελάχιστες. Επομένως, είναι απαραίτητη η συγκέντρωση όλων των ερευνών και των περιστατικών έκθεσης εργαζομένων σε νανοσωματίδια για τη λήψη των απαραίτητων μέτρων προς αποφυγή των δυσάρεστων επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία.

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η αναφορά των μεθόδων παρασκευής νανοσωματιδίων σε χώρους εργασίας (ερευνητικά εργαστήρια/βιομηχανική κλίμακα) και η διερεύνηση της έκθεσης των εργαζομένων σε αυτά και ειδικότερα των αναμενόμενων επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία.

2. Νανοσωματίδια στο χώρο εργασίας

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή στην πορεία των νανοσωματιδίων και δίνεται ο ορισμός τους από διάφορους φορείς. Στη συνέχεια, γίνεται η κατηγοριοποίηση των νανοσωματιδίων με βάση διάφορα κριτήρια που συναντήθηκαν βιβλιογραφικά. Ακόμα, αναφέρονται οι βασικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων που τα καθιστούν ιδανικά για ένα πλήθος εφαρμογών που αναφέρονται ακολούθως. Τέλος, δίνονται παραδείγματα χώρων εργασίας στους οποίους υπάρχουν νανοσωματίδια.

2.1 Ορισμός νανοσωματιδίου

Αν και πολλοί θεωρούν πως τα νανοσωματίδια είναι μια ανακάλυψη του 20^{ου} αιώνα, στην πραγματικότητα έχουν μια εντυπωσιακά μεγάλη ιστορία. Η παρασκευή τους δεν είναι αποκλειστικό αποτέλεσμα της σύγχρονης έρευνας ούτε περιορίζεται σε τεχνητά υλικά. Νανοσωματίδια υπάρχουν στη φύση και περιλαμβάνουν οργανικές (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και άλλα) αλλά και ανόργανες ενώσεις (αργιλοπυριτικά, μέταλλα και άλλα) και παράγονται από καιρικές συνθήκες, εκρήξεις ηφαιστειών, πυρκαγιές ή μικροβιακές διεργασίες. Επομένως, τα νανοσωματίδια δεν παράγονται απαραίτητα από σύγχρονα εργαστήρια σύνθεσης, αλλά προφανώς υπήρχαν στη φύση για μεγάλο χρονικό διάστημα και γι' αυτό το λόγο η χρήση τους μπορεί να εντοπιστεί πίσω στα αρχαία χρόνια. Οι νανοΐνες του φυσικού αμιάντου χρησιμοποιούνταν για την ελεγχόμενη ενίσχυση της κεραμική μήτρας πάνω από 4500 χρόνια πριν. Ωστόσο, τα πιο εντυπωσιακά φαινόμενα έχουν προκύψει με χρήση μεταλλικών νανοσωματιδίων σε χρωστικές ουσίες στην τεχνολογία του γυαλιού. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να χρωματίζουν το γυαλί με έναν ασυνήθιστο τρόπο. Ο χρυσός έχει χρησιμοποιηθεί για να εισάγει ένα έντονο κόκκινο χρώμα στο γυαλί. Ένα από τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η κούπα του Λυκούργου στο Βρετανικό Μουσείο. Έχει κατασκευαστεί από τους Ρωμαίους τον τέταρτο αιώνα και παίρνει ένα πράσινο χρώμα όταν φωτίζεται εξωτερικά, ενώ παίρνει ένα κόκκινο χρώμα όταν φωτίζεται από μέσα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.1 λόγω της ύπαρξης κολλοειδούς χρυσού (Heiligtag and Niederberger, 2013).

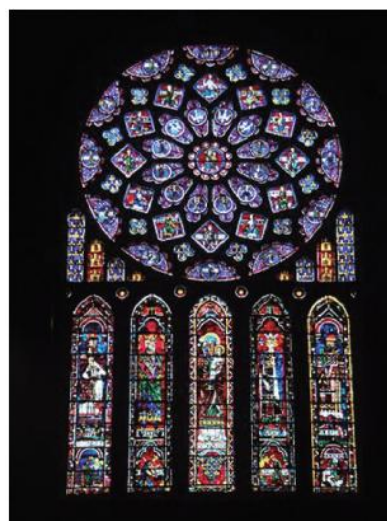
Όμως και στην Αναγέννηση οι χρυσές νανοκουκκίδες χρησιμοποιήθηκαν στη διακόσμηση εκκλησιών. Στην εικόνα 2.2 φαίνεται το βιτρό ενός τριαντάφυλλου που υπάρχει στον παγκόσμιας κληρονομιάς Καθεδρικό Ναό της Chartres στη Γαλλία. Αυτά τα ζωντανά χρώματα ρυθμίζονται με βάση το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων του χρυσού

και του άργυρου (Gao, 2014). Ο Michael Faraday ήταν ο πρώτος που έδωσε επιστημονική περιγραφή των μεταλλικών νανοσωματιδίων σε μια δημοσίευση του το 1857. Στη συνέχεια οι Turner και James Clark Maxwell συνέχισαν την έρευνα πάνω στα υμένα χρυσού και αργύρου και στα μονοστρωματικά επίπεδα μορίων αντίστοιχα.



Εικόνα 2.3 Η κούπα του Λυκούργου φωτισμένη εξωτερικά (αριστερά) και εσωτερικά (δεξιά) (Heiligtag and Niederberger, 2013)

Ο όρος, όμως, νανοσωματίδια εισήλθε αργότερα από το Richard Adolf Zsigmondy, ο οποίος με υπερμικροσκοπία σκοτεινού πεδίου (*dark field ultramicroscopy*) κατάφερε να δει σωματίδια $1/10000000$ mm (Lungu et al., 2014) .



Red:
Ag (~100 nm, Triangle)

Yellow:
Au (~100 nm, Spheres)

Green:
Au (~50 nm, Spheres)

Light blue:
Ag (~90 nm, Spheres)

Blue:
Ag (~40 nm, Spheres)

Εικόνα 2.4 Βιτρό τριαντάφυλλου που υπάρχει στον Καθεδρικό Ναό Chartres στη Γαλλία (Gao, 2014)

Το μέγεθος ενός νανοσωματιδίου καλύπτει ένα εύρος μεταξύ 1 και 100 nm. Ωστόσο, το πως ορίζεται ένα νανοσωματίδιο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκεκριμένη εφαρμογή που χρησιμοποιείται. Στον πίνακα 2.1 περιλαμβάνονται οι ορισμοί των νανοσωματιδίων και των νανοϋλικών από διάφορους οργανισμούς (Gao, 2014).

Πίνακας 2.1 Ορισμοί νανοσωματιδίων και νανοϋλικών από διάφορους οργανισμούς (Gao, 2014)

Οργανισμός	Νανοσωματίδιο	Νανοϋλικό
International Organization for Standarization (ISO)	Σωματίδιο με εύρος διαμέτρου που κυμαίνεται από 1-100 nm	-
American Society of Testing and Materials (ASTM)	Υπέρλεπτο σωματίδιο του οποίου το μήκος σε μία ή δύο διαστάσεις είναι από 1-100 nm	-
National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)	Ένα σωματίδιο με διάμετρο από 1-100 nm, ή μια ίνα που κυμαίνεται σε εύρος 1-100 nm	-
Scientific Committee on Consumer Products (SCCP)	Τουλάχιστον ένα τμήμα είναι στο εύρος της νανοκλίμακας	Ένα υλικό στο οποίο τουλάχιστον ένα τμήμα ή εσωτερική δομή του είναι στη νανοκλίμακα
British Standards Institution (BSI)	Όλα τα πεδία ή οι διαμέτροι είναι στο εύρος της νανοκλίμακας	Ένα υλικό στο οποίο τουλάχιστον ένα τμήμα ή εσωτερική δομή του είναι στη νανοκλίμακα
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA)	Όλα τα πεδία ή οι διαμέτροι είναι στο εύρος της νανοκλίμακας	Υλικό το οποίο αποτελείται από μια νανοδομή ή ένα νανοσυστατικό

Στη βιομηχανική κλίμακα, ωστόσο, δεν έχει τόσο σημασία εάν ένα σωματίδιο είναι ή όχι νανοσωματίδιο. Αυτό που έχει σημασία είναι κατά πόσο μια μεγαλύτερη ποσότητα όπως ένας σάκος με συστατικό σε μορφή σκόνης για μια βαφή, θεωρείται νανοϋλικό και αν ναι, ποια είναι τα απαραίτητα μέτρα προστασίας που πρέπει να ληφθούν. Η πρόταση της

Ευρωπαϊκής Επιτροπής του 2011 για τον ορισμό του νανοϋλικού αποτελεί το συμπέρασμα μια συζήτησης που έχει κρατήσει αρκετά χρόνια.

Τα βασικά σημεία της πρότασης είναι:

- ♦ Νανοςωματίδιο είναι ένα φυσικό, υποπροϊόν ή τεχνητό υλικό που περιέχει σωματίδια σε μη δεσμευμένη κατάσταση είτε ως συσσωμάτωμα και του οποίου ποσοστό τουλάχιστον 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους έχει μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1-100 nm.
- ♦ Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να χρησιμοποιηθεί κι ένα όριο κάτω από 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους. Επιπλέον, τα φουλερένια, τα φύλλα γραφενίου και οι νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος με μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις κάτω από 1 nm μπορούν να θεωρηθούν νανοϋλικά. Ένα υλικό με λόγο ειδικής επιφάνειας προς όγκο μεγαλύτερο του $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ μπορεί επίσης να θεωρηθεί νανοϋλικό.

Ωστόσο, ο ορισμός αυτός μπορεί να αναθεωρηθεί στο μέλλον ειδικότερα όσον αφορά το όριο του 50%, αλλά και το κατά πόσο υλικά που έχουν εσωτερική ή επιφανειακή δομή στη νανοκλίμακα, όπως σύνθετα υλικά που περιλαμβάνουν νανοπορώδη και νανοςύνθετα υλικά πρέπει να συμπεριληφθούν στον ορισμό (Liden, 2011, Linsinger T., 2012).

2.2 Κατηγορίες νανοςωματιδίων

Υπάρχουν διαφορετικοί τρόποι για να κατηγοριοποιηθούν τα νανοςωματίδια και ο καθένας εξυπηρετεί έναν ορισμένο σκοπό. Τα κριτήρια με βάση τα οποία γίνεται η ταξινόμηση είναι η προέλευση, το μέγεθος, η χημική σύσταση, ο αριθμός των διαστάσεων, η μορφολογία, ο αριθμός των συστατικών, η ομοιομορφία και η συσσωμάτωσή τους (Murty et al., 2013, Moritz M., 2012, Buzea et al., 2007, Lungu et al., 2014).

2.2.1 Κατηγορίες νανοςωματιδίων με βάση την προέλευση τους

Τα νανοςωματίδια με βάση την προέλευση τους διακρίνονται σε φυσικά και τεχνητά (ανθρωπογενή). Τα φυσικά νανοςωματίδια προέρχονται από: εκρήξεις ηφαιστειών, ερμηκές επιφάνειες, σκόνη κοσμικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, καιρικά και κοσμικής προέλευσης φαινόμενα στον πλανήτη παράγουν αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία αιωρούνται στον αέρα μέσα από εκρήξεις ηφαιστειών, ρεύματα αέρα που οφείλονται σε καταιγίδες ή δυνατούς ανέμους, την πρόσκρουση μετεωριτών όταν εισέρχονται στην

ατμόσφαιρα ή την συσσώρευση κοσμικής σκόνης. Οι τυφώνες προκαλούν μεγάλες ποσότητες νερού να σηκωθούν στην ατμόσφαιρα από την επιφάνεια των ωκεανών του πλανήτη. Στην εξάτμιση, το νερό απελευθερώνει τόσο το αλάτι όσο και τα περιεχόμενα των σποριών από τα φύκια και άλλους μονοκύτταρους οργανισμούς. Λόγω αυτών των περίπλοκων φαινομένων, τα οποία τις περισσότερες φορές συμβαίνουν ταυτόχρονα, σε διάφορα ύψη και αποστάσεις, η ατμόσφαιρα είναι συνεχώς γεμάτη με νανοσωματίδια. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα φυσικής παραγωγής νανοσωματιδίων είναι η έκρηξη του Krakatoa στις 27 Αυγούστου του 1883. Ο καπνός άγγιξε τα 80 km σε ύψος και η σκόνη που εισήλθε στην ιονόσφαιρα όχι μόνο προκάλεσε παράξενα οπτικά φαινόμενα ορατά στη Βόρεια Αμερική και την Ευρώπη, αλλά λειτούργησε και ως φίλτρο ηλιακής ακτινοβολίας, μειώνοντας την παγκόσμια θερμοκρασία κατά 1,5 ° C για τα επόμενα δύο χρόνια.

Τα τεχνητά νανοσωματίδια προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες και μπορεί να είναι είτε υποπροϊόντα που έχουν προκύψει από μια διεργασία είτε να έχουν παρασκευαστεί σε μεγάλες ποσότητες για κάποια εμπορική εφαρμογή. Παραδείγματα νανοσωματιδίων τα οποία προκύπτουν ακούσια μπορεί να προέρχονται από διαδικασίες καύσης, μαγειρική, διεργασίες συγκόλλησης, κινητήρες diesel. Τα εκούσια τεχνητά νανοσωματίδια μπορούν να προέλθουν από διάφορα υλικά όπως μέταλλα, οξείδια, κεραμικά, ημιαγωγούς, οργανικά υλικά. Τα φουλερένια, οι κβαντικές τελείες, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν τέτοια κατηγορία νανοσωματιδίων (Lungu et al., 2014).

2.2.2 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση το μέγεθός τους

Με βάση το μέγεθός τους, τα νανοσωματίδια μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες. Τα μεγάλα νανοσωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 100 nm, που η διάμετρός τους είναι συγκρίσιμη με το μήκος κύματος του ορατού φωτός (~500 nm). Στη δεύτερη ομάδα ανήκουν τα μικρά νανοσωματίδια μεγέθους 10-100 nm που έχουν διάμετρο συγκρίσιμη με την ελεύθερη διαδρομή του ηλεκτρονίου. Στην τελευταία ομάδα ανήκουν τα νανοσωματίδια μεγέθους 1-10 nm με διάμετρο συγκρίσιμη με αυτή του μήκους κύματος Fermi των ηλεκτρονίων (Murty et al., 2013).

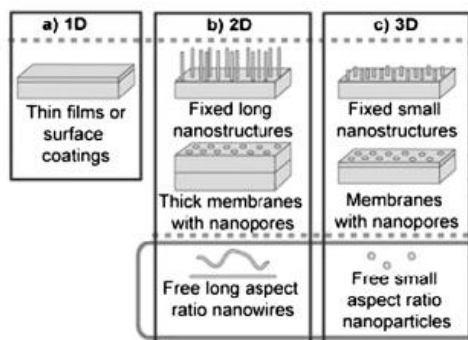
2.2.3 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση τη χημική τους σύνθεση

Τα νανοσωματίδια διακρίνονται σε οργανικά και ανόργανα με βάση τη χημική τους σύσταση. Οι ανόργανες νανοδομές περιλαμβάνουν νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων, μεταλλικά νανοσωματίδια, ημιαγωγιμες κβαντικές τελείες, ανθρακικές δομές

(νανοσωλήνες, φύλλα γραφενίου, φουλερένια). Οι οργανικές νανοδομές περιλαμβάνουν πολυμερικά νανοσωματίδια ή δενδριμερή. Πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πλειοψηφία αυτών των δομών συντίθεται χρησιμοποιώντας οργανικές ουσίες, που είναι απαραίτητες για τη σταθεροποίηση της δομής των νανοϋλικών ή της λειτουργικότητάς τους. Γι' αυτό τα νανοϋλικά έχουν συνήθως υβριδική φύση (Moritz M., 2012).

2.2.4 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση τον αριθμό των διαστάσεών τους

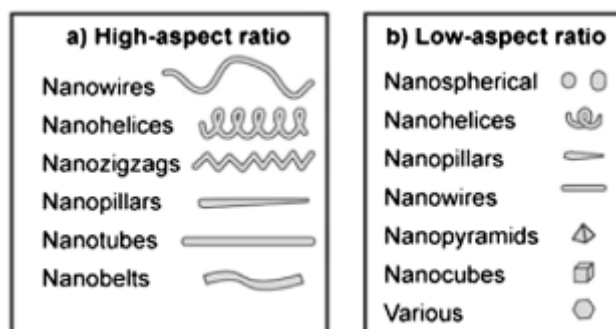
Ανάλογα με τον αριθμό των διαστάσεών τους τα νανοσωματίδια διακρίνονται σε μονοδιάστατα, δισδιάστατα και τρισδιάστατα. Μονοδιάστατα είναι τα νανοσωματίδια με τη μία διάσταση στη νανοκλίμακα. Αυτά είναι κυρίως λεπτά υμένα και επιφανειακές επιστρώσεις. Τα δισδιάστατα νανοσωματίδια έχουν δύο διαστάσεις στη νανοκλίμακα και είναι είτε δισδιάστατα υμένα είτε νανοπορώδη φίλτρα είτε ελεύθερα νανοσωματίδια με υψηλό λόγο διαστάσεων. Τα ελεύθερα νανοσωματίδια με διάφορες μορφολογίες, τα λεπτά υμένα και τα κολλοειδή έχουν τρεις διαστάσεις στη νανοκλίμακα και αποτελούν τα τρισδιάστα νανοσωματίδια (Buzea et al., 2007). Τα παραπάνω φαίνονται στην εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.5 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση τον αριθμό των διαστάσεων (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009)

2.2.5 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση τη μορφολογία

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που λαμβάνονται υπόψη είναι η σφαιρικότητα, η επιπεδότητα και η αναλογία των διαστάσεων. Μια γενική κατηγοριοποίηση υπάρχει για νανοσωματίδια με υψηλό και χαμηλό λόγο διαστάσεων. Νανοσωματίδια με υψηλό λόγο διαστάσεων περιλαμβάνουν νανοσωλήνες, νανοκαλώδια με διάφορα σχήματα όπως ελικοειδή, ζγκ ζγκ και άλλα. Ενώ νανοσωματίδια με χαμηλό λόγο διαστάσεων περιλαμβάνουν σφαιρικές, οβάλ, πρισματικές, ελικοειδείς ή κιονικές μορφολογίες (Buzea et al., 2007). Στην εικόνα 2.4 παρουσιάζονται παραδείγματα νανοσωματιδίων με υψηλό και χαμηλό λόγο διαστάσεων.



Εικόνα 2.6 Παραδείγματα νανοσωματιδίων με υψηλό και χαμηλό λόγο διαστάσεων (Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009)

2.2.6 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση τον αριθμό των συστατικών τους

Τα νανοσωματίδια μπορούν να συντεθούν από ένα μόνο συστατικό υλικό ή από συνδιασμό περισσότερων υλικών. Τα νανοσωματίδια που υπάρχουν στη φύση είναι συχνά συσσωματώματα υλικών με διάφορα συστατικά, ενώ τα τεχνητά υλικά μπορούν να αποτελούνται από ένα μόνο υλικό (Buzea et al., 2007). Στον πίνακα 2.2 υπάρχουν παραδείγματα νανοσωματιδίων που αποτελούνται από ένα μόνο υλικό και από συνδυασμό παραπάνω υλικών.

Πίνακας 2.2 Παραδείγματα νανοσωματιδίων από ένα ή από συνδυασμό συστατικών σύνθεσης (Njuguna et al., 2014)

Αριθμός Συστατικών	Παραδείγματα
Ένα μόνο συστατικό σύνθεσης	Κρυσταλλικά πολυμερή, άμορφα σωματίδια
Παραπάνω από ένα συστατικά σύνθεσης	Κολλοειδή, νανοςύνθετα με μήτρα, σωματίδια με επικαλύψεις, αερογέλες

2.2.7 Κατηγορίες νανοσωματιδίων με βάση την ομοιομορφία και τη συσσωμάτωση

Με βάση τις χημικές και ηλεκτρομαγνητικές τους ιδιότητες τα νανοσωματίδια υπάρχουν σαν αερολύματα, εναιωρήματα/κολλοειδή ή σε συσσωματώματα, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.5. Για παράδειγμα, τα μαγνητικά νανοσωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται εκτός αν η επιφάνεια τους είναι επικαλυμμένη με μη μαγνητικό υλικό. Όταν τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται, μπορεί να συμπεριφέρονται σε μεγαλύτερα σωματίδια, ανάλογα με το μέγεθος της συσσωμάτωσης (Njuguna et al., 2014, Buzea et al., 2007).

	Homogeneous	Heterogeneous
Dispersed		
Agglomerated		

Εικόνα 2.7 Κατηγοριοποίηση νανοσωματιδίων με βάση την ομοιομορφία και τη συσσωμάτωση (Njuguna et al., 2014)

2.3 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Ένας από τους λόγους τα νανοσωματίδια έχουν τεράστιο επιστημονικό ενδιαφέρον είναι ότι αποτελούν τη γέφυρα μεταξύ των ουσιών βάσης (*bulk substances*) και της μοριακής ή της ατομικής τους δομής. Μια ουσία βάσης έχει σταθερές φυσικές και χημικές ιδιότητες ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Ωστόσο, στη νανοκλίμακα αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται περισσότερο ή λιγότερο από μοριακά ή ατομικά φαινόμενα. Ανεξάρτητα από τη φύση των νανοσωματιδίων, οι πιο σημαντικές τους φυσικές ιδιότητες είναι (Lungu et al., 2014):

1. Έκταση επιφάνειας (*surface area*): Έχει βρεθεί πως οι ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με το μέγεθος του σωματιδίου. Σε σωματίδια με μέγεθος κάτω από μικρόμετρο, οι δυνάμεις που διέπουν το μοριακό ή ατομικό επίπεδο υπερισχύουν.
2. Οπτικές ιδιότητες (*optical properties*). Τα νανοσωματίδια έχουν καθορισμένες οπτικές ιδιότητες, αφού είναι αρκετά μικρά για να περιορίσουν το πάχος του στρώματος ηλεκτρονίων των μετάλλων, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κβαντικά φαινόμενα. Αν και ο χρυσός είναι κίτρινος και το πυρίτιο γκρι, τα νανοσωματίδια χρυσού και πυριτίου είναι φωτεινά κόκκινα προς μαύρο. Επίσης, τα νανοσωματίδια χρυσού τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (~300° C) από τις πλάκες χρυσού που τήκονται στους 1064° C. Η απορρόφηση ηλιακής ενέργειας από φωτοβολταϊκές κυψελίδες νανοσωματιδίων βασισμένα σε πυρίτιο είναι υψηλότερη από λεπτά υμένα ίδια υλικών. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο υψηλότερη είναι η αποδοτικότητα της απορρόφησης.
3. Ομοιομορφία (*uniformity*). Οι συστάδες, τα συσσωματώματα ή τα νήματα, δηλαδή, οι μοριακοί ή ατομικοί συνδυασμοί που σχηματίζουν νανοσωματίδια καθορίζονται από την αλληλεπίδραση των δυνάμεων μεταξύ των μορίων ή των ατόμων ενός σωματιδίου και από τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων.
4. Τροποποίηση (*functionalization*). Τα νανοσωματίδια όλων των ειδών μπορούν να συνδεθούν με μικροβιολογικούς παράγοντες μέσα από φυσικές διεργασίες που συμβαίνουν στο νερό, την ατμόσφαιρα και την επιφάνεια της γης.
5. Κβαντικός περιορισμός (*quantum confinement*). Οι αλλαγές στις ιδιότητες που εξαρτώνται από το μέγεθος περιλαμβάνουν επίσης τον κβαντικό περιορισμό. Αυτό είναι ένα φαινόμενο

που προκαλεί ιδιότητες ημιαγωγιμότητας, αγωγιμότητας ή ηλεκτρική μόνωση για γειτονικά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 10 nm.

Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες δεν καθορίζουν μόνο τη χρησιμότητά τους για ένα πλήθος εφαρμογών που αναλύεται στην επόμενη παράγραφο 2.4, αλλά καθορίζουν και την ενδεχόμενη τοξικότητά τους που θα διερευνηθεί πλήρως στο κεφάλαιο 4. Οι επιστήμονες που ασχολούνται με τα νανοσωματίδια θεωρούν ιδιαίτερα σημαντικό τον προσδιορισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, αφού αυτός μπορεί να αποτελέσει ένα δείκτη πρόβλεψης της τοξικότητάς τους (Luyts et al., 2013).

2.4 Εφαρμογές νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ήδη σε πολλές εφαρμογές και καταναλωτικά προϊόντα από βαφές, αισθητήρες μέχρι αυτοκαθαριζόμενα παράθυρα. Στην εικόνα 2.6 παρουσιάζονται προϊόντα νανοτεχνολογίας που είναι ήδη διαθέσιμα και κυκλοφορούν στην παγκόσμια αγορά. Ακόμα, συμβάλλουν δυναμικά σε πεδία όπως η ιατρική, η προστασία του περιβάλλοντος, η ενεργειακή απόδοση, η ηλεκτρονική (Heiligtag and Niederberger, 2013, Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009, Castillo, 2013). Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται ανά τομέα οι εφαρμογές των νανοσωματιδίων.

Πίνακας 2.3 Εφαρμογές νανοσωματιδίων ανά τομέα (Castillo, 2013)

Τομέας	Εφαρμογές νανοσωματιδίων
Αυτοκινητοβιομηχανία	<ul style="list-style-type: none">◆ Βαφές και επιστρώσεις για αυτοκίνητα και αεροπλάνα, ενισχυμένα τμήματα αυτοκινήτου, προσθετικά καυσίμων, μπαταρίες, ανθεκτικά και ανακυκλώσιμα ελαστικά◆ Νανοαισθητήρες◆ Οπτικοί αισθητήρες
Βιοϊατρική, φαρμακοβιομηχανία	<ul style="list-style-type: none">◆ Νανοσωματίδια για στοχευμένη θεραπεία◆ Προσθετικά μέρη σε πολυμερικά οδοντιατρικά υλικά και οστά◆ Επιστρώσεις για εμφυτεύματα αντικατάστασης των αρθρώσεων

	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Επιστρώσεις για νοσοκομειακά υφάσματα, μάσκες, χειρουργικές ποδιές, καθετήρες, μοριακή απεικόνιση
Χημεία και υλικά	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Χρωστικές ουσίες, αυτοκαθαριζόμενες αυτοιάσιμες επιστρώσεις, κεραμικές σκόνες, αναστολείς διάβρωσης, αντιμικροβιακές επιφάνειες και ουσίες
Αμυντική βιομηχανία	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Στολές μάχης για τους στρατιώτες, σύστημα παρακολούθησης υγείας
Ηλεκτρονική και επικοινωνίες	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Μοριακά ηλεκτρονικά ◆ Hardware ηλεκτρονικών υπολογιστών, μέσα αποθήκευσης υψηλής χωρητικότητας, πολυλειτουργικοί καταλύτες, επίπεδες οθόνες, τρανζίστορ νανοσωλήνων άνθρακα ◆ Νανορομπότ ◆ Διάφανο αγώγιμο φιλμ για ηλεκτρονικό χαρτί (<i>e-paper</i>) βασισμένο σε νανοσωλήνες
Ενέργεια	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Φωτοβολταϊκά κελιά, μπαταρίες, μονωτικά υλικά ◆ Αποθήκευση υδρογόνου στο γραφένιο
Περιβάλλον	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Κλιματικά μοντέλα ◆ Φυτοφάρμακα και λιπάσματα ◆ Επεξεργασία και φιλτράρισμα νερού ◆ Καταλύτες για καλύτερη ποιότητα αέρα
Φαγητό	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Πλαστικές συσκευασίες ως φραγμός στην UV ακτινοβολία και αντιμικροβιακή προστασία ◆ Νανοαισθητήρες για την ανίχνευση βακτηρίων σε μονάδες συσκευασίας
Αθλητική βιομηχανία	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Αθλητικά υφάσματα ◆ Επιστρώσεις για βάρκες και καγιάκ ◆ Καλάμια ψαρέματος με εποξειδικές

των εργαζομένων με τα ναοσωματίδια κατά το χειρισμό, τη μεταφορά και την ανακύκλωσή τους (Castillo, 2013, Bystrzejewska-Piotrowska et al., 2009).

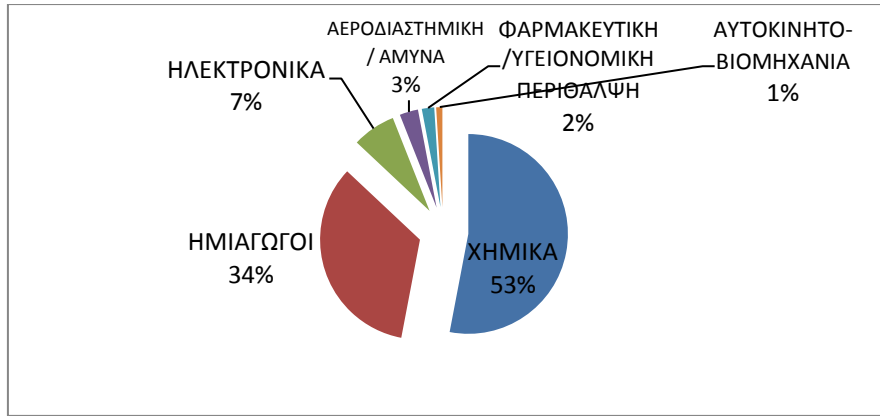
Δραστηριότητες που περιλαμβάνουν έκθεση σε ναοσωματίδια στον εργασιακό χώρο είναι (Castillo, 2013):

- Εργαστηριακός χειρισμός ναοσκόνης
- Μεταφορά, δειγματοληψία και ενσωμάτωση (σε μια οργανική ή ανόργανη μήτρα από ναοσκόνες
- Εργασία με υγρά μέσα
- Ανάκτηση προϊόντος από αντιδραστήρες ή φίλτρα
- Διαρροή από αντιδραστήρες
- Καθαρισμός και συντήρηση του εξοπλισμού ή δωματίων (συμπεριλαμβανομένων των επιχειρήσεων εκκένωσης του αντιδραστήρα και τα φίλτρα)
- Επεξεργασία και συσκευασία ξηρής σκόνης
- Διεργασίες συγκόλλησης
- Συλλογή, μεταφορά και διαχείριση αποβλήτων

Επομένως, χώροι εργασίας που σχετίζονται με τα ναοσωματίδια μπορεί να είναι μεγάλες ή πολυεθνικές εταιρείες, εργαστήρια σε πανεπιστήμια και ερευνητικά κέντρα, εταιρείες spin-off εταιρείες από την ακαδημαϊκή κοινότητα ή μικρού και μεσαίου μεγέθους εταιρείες, συμπεριλαμβανομένων των εταιρειών λιανικής πώλησης, με εφαρμογές που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.4 (Castillo, 2013).

Σύμφωνα με το CIENTIFICA η παγκόσμια αγορά νανοτεχνολογίας το 2007 μπορεί να παρουσιαστεί με τα παρακάτω ποσοστά των διαφόρων προϊόντων (Simon Kaluza, 2009), όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα 2.7 :

- ◆ Χημικά 53%
- ◆ Ημιαγωγοί 34%
- ◆ Ηλεκτρονικά 7%
- ◆ Αεροδιαστημική/ άμυνα 3%
- ◆ Φαρμακευτική/ υγειονομική περίθαλψη 2%
- ◆ Αυτοκινητοβιομηχανία 1%



Εικόνα 2.9 Κατανομή εμπορικών προϊόντων νανοτεχνολογίας το 2007

3. Διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων

Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται και περιγράφονται οι διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων σε εργαστήρια παραγωγής και διαχείρισης νανουλικών, αλλά και σε βιομηχανικές μονάδες παραγωγής και επεξεργασίας νανοσωματιδίων. Γίνεται διάκριση των διαδικασιών σε προσέγγιση top down και bottom up, και ειδικότερα αναλύονται οι εργαστηριακές τεχνικές που χρησιμοποιούνται και κατ' επέκταση είναι αυτές που μπορούν να οδηγήσουν σε έκθεση των εργαζομένων σε αυτά. Επίσης, αναφέρονται βιομηχανίες νανοσωματιδίων στην Ελλάδα.

3.1 Προσέγγιση Top- Down και εργαστηριακές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων

Οι διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, την «προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω» (*bottom-up approach*) και την «από πάνω προς τα κάτω προσέγγιση» (*top-down approach*) ανάλογα με τη διεργασία που ακολουθείται για την παρασκευή των νανοδομών (Gao, 2014, Charitidis et al., 2014, Biswas et al., 2012).

Η προσέγγιση top-down ανταποκρίνεται σε παρασκευή νανοσωματιδίων που ελέγχεται από εξωτερικές πειραματικές παραμέτρους για τη δημιουργία νανοδομών και λειτουργικών συσκευών με τα επιθυμητά σχήματα και χαρακτηριστικά ξεκινώντας από μεγαλύτερες διαστάσεις και μειώνοντας μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής. Μπορεί να χωριστεί σε δύο άλλες υποκατηγορίες την ξηρά και υγρή λείανση (*dry and wet grinding*). Το χαρακτηριστικό των σωματιδίων στις διεργασίες εκλέπτυνσης κόκκων (*grain refinement*), είναι η αύξηση της επιφανειακής τους ενέργειας που προκαλεί αύξηση της συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Στην ξηρά λείανση, η στερεά ουσία αλέθεται, σαν αποτέλεσμα δονήσεων συμπίεσης ή τριβής, με τη χρήση μεθόδων όπως ball milling, shearing milling, hammer milling. Αφού η συμπύκνωση των μικρών σωματιδίων λαμβάνει χώρα αυθόρμητα με την κονιορτοποίηση, είναι δύσκολο να παρατηρηθούν σωματίδια μεγαλύτερα από 3 μm με την εκλέπτυνση κόκκων. Από την άλλη πλευρά, η υγρή λείανση ενός στερεού σωματιδίου επιτυγχάνεται με μεθόδους όπως tumbling ball milling, planetary ball milling, tumbling ball milling. Συγκριτικά με την ξηρή μέθοδο, η υγρή είναι κατάλληλη για τη συμπύκνωση των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραλαμβάνονται εξαιρετικά διασπαρμένα νανοσωματίδια. Εκτός από τα παραπάνω, στην προσέγγιση top-down

περιλαμβάνονται η άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση και η μέθοδος μηχανικής κραματοποίησης (Charitidis et al., 2014, Κονοφάος, 2011, Gao, 2014).

3.1.1 Σύνθεση από στερεά φάση

3.1.1.1 Μηχανική κραματοποίηση

Η μηχανική κραματοποίηση (*mechanical attrition*) χρησιμοποιείται για την παραγωγή νανοδομημένων υλικών και υπάρχουν δύο βασικές εκδοχές της. Η πρώτη διαδικασία ονομάζεται μηχανική τριβή και είναι μια διαδικασία όπου μια σφαίρα άλεσης υψηλής ενέργειας χρησιμοποιείται για λείανση και βελτίωση της δομής για παραγωγή σκόνης πολύ μικρού μεγέθους. Το μέγεθος των κόκκων του υλικού εξαρτάται από το χρόνο άλεσης. Αυτό σημαίνει ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος άλεσης, τόσο πιο ομοιόμορφα είναι τα μεγέθη των κόκκων. Η δεύτερη εκδοχή περιλαμβάνει χημικές αλληλεπιδράσεις στερεάς κατάστασης ανάμεσα σε πρόδρομα υλικά κατά τη διεργασία της άλεσης. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτής της διαδικασίας είναι η δυνατότητα παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων νανοσωματιδίων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η συγκεκριμένη μέθοδος μειονεκτεί λόγω προσμίξεων που μπορεί να προκύψουν από τη συσκευή άλεσης (James A. Schwarz, 2004).

3.1.1.2 Άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση

Με την άκαμπτη πλαστική παραμόρφωση (*severe plastic deformation*) είναι δυνατή η παραγωγή νανοϋλικών σε μεγάλη κλίμακα. Τα υλικά αυτά έχουν εξαιρετικά υψηλή αντοχή, ολκιμότητα και μεταβλητές ιδιότητες. Όταν το υλικό υποβάλλεται σε παραμόρφωση η δομή του τροποποιείται και οι υπάρχουσες φάσεις του διασπώνται. Έτσι, δημιουργούνται κόκκοι με μέγεθος μερικών νανομέτρων (James A. Schwarz, 2004).

3.1.2 Υβριδική προσέγγιση σύνθεσης

3.1.2.1 Νανολιθογραφία

Τεχνικές νανολιθογραφίας είναι κατάλληλες για το σχηματισμό νανοδομών, νανοκαταλυτών, ημιαγωγών και άλλων νανοϋλικών. Πάνω στο υπόστρωμα τοποθετείται ένα υμένιο με τη χημική ένωση από την οποία επιθυμούμε να προέλθει η νανοδομή. Στο υμένιο γίνεται εφαρμογή ενός φωτοευαίσθητου πολυμερούς και πάνω σε αυτό τοποθετείται μια μάσκα διαφανών και αδιαφανών μερών. Πάνω από τη μάσκα ρίχνουμε φως, ώστε να γίνει η επιθυμητή απεικόνιση πάνω στο υμένιο. Το πολυμερές το οποίο έχει

απομείνει πάνω από κάποια σημεία του υμενίου, προστατεύει το υμένιο. Στη συνέχεια, το οξύ το οποίο πέφτει στο υπόλοιπο τμήμα του υμενίου, προκαλεί χημική διάβρωση. Όταν διαλυθεί και το προστατευτικό κάλυμμα του πολυμερούς, μένει μόνο η επιθυμητή νανοδομή. Υπάρχουν διάφορα είδη λιθογραφίας, όπως η οπτική λιθογραφία, η λιθογραφία ακτίνων Χ, η φωτολιθογραφία με υπεριώδες φως και άλλα. Στην εικόνα 3.1 παρουσιάζεται μια συσκευή νανολιθογραφίας για την παραγωγή βιομηχανικών εφαρμογών όπως πλαστικά ηλεκτρονικά και φωτοβολταϊκά (Charitidis et al., 2014, Biswas et al., 2012, Κονοφάος, 2011).



Εικόνα 3.10 Συσκευή νανολιθογραφίας για παραγωγή πλαστικών ηλεκτρονικών και φωτοβολταϊκών (azonano, 2013)

3.2 Προσέγγιση Bottom- Up και εργαστηριακές τεχνικές σύνθεσης νανοσωματιδίων

Από την άλλη πλευρά, η προσέγγιση bottom- up έχει μοριακά ή ατομικά συστατικά, τα οποία διαμορφώνουν πιο περίπλοκες νανοδομές με βάση εξελιγμένες τεχνολογίες και μηχανισμούς. Στην ουσία, αυτή η προσέγγιση χρησιμοποιεί άτομα ή μικρά μόρια σε δομικές μονάδες πολυεπίπεδων δομών, οι οποίες εκτελούν διάφορες λειτουργίες και είναι πολλά υποσχόμενες. Κατηγορίες της bottom- up προσέγγισης αποτελούν οι τεχνικές από υγρή και από αέρια φάση (Charitidis et al., 2014).

3.2.1 Σύνθεση από αέρια φάση

Στη σύνθεση από αέρια φάση η διαδικασία ξεκινάει με την ενεργοποίηση της πρώτης ύλης, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ατμού ατόμων.

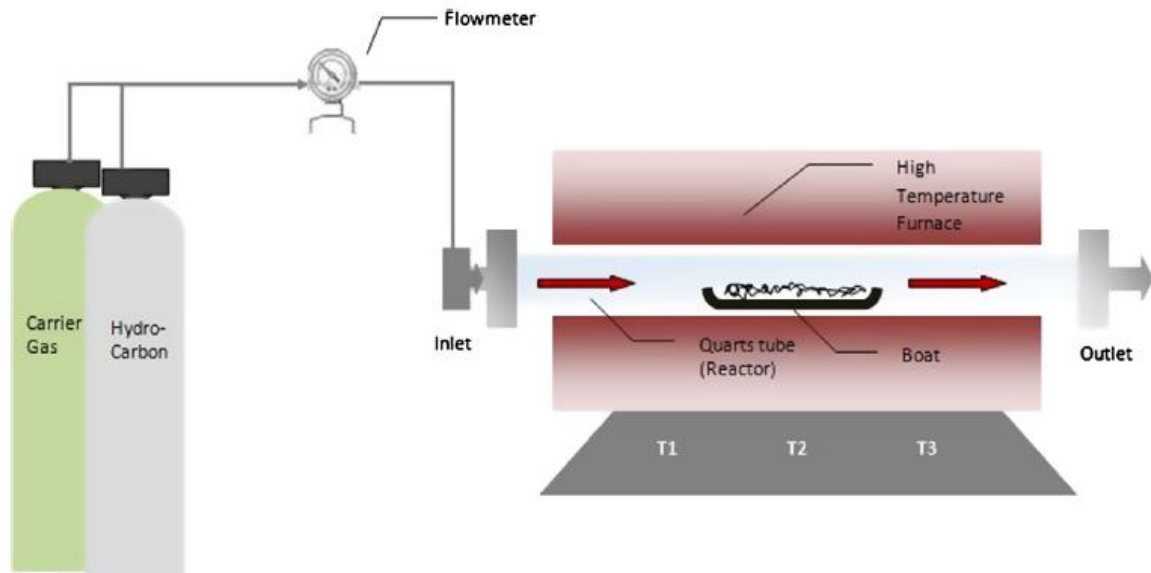
3.2.1.1 Χημική εναπόθεση ατμών

Η χημική εναπόθεση ατμών (*chemical vapor deposition, CVD*), περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση. Μέσα σε ένα θάλαμο κενού τοποθετούμε το σώμα επί του οποίου επιθυμούμε να εναποτεθούν οι ατμοί που θα μας δώσουν την επιθυμητή νανοδομή. Με μια πηγή χορηγούμε θερμότητα στο εν λόγω σώμα, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του και λειτουργώντας πρακτικά ως καταλύτης (πυρόλυση) για να επικολληθούν πάνω του τα μικροσκοπικά σωματίδια τα οποία διοχετεύονται μέσω των ατμών. Ανάλογα με τη δομή χορηγούνται κατάλληλα αέρια, τα οποία μετά την είσοδό τους στο θάλαμο, αντιδρούν μεταξύ τους και το προϊόν της αντίδρασης εναποτίθεται στο σώμα το οποίο βρισκόταν ήδη στο θάλαμο. Με τη διαδικασία της χημικής απόθεσης ατμών παραλαμβάνονται υψηλής καθαρότητας και υψηλών αποδόσεων υλικά στερεά υλικά. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή ημιαγωγών και λεπτών υμενίων. Σε αυτή τη διαδικασία το υπόστρωμα εκτίθεται σε έναν ή περισσότερους ρευστούς καταλύτες. Όταν ο καταλύτης αντιδρά ή αποσυντίθεται πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος, σχηματίζεται το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Υποπροϊόντα που είναι πιθανό να προκύψουν σε αυτή τη διεργασία, αφαιρούνται μέσω της ροής του αέρα στο θάλαμο που γίνονται οι αντιδράσεις. Στην εικόνα 3.2 απεικονίζεται ένα εργαστηριακό σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών. Οι διάφορες κατηγορίες χημικής εναπόθεσης ατμών περιλαμβάνουν:

- ♦ CVD ατμοσφαιρικής πίεσης (*atmospheric pressure chemical vapor deposition APCVD*). Η διαδικασία αυτή γίνεται σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.
- ♦ CVD χαμηλής πίεσης (*low pressure chemical vapor deposition, LPCVD*). Σε αυτή τη διαδικασία οι συνθήκες πίεσης είναι χαμηλότερες από αυτές της ατμόσφαιρας. Σε συνθήκες χαμηλής πίεσης η ομοιομορφία του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα βελτιώνεται και τα ανεπιθύμητα προϊόντα ελαχιστοποιούνται.
- ♦ CVD υπερχαμηλής πίεσης (*ultrahigh vacuum chemical vapor deposition, UHVCVD*). Οι συνθήκες πίεσης είναι εξαιρετικά χαμηλές σε αυτή τη διαδικασία.
- ♦ CVD ενίσχυσης με πλάσμα (*plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD*). Χρησιμοποιείται πλάσμα για να ενισχυθεί η αντίδραση. Επιτρέπεται η εναπόθεση των στοιχείων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το οποίο αποτελεί βασικό ζητούμενο στην κατασκευή ημιαγωγών.

- ♦ CVD ατομικής στρώσης (*atomic layer chemical vapor deposition, ALCVD*). Σε αυτή την τεχνική τοποθετούνται στο υπόστρωμα πολλές στρώσεις διαφορετικών υλικών με στόχο την ανάπτυξη πολυστρωματικών υμενίων.



Εικόνα 3.11 Εργαστηριακό σύστημα χημικής εναπόθεσης ατμών (Charitidis et al., 2014)

Η χημική εναπόθεση ατμών έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως το ομοιόμορφο πάχος των υμενίων, ευελιξία στη χρήση διάφορων πρόδρομων ενώσεων (70% των στοιχείων του περιοδικού πίνακα έχουν εναποτεθεί), δεν υπάρχει απαίτηση για εξαιρετικά υψηλή πίεση για τον έλεγχο της μορφολογίας. Ωστόσο, η διεργασία της χημικής εναπόθεσης ατμών περιλαμβάνει ζητήματα ασφάλειας και υγείας λόγω των υποπροϊόντων που δημιουργούνται και απαιτεί πολλά πειράματα για την σταθεροποίηση της διαδικασίας (Charitidis et al., 2014, Κονοφάος, 2011).

3.2.1.2 Διεργασίες που βασίζονται σε αερολύματα

Μια κοινή μέθοδος για τη βιομηχανική παραγωγή νανοσωματιδίων είναι οι διεργασίες που βασίζονται σε αερολύματα (*aerosols*). Αερολύματα ορίζονται τα συστήματα στερεών ή υγρών σωματιδίων που είναι διασπαρμένα σε αέρα ή άλλο αέριο περιβάλλον και έχουν διαστάσεις από μόρια έως και μέχρι 100 μm. Με τέτοιες διεργασίες κατασκευάζονται οι οπτικές ίνες. Ο ψεκασμός χρησιμοποιείται είτε για ξήρανση υγρών υλικών είτε για

εφαρμογή επιστρώσεων. Όταν οι πρόδρομες χημικές ενώσεις ψεκάζονται σε μια επιφάνεια που έχει θερμανθεί ή σε καυτή ατμόσφαιρα, λόγω πυρόλυσης (*pyrolysis*) σχηματίζονται τα σωματίδια. Τέτοιες τεχνικές είναι συνήθως απλές, οικονομικές και μπορούν να εφαρμοσθούν σε μεγάλες επιφάνειες (Charitidis et al., 2014).

3.2.1.3 Ατομική ή μοριακή συμπύκνωση

Η θεωρία συμπύκνωσης αέριας φάσης για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι από τις παλαιότερες. Τα βασικά τμήματα ενός συστήματος αέριας συμπύκνωσης είναι ο θάλαμος κενού που αποτελείται από ένα θερμοστοιχείο, το υπό εξάχνωση μέταλλο, εξοπλισμό συλλογής σκόνης και σύστημα άντλησης. Το υλικό θερμαίνεται σε επαρκώς υψηλή θερμοκρασία (αρκετά μεγαλύτερη από το σημείο τήξεως, αλλά μικρότερη από το σημείο βρασμού) με σε θάλαμο κενού, προκειμένου να παραχθεί ένα ρεύμα εξατμισμένης ύλης, η οποία οδηγείται σε ένα θάλαμο με ατμόσφαιρα αδρανούς ή δραστικού αερίου. Η πίεση του αερίου είναι αρκετά υψηλή για να οδηγήσει σε σχηματισμό σωματιδίων, αλλά αρκετά χαμηλή για να δημιουργήσει σφαιρικά σωματίδια. Ραγδαία ψύξη των ατόμων των μετάλλων, λόγω της σύγκρουσής τους με τα μόρια των αερίων, οδηγεί σε πυρηνοποίηση και κατ' επέκταση σε σχηματισμό σωματιδίων (Charitidis et al., 2014).

3.2.1.4 Μέθοδος τόξου εκκένωσης

Στη μέθοδο εκκένωσης τόξου (*arc discharge generation*) δημιουργείται ηλεκτρικό τόξο εκκένωσης ανάμεσα σε δύο ράβδους- ηλεκτρόδια με ή χωρίς μεταλλικό καταλύτη. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης. Λόγω της υψηλής παραγόμενης θερμοκρασίας του πλάσματος μεταξύ των ηλεκτροδίων το μέταλλο της ανόδου εξαχνώνεται και το αέριο που παράγεται εναποτίθεται στην κάθοδο. Όταν καταναλωθεί όλη η ράβδος διακόπτεται η παροχή ρεύματος και ο αντιδραστήρας αφήνεται να ψυχθεί. Η μέθοδος τόξου εκκένωσης εφαρμόζεται υπό χαμηλή πίεση και σε αδρανή ατμόσφαιρα.

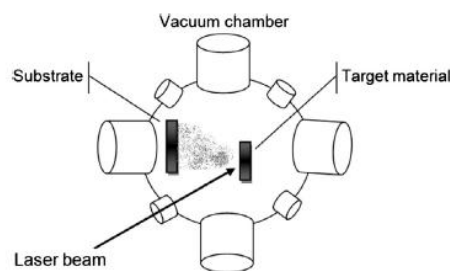
Συνεπώς, χρειάζονται αεροστεγείς αντιδραστήρες και εξοπλισμός για την επίτευξη κενού. Η μέθοδος αυτή παράγει πολύ μικρές ποσότητες νανοσωματιδίων, ωστόσο χαρακτηρίζεται από υψηλή επαναληψιμότητα. Στην εικόνα 3.3 παρουσιάζεται μια διάταξη εκκένωσης τόξου για την παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων σε μεγάλη κλίμακα (Charitidis et al., 2014).



Εικόνα 3.12 Διάταξη εκκένωσης τόξου για τη παραγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων (Charitidis et al., 2014)

3.2.1.5 Αποκόλληση με laser

Η αποκόλληση με laser (*laser ablation*) αποτελείται από δύο σημαντικά στοιχεία: την υψηλή ισχύος δέσμη laser με το σύστημα οπτικής εστίασης και τη διάταξη τροφοδοσίας του υλικού- στόχου. Η δέσμη του laser εστιάζεται στην επιφάνεια του στόχου και αφού εξαχνωθεί ο στόχος, σχηματίζονται μικρά μόρια και άτομα που μεταφέρονται με τη ροή του αδρανούς αερίου. Έπειτα ψύχονται στον υδρόψυκτο συλλέκτη και συμπυκνώνονται γρήγορα, δημιουργώντας μεγάλα συσσωματώματα. Η εικόνα 3.4 είναι η σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος για την αποκόλληση με laser. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτής τη μεθόδου είναι η χρήση μετάλλων και οξειδίων τους σαν πρόδρομες ενώσεις και η παραγωγή υψηλής κρυσταλλικότητας υλικών. Ωστόσο, δε χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία λόγω του υψηλού της κόστους (Charitidis et al., 2014).



Εικόνα 3.13 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος αποκόλλησης με laser (Charitidis et al., 2014)

3.2.1.6 Διεργασίες με πλάσμα

Οι διεργασίες με πλάσμα (*plasma processes*) μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, διεργασίες πλάσματος με μικροκύματα και με ψεκασμό. Στις διεργασίες πλάσματος με μικροκύματα, τα σωματίδια προέρχονται από τη ζώνη πλάσματος και φέρουν ηλεκτρικά φορτία, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η συσσωμάτωση λόγω των πλεονεκτημάτων των φορτισμένων σωματιδίων. Στα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου συγκαταλέγεται τα υψηλά ποσοστά παραγωγής και η δυνατότητα παραγωγής μη συσσωματωμένων σωματιδίων. Η διεργασία πλάσματος με ψεκασμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον για την παραγωγή σωματιδίων. Επειδή η ταχύτητα ροής των νανοσωματιδίων είναι εξαιρετικά υψηλή, η συλλογή των παραγόμενων νανοσωματιδίων είναι απαιτητική. Η μέθοδος αυτή ωστόσο θεωρείται απλή, χαμηλού κόστους και με καλά αποτελέσματα στη μαζική παραγωγή αν ξεπεραστεί το εμπόδιο της δύσκολης συλλογής των νανοσωματιδίων (Charitidis et al., 2014).

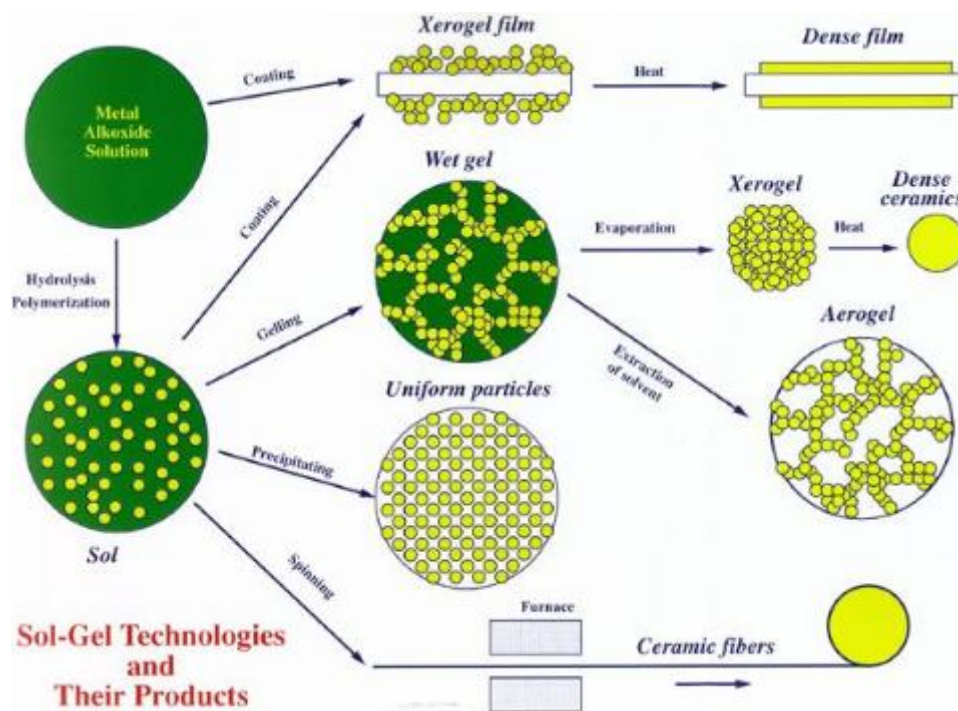
3.2.2 Σύνθεση από υγρή φάση

3.2.2.1 Μέθοδος λύματος- πηκτής

Η μέθοδος λύματος- πηκτής (*sol- gel*) είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία για την παραγωγή κολλοειδών νανοσωματιδίων από την υγρή φάση. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί περαιτέρω για την παραγωγή προηγμένων νανοϋλικών και επιστρώσεων. Στη μέθοδο λύματος- πηκτής υπάρχουν δύο φάσεις: α) ένα ομογενές διάλυμα και β) μια ελαστική με μορφή πηκτώματος στερεά φάση. Το ομογενές διάλυμα με την πάροδο του χρόνου μετατρέπεται σε πήκτωμα (*gel*), ενώ ο όγκος του παραμένει σταθερός. Ακολουθεί ξήρανση που προκαλεί μετασχηματισμό του πηκτώματος με ανάλογη μείωση του όγκου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την επιθυμητή φάση. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η επίτευξη μιας πολύ ομογενούς σύνθεσης μέσω του ελέγχου της χημικής σύστασης του διαλύματος.

Η σύνθεση *sol- gel* είναι υδατοχημική μέθοδος που παράγει πορώδη νανοϋλικά, κεραμικά, νανοπολυμερή και νανοσωματίδια οξειδίων. Η σύνθεση συμβαίνει υπό σχετικά ήπιες συνθήκες και χαμηλές θερμοκρασίες. Ο όρος *sol* αναφέρεται στη διασπορά στερεών

σωματιδίων κλίμακας μεγέθους 1-100 nm, τα οποία κατανέμονται σε υδατικούς ή οργανικούς διαλύτες. Η παραγωγή ξεκινά από μια υγρή -sol φάση, η οποία στη συνέχεια μετατρέπεται σε μια στερεή- gel φάση μέσω του μηχανισμού sol- gel. Αυτός ο μηχανισμός περιλαμβάνει τη διασταύρωση δεσμών στις τρεις διαστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του διαλύματος, όπου το gel αποκτά ιδιότητες συνάθροισης (bulk). Με την περαιτέρω επεξεργασία υπό θέρμανση σε αέρα, το gel μετατρέπεται σε κεραμικό οξείδιο (Charitidis et al., 2014, Biswas et al., 2012). Στην εικόνα 3.5 παρουσιάζεται ο μηχανισμός sol- gel και τα προϊόντα που δημιουργούνται.



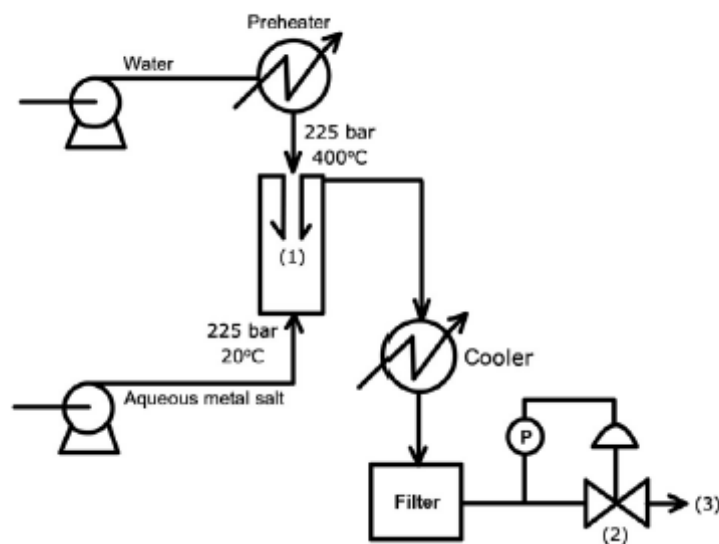
Εικόνα 3.14 Μηχανισμός sol- gel και τα προϊόντα που δημιουργούνται (Zha and Roggendorf, 1991)

3.2.2.2 Διαλυτοθερμική μέθοδος

Η διαλυτοθερμική μέθοδος είναι κατάλληλη για την προετοιμασία τόσο κρυσταλλικών, όσο και μη κρυσταλλικών οξειδίων. Κρυσταλλικά στερεά που περιλαμβάνουν πυριτικά υλικά με υψηλό πορώδες όπως ζεόλιθοι και οξείδια ή μη οξείδια μπορούν να παραχθούν με αυτή τη μέθοδο. Παραδείγματα από μη οξείδια που μπορούν να παραχθούν με διαλυτοθερμική μέθοδο και έχουν πολλές εφαρμογές είναι ημιαγωγοί, νανοσωλήνες άνθρακα, διαμάντια, καρβίδια και άλλα. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι προβλήματα όπως η τοξικότητα των διαλυτών και το κόστος μπορούν να ξεπεραστούν. Στην διαλυτοθερμική μέθοδο, οι διαλύτες είναι σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού τους σε κλειστά δοχεία.

Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να υποστηριχθούν υψηλές ομογενείς πιέσεις. Οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιούνται για τη διασπορά των μη οξειδίων και για τη σταθεροποίηση μεταστατικών φάσεων.

Όταν ο διαλύτης είναι το νερό, η μέθοδος ονομάζεται υδροθερμική. Πολλές φορές αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει επιπλέον διεργασίες, όπως υδρόλυση και θερμόλυση. Η υδροθερμική σύνθεση είναι κατάλληλη για την παραγωγή σκονών και οξειδίων. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας της είναι συνήθως κάτω από τους 100°C και οι πιέσεις ξεπερνούν την ατμοσφαιρική. Στην εικόνα 3.6 παρουσιάζεται ένα σύστημα υδροθερμικού αντιδραστήρα. Η υδροθερμική σύνθεση είναι μια τεχνολογία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί πλέον ευρέως στη βιομηχανία σαν αποτέλεσμα των τελευταίων επιτευγμάτων στο σχεδιασμό των αντιδραστήρων. Πιστεύεται πως θα μπορούσαν να παραχθούν πάνω από 100 τόνοι ετησίως (Charitidis et al., 2014, Schubert, 2004).



Εικόνα 3.15 Σύστημα υδροθερμικού αντιδραστήρα (Charitidis et al., 2014)

3.3 Επιχειρηματική Αξιοποίηση της Νανοτεχνολογίας στην Ελλάδα

Παρά το γεγονός ότι στην Ελλάδα οι κύριοι φορείς που δραστηριοποιούνται στη νανοτεχνολογία είναι επί το πλείστον ερευνητικές ομάδες σε πανεπιστήμια και ερευνητικά κέντρα, υπάρχει και ένας αριθμός εταιρειών που την αξιοποιεί εμπορικά. Έτσι, σε ότι αφορά τη βιομηχανία νανοτεχνολογίας στην Ελλάδα, αυτή αποτελείται κυρίως από εταιρείες start up και spin-off. Οι ελληνικές εταιρείες δραστηριοποιούνται κυρίως στην ανάπτυξη υλικών. Οι περισσότερες βρίσκονται στη Θεσσαλονίκη, την Αθήνα και την Πάτρα

ενώ αρκετές είναι εγκατεστημένες σε τεχνολογικά πάρκα. Υπάρχουν, επίσης, ορισμένες εταιρείες που αντιπροσωπεύουν εταιρείες νανοτεχνολογίας του εξωτερικού και στόχος τους είναι η εμπορία- μεταποίηση των προϊόντων Νανοτεχνολογίας.

Ορισμένες από τις εταιρείες αυτές καθώς και οι περισσότερες από τις ελληνικές ερευνητικές ομάδες που δραστηριοποιούνται στη νανοτεχνολογία (είτε εργαστήρια είτε φυσικά πρόσωπα) αποτελούν μέλη των δύο δικτύων της νανοτεχνολογίας στην Ελλάδα (Χαχαμίδου, 2012). Πρόκειται για τα εξής δίκτυα:

- 1)** Το θεματικό δίκτυο NanoNet (www.nanonet.gr) είναι μια πρωτοβουλία, που ξεκίνησε το 2003 από το Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης και πιο συγκεκριμένα από το Εργαστήριο Λεπτών Υμενίων, Νανοσυστημάτων και Νανομετρολογίας. Πρόκειται για ένα δίκτυο με διεπιστημονικό ρόλο που συνδέει τις εφαρμογές των τμημάτων Φυσικής, Χημείας, Βιολογίας, Ιατρικής, Μηχανικής, Επιστήμης Υλικών και Νανοβιοτεχνολογίας. Σήμερα παραπάνω από 350 οργανισμοί, όπως εργαστήρια από πανεπιστήμια, ερευνητικά κέντρα και εταιρείες συμμετέχουν στο NanoNet από την Ελλάδα, τα Βαλκάνια, την Ευρώπη και τις ΗΠΑ. Το δίκτυο συντονίζει τις υπηρεσίες των εργαστηρίων του ΑΠΘ αλλά και άλλων εργαστηρίων της Ελλάδας και του εξωτερικού που δραστηριοποιούνται στις περιοχές των νανοτεχνολογιών και των νανοβιοτεχνολογιών (ΣΕΒ, 2013, Χαχαμίδου, 2012).
- 2)** Η Εθνική Επιστημονική Εταιρεία “Micro & Nano” (<http://imel.demokritos.gr/micro-nano/home.html>) δημιουργήθηκε τον Ιούλιο του 2003. Η εταιρεία αυτή αποτελείται από μέλη που είναι φορείς και φυσικά πρόσωπα και σχετίζονται με τη μικρο και νανοτεχνολογία.

Πέραν των πολύ συγκεκριμένων τεχνολογιών αιχμής που αφορούν τον Τομέα Νανοτεχνολογίας, αυτό που καθορίζει αλλαγές και μετατοπίσεις στις προοπτικές αξιοποίησής τους από την πα- ραγωγή είναι η αλληλεπίδραση τεχνολογιών αιχμής από διαφο- ρετικούς τομείς (π.χ. Υγεία, Τρόφιμα, Πληροφορική, Υλικά, κ.ά.). Λόγω της φύσης της νανοτεχνολογίας, είναι μεγάλης σημασίας το γεγονός ότι οι ανάγκες της βιομηχανίας τροφοδοτούν την επιστη- μονική έρευνα με ερεθίσματα για περαιτέρω ανάπτυξη. Ο οριζό-

ντιος χαρακτήρας της αναδεικνύει σημαντικές δυνατότητες καθώς διαφορετικοί βιομηχανικοί τομείς συναντώνται και αλληλεπιδρούν για τη δημιουργία νέων προϊόντων και υπηρεσιών. Το κρίσιμο σημείο και αφετηρία για το σχηματισμό βιομηχανικού ανταγωνιστικού πλεονεκτήματος είναι η ανίχνευση των δυνατοτήτων τέτοιων συνεργειών μεταξύ διαφορετικών ερευνητικών/επιχειρηματικών χώρων, αλλά και περαιτέρω συνεργασιών μεταξύ επιχειρηματικού και ερευνητικού τομέα. Αυτό θα καθορίσει τις εθνικές δυνατότητες και θα βοηθήσει στην εστίαση των διαθέσιμων πόρων.

3.3.1. Υπολογιστικά συστήματα Μεγάλου βαθμού ολοκλήρωσης.

Οι κατασκευαστικές ανάγκες της βιομηχανίας ηλεκτρονικών επιτάσσουν οι διατάξεις που περιέχουν ενσωματωμένα κυκλώματα να είναι όλο και πιο μικρές, πιο ανθεκτικές και να καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια, γεγονός που δίνει ώθηση στην εκπόνηση νέας έρευνας κατά μήκος διαφορετικών τεχνολογικών τομέων ώστε να παραχθούν νέα ενσωματωμένα συστήματα μεγάλου βαθμού ολοκλήρωσης. Οι Τεχνολογίες της Νανοηλεκτρονικής, των Νανοϋλικών και των Σύνθετων Πολυλειτουργικών Υλικών συναντώνται για να παράγουν νέα υλικά, ημιαγωγούς και τρανζίστορες ακόμα μικρότερου μεγέθους με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και αντοχή (ΣΕΒ, 2013).

Τα συστήματα Lab-On-a-Chip (LOC) είναι μικροσυσκευές που ανήκουν στην κατηγορία των μικροηλεκτρομηχανολογικών συστημάτων (Microelectromechanical systems – MEMS) και συχνά αναφέρονται και ως Πολύ Μικρά Συστήματα Ολικής Ανάλυσης (Micro Total Analysis Systems - μTAS). Ολοκληρώνουν μια ή περισσότερες λειτουργίες εργαστηριακών αναλύσεων σε ένα μόνο τσιπ πολύ μικρού μεγέθους (από τετραγωνικά χιλιοστά μέχρι τετραγωνικά εκατοστά) και διαχειρίζονται πολύ μικρές ποσότητες υγρών (συχνά λιγότερο και από πικο-λίτρα), ενσωματώνοντας με αυτό τον τρόπο μικροροϊκά συστήματα (microfluidics). Εκτός από το μικρό τους μέγεθος, έχουν μικρές ενεργειακές απαιτήσεις και παρέχουν ταχύτητα αποτελέσματα, προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο δυνατότητες μετατόπισης πολλών διαγνωστικών και αναλυτικών δραστηριοτήτων από κεντροποιημένες υποδομές, αλλά και δυνατότητες παροχής πληροφορίας σε πραγματικό χρόνο, π.χ. για χρήση από προσωπικό υγείας τόσο σε χειρουργεία όσο και σε άλλες απομακρυσμένες τοποθεσίες. Περιλαμβάνουν διάφορα μικροστοιχεία, όπως μικρο-αντλίες,

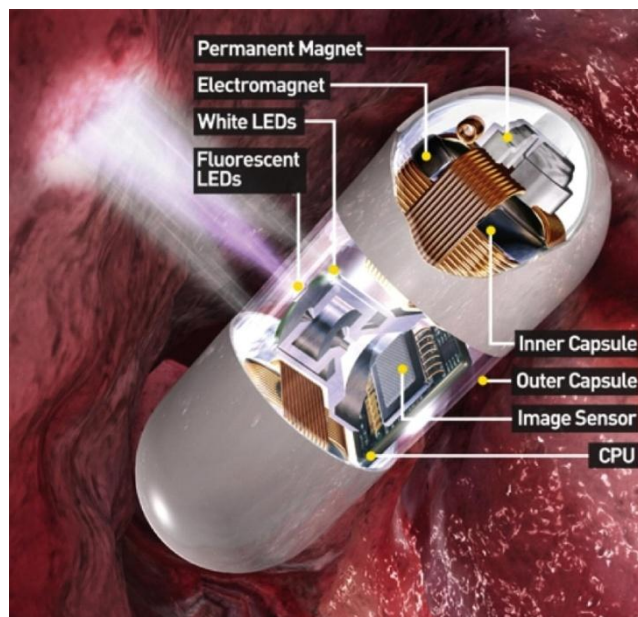
μικροβαλβίδες, μετρητές ροής, καθώς και οπτικούς ή ηλεκτροχημικούς αισθητήρες που ελέγχονται με ηλεκτρονικό τρόπο. Οι εφαρμογές των συσκευών LOC περιλαμβάνουν την ταχεία in-situ αναγνώριση, την κλινική διάγνωση, τη ιατροδικαστική επιστήμη, την κυτταρομετρία ροής, τη χημική ανάλυση αίματος, την ανάλυση πρωτεϊνών και DNA, την in-situ ατμοσφαιρική παρακολούθηση, την ανίχνευση γενετικά τροποποιημένων προϊόντων. Η χρήση των LOCs επιτρέπει τη σμίκρυνση των συσκευών ελέγχου, την αποδοτική χρήση των χημικών αντιδραστηρίων και τη φορητότητα των συστημάτων αναγνώρισης και ποιοτικής ανάλυσης. Το μέγεθος της αγοράς των LOC συσκευών ήταν 2,6 δισεκατομμύρια δολάρια το 2009 και αναμένεται να φθάσει τα 5,9 δισεκατομμύρια δολάρια το 2014.

Στην Ελλάδα ένα σχετικό έργο, το Corralia LOC (www.labonchip.eu), χρηματοδοτείται από το Υπουργείο Ανάπτυξης στο πλαίσιο της Ελληνικής Πρωτοβουλίας Συνεργατικών Σχηματισμών (www.corallia.org), με τη συμμετοχή των επιχειρήσεων Micro2Gen (www.micro2gen.com), Intracom (www.intracom.gr), Alma Technologies (www.alma-technologies.com), 4Plus S.A. (www.4plus.com), και RAYMETRICS (www.raymetrics.gr) και ερευνητικών εργαστηρίων (Εργαστήριο Ηλεκτρονικής και Ηλεκτρονικών Υπολογιστών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου, Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Ηλεκτρονικής του Πανεπιστημίου της Πάτρας, Τμήμα Εφαρμοσμένης Φυσικής του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου, Ινστιτούτο Επικοινωνιών και Υπολογιστικών Συστημάτων του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου, και ΤΕΙ Κρήτης). Το εν λόγω έργο έχει στόχο την ανάπτυξη και κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων ελέγχου και μετρήσεων, καθώς και καινοτόμων συστοιχιών βιοαισθητήρων για όργανα LOC, εκμεταλλευόμενο τεχνολογίες αιχμής για την εξασφάλιση ταχύτερων αναλύσεων, μεγαλύτερης ακρίβειας και αξιοπιστίας και μικρότερου κόστους για τους κατασκευαστές οργάνων (ΣΕΒ, 2013).

3.3.2. Αυτόνομα Ρομποτικά Συστήματα για Κρίσιμες Εφαρμογές

Οι ραγδαίες εξελίξεις στον τομέα των υλικών και της νανοτεχνολογίας δίνουν την ευκαιρία να δημιουργηθούν νέου τύπου αισθητήρες και μηχανισμοί δράσης (actuators), οι οποίοι μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για μοντέρνες αυτόνομες συσκευές που θα εξυπηρετούν πολλές από τις σύγχρονες ανάγκες του ανθρώπου, ειδικότερα σε περιβάλλοντα υψηλού κινδύνου. Τα σύνθετα πολυλειτουργικά υλικά και νανοϋλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά συστατικά που θα συλλέγουν πληροφορίες και θα τροφοδοτούν με εξειδικευμένη πληροφορία δίκτυα αισθητήρων σε μεγάλη κλίμακα.

Νανορομπότ, που ήδη αναπτύσσονται εργαστηριακά, θα μπορούν να κινηθούν μέσα στο ανθρώπινο σώμα και να διακρίνουν μεταξύ των διαφορετικών τύπων κυττάρων ελέγχοντας τα επιφανειακά τους αντιγόνα, ενώ όταν η εργασία τους ολοκληρωθεί, θα αποβάλλονται από το σώμα μέσω των φυσικών οδών. Έχουν διάμετρο από 0.5 έως 3μm και κατασκευάζονται από νανουλικά διαστάσεων από 1 έως 100nm. Έχουν επίσης ενσωματωμένο λογισμικό ικανό να εκτελεί περίπου 1000 υπολογισμούς/δευτερόλεπτο. Η ενεργοποίησή τους μέσα στο σώμα μπορεί να πραγματοποιηθεί μεταβολίζοντας τοπικά γλυκόζη και οξυγόνο για παροχή ενέργειας. Μέσω των νανορομπότ μπορεί να εγκατασταθεί ένα πλήρες δίκτυο πλοήγησης στο ανθρώπινο σώμα, επιτρέποντας στον γιατρό να παρακολουθήσει τις διάφορες υπό εξέταση περιοχές με υψηλή ακρίβεια θέσης. Παραδείγματα μικρορομποτικών συστημάτων που έχουν ήδη κατασκευαστεί είναι τα έξυπνα χάπια, όπως τα ρομποτικά ενδοσκόπια της γαστρικής κοιλότητας σε μορφή χαπιού και τα μικρο-ρομπότ με λειτουργικό κάλυμμα για εύκολη εναπόθεση φαρμάκου (Χαχαμίδου, 2012, ΣΕΒ, 2013).



Εικόνα 3.3.1 pillcam endoscopy wireless imaging

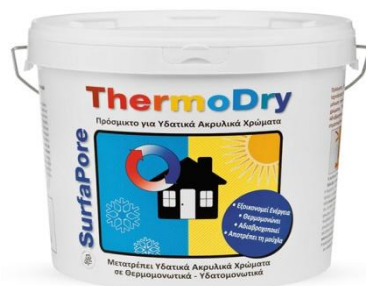
3.3.3. Νανοενισχυμένα Λειτουργικά Υλικά

Σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης αναπτύσσονται για να απαντήσουν στις ανάγκες των σύγχρονων και μελλοντικών αγορών και στους μεγάλους προβληματισμούς των κοινωνιών: προστασία περιβάλλοντος, ανακύκλωση, υποκατάσταση ενεργειακών πόρων, ελαφρύτερες κατασκευές, μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, νέες λειτουργίες και ταυτόχρονη επίτευξη αισθητικού αποτελέσματος. Τα προηγμένα υλικά υψηλής απόδοσης μπορεί να

παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση, πολύ καλή συμπεριφορά στην κόπωση, στην κρούση και στη διάδοση ρωγμών, ή να έχουν ιδιαίτερα λειτουργικά χαρακτηριστικά π.χ. υδροφοβικότητα, ελαιοφοβικότητα, αντιστατικότητα, και να οδηγούν σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερες συστατικές φάσεις, που είναι υλικά μη αναμίξιμα μεταξύ τους, συνήθως ενισχυτικές ίνες εμβαπτισμένες σε ένα υλικό-μήτρα. Διακρίνονται τρεις μεγάλες οικογένειες σύνθετων υλικών: με πολυμερή (οργανική), μεταλλική ή κεραμική μήτρα. Τα σύνθετα υλικά έχουν το πλεονέκτημα να συνδυάζουν ιδιότητες που καθένα από τα συστατικά τους δεν μπορεί να επιδείξει από μόνο του. Όταν τα εγκλείσματα που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικές φάσεις του μητρικού υλικού είναι δομές με διαστάσεις νανομέτρων, τότε μιλάμε για νανο-σύνθετα υλικά. Η επίδραση των νανο-πρόσθετων στην μήτρα γίνεται σε μοριακό επίπεδο και όχι μακροσκοπικά όπως στα κοινά σύνθετα, με αποτέλεσμα την ισχυρότερη επίδραση στις ιδιότητες του τελικού υλικού. Η δυνατότητα της νανοτεχνολογίας να σχεδιάζει με μεγάλη ακρίβεια τα νανοπρόσθετα εγκλείσματα και τις ιδιότητές τους, επιτρέπει το σχεδιασμό νανο-σύνθετων υλικών με ειδικές ιδιότητες προσαρμοσμένες στις τελικές απαιτήσεις χρήσης. Μπορούν να παραχθούν υλικά με ειδικές ιδιότητες όπως π.χ. μαγνήτιση, επιλεκτική διαπερατότητα, ενισχυμένες καταλυτικές ιδιότητες, δυνατότητα φωτοκατάλυσης, υδροφοβικότητα, ελαιοφοβικότητα κ.ά., ή με ενισχυμένες ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά υλικά, ή με την ικανότητα να είναι πολυλειτουργικά (π.χ. ελαφρά και πολύ ανθεκτικά υλικά για την αυτοκινητοβιομηχανία).

Η αγορά που αναδεικνύεται περιλαμβάνει τον σχεδιασμό νέων υλικών με πολυποίκιλες εφαρμογές που αγγίζουν την παραγωγή ενέργειας, τις περιβαλλοντικές εφαρμογές, νέα φάρμακα, νέα δομικά υλικά, έξυπνα και λειτουργικά υφάσματα κ.λπ. Οι εταιρείες Nanophos (www.nanophos.com/gr) (νανοδομημένες επικαλύψεις για αδιαβροχοποίηση επιφανειών), Advent (www.advent-energy.com) (πολυμερικές μεμβράνες ηλεκτρολύτου για κελιά καυσίμου) και Brite Hellas (www.britesolar.com) (νανοδομημένα και διάφανα φωτοβολταϊκά υμένια) παράγουν νανοπροϊόντα με ποικίλες χρήσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό των εξαγωγών της Nanophos αγγίζει το 85% των πωλήσεων. Το 2012 δημιουργήθηκαν στη Θεσσαλονίκη δύο νέες εταιρείες: Η nanotypos είναι η πρώτη εταιρεία στην Ευρώπη που αναπτύσσει τα προϊόντα της, χρησιμοποιώντας αποκλειστικά νανοτυπωτικές λιθογραφικές μεθόδους και η εταιρεία OE-Technologies (www.oe-technologies.com) με αντικείμενο την έρευνα, ανάπτυξη και παραγωγή πρωτοτύπων

οργανικών ηλεκτρονικών με εφαρμογές σε φωτοβολταϊκά, απεικόνιση, βιοαισθητήρες κ.λ.π. Τα οργανικά ηλεκτρονικά αποτελούν έναν ταχέως αναδυόμενο τομέα που αναμένεται να φέρει επανάσταση στα συμβατικά ηλεκτρονικά και στις χρήσεις τους. Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι τα οργανικά φωτοβολταϊκά, το ηλεκτρονικό χαρτί, τα οργανικά LED για χρήση σε οθόνες και φωτισμό, μπαταρίες λεπτών υμενίων και ετικέτες RFID. Το μεγάλο πλεονέκτημα των οργανικών ηλεκτρονικών είναι ότι μπορούν να τυπωθούν, με τη χρήση τεχνικής παρόμοιας ενός εκτυπωτή inkjet, σε εύκαμπτα υλικά, π.χ. σε λεπτά πλαστικά ή μεταλλικά φύλλα. Το Εργαστήριο Λεπτών Υμενίων - Νανοσυστημάτων και Νανομετρολογίας (LTFN), του ΑΠΘ (www.ltfn.physics.auth.gr) συντονίζει ένα έργο για την ανάπτυξη νέων έξυπνων νανοϋλικών για χρήση σε οργανικά ηλεκτρονικά, νέες μεθόδους παραγωγής με χρήση τεχνικών Roll-to-Roll εκτύπωσης, αισθητήρων ακριβείας και τεχνικών laser, και την ολοκλήρωση όλων αυτών σε πιλοτικές γραμμές παραγωγής οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων και την αξιολόγησή τους για βιομηχανική χρήση. Το έργο του LTFN συνεπικουρείται από ακόμα 16 εταιρίες μεταξύ των οποίων και οι ελληνικές εταιρείες Advent και OE-Technologies (ΣΕΒ, 2013).



Εικόνα 16 Νανοδομημένες επικαλύψεις για αδιαβροχοποίηση επιφανειών



Εικόνα 17 Νανοδομημένα και διάφανα φωτοβολταϊκά υμένια

3.3.4. Νέα Φωτοβολταϊκά Συστήματα

Οι εφαρμογές των νέων Υλικών και ειδικότερα οι εξελίξεις της τεχνολογίας ημιαγωγών, αλλά και των οργανικών υλικών, χρησιμοποιούν τις δυνατότητες της Νανοτεχνολογίας για αποδοτικότερη εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας. Ταυτόχρονα, παρέχουν στις Φ/Β εγκαταστάσεις αντίσταση στις εξωτερικές συνθήκες και χαμηλό βάρος, καθορίζοντας το μέλλον των φωτοβολταϊκών συστημάτων ως αξιόπιστη και αποδοτική κατανεμημένη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Τα Φ/Β συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλέον ως δομικά υλικά, παρέχοντας τη δυνατότητα για καινοτόμους αρχιτεκτονικούς σχεδιασμούς καθώς μπορούν να παρέχουν ευελιξία και πλαστικότητα στη φόρμα των κατασκευών, ενώ δίνουν και δυνατότητα διαφορετικής διαπερατότητας του φωτός ανάλογα με τις ανάγκες του σχεδιασμού. Αντικαθιστώντας άλλα δομικά υλικά όπως κεραμοσκεπές ή υαλοστάσια σε προσόψεις, συμβάλλουν στη μείωση του συνολικού κατασκευαστικού κόστους, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση των ηλιακών προσόψεων σε εμπορικά κτίρια. Στην περίπτωση μάλιστα των υαλοστασίων σε προσόψεις εμπορικών κτιρίων, σήμερα διατίθενται διαφανή φωτοβολταϊκά με θερμομονωτικές ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές των υαλοστασίων χαμηλής εκπομπής (lowe) και τα οποία πέραν της ηλεκτροπαραγωγής, επιτυγχάνουν και εξοικονόμηση ενέργειας 15-30% σε σχέση με ένα κτίριο με συμβατικά υαλοστάσια.

Η εταιρεία παραγωγής Φωτοβολταϊκών πλαισίων λεπτών υμενίων HelioSphera (www.heliosphera.com) και το Πανεπιστήμιο Πατρών (Σχολή Χημικών Μηχανικών – Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας των Υλικών) συμμετέχουν στο τριετές πρόγραμμα PEPPER, το οποίο έχει ως στόχο τη βελτίωση της σχέσης κόστους-ανταγωνιστικότητας σε φωτοβολταϊκά πλαίσια λεπτού υμενίου (micromorph thin-film photovoltaics). Το έργο διερευνά σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν την απόδοση του στοιχείου, όπως την εναπόθεση του TCO (transparent conductive oxide), την εναπόθεση του πυριτίου, τις επιδράσεις του γυαλιού (συμπεριλαμβανομένων των in-situ καθαρισμών) σε συνάρτηση με το κόστος παραγωγής. Το πρόγραμμα εστιάζει στην εφαρμογή νέων τεχνικών και βελτιώσεων στον τομέα των αντιδραστήρων και διαδικασιών TCO και PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), και θα τις δοκιμάσει σε πιλοτικές μονάδες παραγωγής, όπου θα αξιολογηθεί η απόδοση και το κόστος παραγωγής των τελικών προϊόντων. Η εταιρεία ΠΥΡΟΓΕΝΕΣΙΣ Α.Β.Ε.Ε. (www.pyrogenesis.gr) εστιάζει στην ανάπτυξη κατάλληλων επικαλύψεων (πρόσφατα και από νανοκρυσταλλικά υλικά) βιομηχανικών

εξαρτημάτων με στόχο την προστασία τους από τη φθορά, τη διάβρωση και την οξείδωση λόγω υψηλής θερμοκρασίας. Η συμμετοχή της στο έργο “ThinSi” έχει να κάνει με την παραγωγή Φ/Β κελιών λεπτού υμενίου σε μαζική παραγωγή μέσω της χρήσης χαμηλού κόστους πυριτικών υποστρωμάτων, εφαρμόζοντας σύγχρονες τεχνικές κεραμικών υλικών.

3.3.5. Καθαρό Νερό

Η έλλειψη πρόσβασης σε καθαρό νερό είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζει ο αναπτυσσόμενος κόσμος. Εκατομμύρια άνθρωποι υποφέρουν από ασθένειες που σχετίζονται με μολυσμένο νερό. Η νανοτεχνολογία επιτρέπει τη δημιουργία νέων υλικών με καταλυτική δράση (νανοκαταλύτες) που επιτρέπουν τον καλύτερο καθαρισμό νερού με φτηνότερα μέσα. Οι Φυσικοχημικές Μέθοδοι Επεξεργασίας Νερού και υγρών αποβλήτων επιδιώκουν τον άριστο διαχωρισμό νερού και ρύπων. Τεχνολογίες αιχμής, όπως τα Προηγμένα Υλικά, Νανοϋλικά, και Αερόβιες Βιολογικές Διεργασίες Επεξεργασίας, συνεργάζονται για να επιτύχουν την τεχνοοικονομική βελτιστοποίηση των διαθέσιμων μεθόδων καθαρισμού των υδάτινων πόρων. Γενικά, οι νανοτεχνολογικές εφαρμογές σε συνδυασμό με τα προηγμένα πολυμερή υλικά, επιτρέπουν την ανάπτυξη νέων σύνθετων μεμβρανών για αποτελεσματική φίλτρανση με μειωμένο λειτουργικό κόστος.

Το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος έχει αναπτύξει ένα σύνολο αποτελεσματικών και βιώσιμων τεχνολογιών μείωσης τοξικότητας του νερού με εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας και των πρόσφατων εξελίξεων στις νανοδομημένες φωτοκαταλυτικές μεμβράνες τιτανίου για την καταστροφή των εξαιρετικά επικίνδυνων ενώσεων στο νερό, συμπεριλαμβανομένων των νέων αναδυόμενων ρύπων. Οι τεχνολογίες αυτές έχουν ενσωματωθεί σε μεμβράνες καθαρισμού νερού που επιτρέπουν τον καθαρισμό του νερού από επικίνδυνες τοξίνες και άλλες οργανικές ενώσεις (φαινόλες, φυτοφάρμακα, ορμόνες κλπ.) με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα από τα συμβατικά μέσα. Η δραστηριότητα εντάσσεται στο ευρωπαϊκό έργο Clean Water, η υλοποίηση του οποίου έχει επίσης οδηγήσει σε νέες εξελίξεις στο φωτοκαταλυτικό καθαρισμό του αέρα, την παραγωγή υδρογόνου, τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας (solar cells), ανοίγοντας έτσι νέους ορίζοντες στις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στο περιβάλλον και την ενέργεια (Χαχαμίδου, 2012).

3.3.6. Βιο-Αισθητήρες

Οι τεχνολογίες των βιοαισθητήρων αποτελούν μια από τις πιο δυναμικές διεπιστημονικές περιοχές ανάπτυξης και καινοτομίας στους τομείς της Υγείας, της Ασφάλειας, των Τροφίμων κ.ά. Στην ανάπτυξη εξειδικευμένων βιοαισθητήρων συνδράμουν τεχνολογίες από πολλούς διαφορετικούς τομείς (νέων λειτουργικών υλικών, βιοτεχνολογικών εφαρμογών, χημικής μηχανικής, μικρο-ηλεκτρονικής, κ.ά.). Το αποτέλεσμα της δραστηριότητας αυτής είναι μια ευρύτατη γκάμα από τεχνολογίες και συσκευές ανίχνευσης ή παρακολούθησης ενός μεγάλου αριθμού διαφορετικών ουσιών. Οι βιοαισθητήρες (συσκευές πολλαπλών αναλύσεων, μικρο-νανο κατασκευές, υβριδικές και πολυλειτουργικές συσκευές) βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στους τομείς παρακολούθησης της Υγείας και αυτοματοποιημένης παραγωγής.

- ♦ Φωτονικοί βιο-αισθητήρες βοηθούν ασθενείς σε αναπηρικό καρότσι να απαλλαγούν από έλκη και καταπονήσεις του δέρματος.

Ασθενείς οι οποίοι βρίσκονται επί μακρόν κλινήρεις, διαβητικοί, χρήστες τεχνητών προσθετικών μελών και αναπηρικών αμαξιδίων είναι επιρρεπείς στην ανάπτυξη ελκών πίεσης/κατάκλισης. Τα έλκη πίεσης/κατάκλισης έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην ανάρρωση και ποιότητα ζωής των πασχόντων, μεγάλο χρόνο επούλωσης και ταυτόχρονα αυξημένο οικονομικό κόστος αντιμετώπισης. Ερευνητική ομάδα του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, συνδύασε τις τεχνολογίες των οπτικών ινών φωτονικού χάσματος και των μαγνητορευστών για την ανάπτυξη εξελιγμένων φωτονικών αισθητήρων που χρησιμοποιούνται στην καταγραφή κρίσιμων παραμέτρων καταπόνησης του ανθρωπίνου δέρματος. Οι συγκεκριμένοι φωτονικοί αισθητήρες έχουν τη μορφή ελαστικού επιθέματος και μέγεθος συγκρίσιμο με ένα κέρμα. Μπορούν να παρακολουθούν και να καταγράφουν με ακρίβεια τις κινήσεις του ανθρωπίνου δέρματος κατά την παρατεταμένη επαφή του με τεχνητές επιφάνειες, όπως αυτές των προσθετικών μελών και αναπηρικών αμαξιδίων. Η καταγραφή του μεγέθους των κατά τόπους τριβών και καταπονήσεων, καθιστά δυνατή την καλύτερη πρόβλεψη και συνεπώς την αποφυγή ελκών πίεσης/κατάκλισης συμβάλλοντας έτσι στη διατήρηση της ποιότητας ζωής των ασθενών.



Εικόνα 18 Φωτονικός Αισθητήρας

◆ Καινοτομικός ανιχνευτής φυτοφαρμάκων που μιμείται τη φύση.

Σήμερα, οι μέθοδοι χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση επικίνδυνων ουσιών στα τρόφιμα είναι μεν εξαιρετικά ακριβείς, αλλά, παρά την εξέλιξη της τεχνολογίας τα αποτελέσματα συχνά χρειάζονται από 30 λεπτά έως και αρκετές ώρες. Αυτό έχει ως συνέπεια να εξετάζεται ένας ελάχιστος αριθμός δειγμάτων τον χρόνο σε όλη την Ευρώπη, συγκριτικά με τις ποσότητες των τροφίμων που καταναλώνονται. Μια νέα λύση για ασφαλέστερα αγροτικά προϊόντα, προσφέρει η τεχνολογία κυτταρικών βιοαισθητήρων που έχουν αναπτύξει ερευνητές στο Τμήμα Βιοτεχνολογίας στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών. Η τεχνολογία κυτταρικών βιοαισθητήρων αντιγράφει τον τρόπο με τον οποίο ο ανθρώπινος οργανισμός ανιχνεύει χημικές ουσίες μέσω της γεύσης ή της όσφρησης. Ο ανθρώπινος οργανισμός χρησιμοποιεί εξειδικευμένα νευρικά κύτταρα με υποδοχείς στην επιφάνειά τους, που αναγνωρίζουν το συγκεκριμένο μόριο.

Όταν οι υποδοχείς στην επιφάνεια του κυττάρου “αντιληφθούν” το μόριο/την ουσία, τα κύτταρα μεταβιβάζουν ένα ηλεκτρικό σήμα στον εγκέφαλο, ο οποίος το επεξεργάζεται μεταφράζοντάς το στο αντίστοιχο ερέθισμα. Στην τεχνολογία των κυτταρικών βιοαισθητήρων τον ρόλο των ανθρώπινων κυττάρων παίζουν ειδικοί τύποι κυττάρων από καλλιέργειες, με υποδοχείς που αναγνωρίζουν χημικά μόρια. Αν στο δείγμα του τροφίμου υπάρχει υπόλειμμα εντομοκτόνου, τότε οι κυτταρικοί

βιοαισθητήρες παράγουν ηλεκτρικό σήμα. το οποίο μεταφράζεται σε απάντηση στο τεστ.

Η συγκεκριμένη τεχνολογία ανιχνεύει σε ελάχιστο χρόνο τυχόν υπολείμματα από τις τρεις βασικότερες κατηγορίες φυτοφαρμάκων τα οποία χρησιμοποιούνται σήμερα στο 80% των καλλιεργειών. Μία συσκευή βασιζόμενη στην τεχνολογία αυτή αναπτύχθηκε από ομάδα του Γεωπονικού Πανεπιστημίου (www.aua.gr), μια συνεργαζόμενη ομάδα ερευνητών από το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος (www.demokritos.gr) και την εταιρεία βιοτεχνολογίας EMBIO Diagnostics (www.embiodiagnostics.com), στο πλαίσιο του ευρωπαϊκού έργου Foodscan. Η συσκευή επιτρέπει έναν προκαταρκτικό έλεγχο, ώστε μόνο στην περίπτωση που υπάρχουν όντως ίχνη φυτοφαρμάκων, τα δείγματα να παραπέμπονται στα χημικά εργαστήρια για πιο λεπτομερή εξέταση. Δεδομένου ότι ο προκαταρκτικός έλεγχος που κάνουν οι κυτταρικοί βιο-αισθητήρες διαρκεί μόλις 3 λεπτά, οι ερευνητές εκτιμούν πως τα εργαστήρια θα έχουν τη δυνατότητα να “σκανάρουν” 1 τρισεκατομμύριο δείγματα τον χρόνο, το οποίο αντιστοιχεί στο 80% από τις παρτίδες τροφίμων που ετήσια διακινούνται στην Ευρώπη. Η συσκευή δεν έχει μεγαλύτερο μέγεθος από βιβλίο τσέπης. Αν προχωρήσει σε μαζική παραγωγή, η τιμή της συσκευής αναμένεται ότι δεν θα ξεπερνά τα 200 ευρώ, ενώ το κόστος κάθε εξέτασης θα είναι μόλις 15 ευρώ, όσο το κόστος των προπαρασκευασμένων μειγμάτων από τροποποιημένα κύτταρα που θα πρέπει να προμηθεύονται τα εργαστήρια. Την ίδια στιγμή, οι συμβατικές χημικές αναλύσεις στοιχίζουν περίπου 200 ευρώ (Χαχαμίδου, 2012).



Εικόνα 19 ανιχνευτής φυτοφαρμάκων

4. Επικινδυνότητα και κίνδυνος των ναοσωματιδίων για την υγεία των εργαζομένων

Το κεφάλαιο 4 αναφέρεται στην επικινδυνότητα και τον κίνδυνο των ναοσωματιδίων για την υγεία των εργαζομένων. Αρχικά, δίνεται ο ορισμός των όρων επικινδυνότητα και κίνδυνος. Έπειτα, αναλύεται πως γίνεται η εκτίμηση του κινδύνου με βάση τα τέσσερα βήματα της αξιολόγησης των χημικών ουσιών. Στη συνέχεια, περιγράφονται με ποιες διεργασίες σύνθεσης και δραστηριότητες μπορεί να εισέλθουν ναοσωματίδια στον οργανισμό μέσω κάθε οδού. Ακόμα, γίνεται αναφορά στις τρεις οδούς εισόδου των ναοσωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό που είναι η εισπνοή, η κατάποση και η δερματική διείσδυση. Τέλος, δίνονται παραδείγματα εισόδου ναοσωματιδίων στον οργανισμό και των επιπτώσεων τους από τη σύγχρονη βιβλιογραφία.

4.1 Ορισμός επικινδυνότητας και κινδύνου

Οι όροι επικινδυνότητα (hazard) και κίνδυνος (risk) χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιβλιογραφία και έχουν διάφορους ορισμούς. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (*United States Environmental Protection Agency, EPA*) επικινδυνότητα ορίζεται ως η εγγενής τοξικότητα μιας ουσίας. Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, εάν μια χημική ουσία είναι τοξική, είναι κατά συνέπεια επικίνδυνη (*hazardous*). Έκθεση σε μία επικίνδυνη ουσία μπορεί να οδηγήσει σε δυσμενείς επιπτώσεις για την υγεία των ατόμων ή ακόμα και στο θάνατο (Hristozov and Malsch, 2009).

Σύμφωνα πάλι με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής ο κίνδυνος ορίζεται ως η πιθανότητα επιβλαβών συνεπειών ή αναμενόμενων απωλειών όπως θάνατοι, τραυματισμοί απώλειες περιουσιών, κατάρρευση οικονομικών δραστηριοτήτων και περιβαλλοντικών καταστροφών ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης φυσικών ή ανθρωπογενών επικινδυνοτήτων και συνθηκών τρωτότητας (*vulnerability*). Σύμφωνα με αυτό τον ορισμό, εάν η πιθανότητα έκθεσης σε ένα επικίνδυνο υλικό είναι υψηλή και οι συνέπειες για την υγεία ή το περιβάλλον είναι σημαντικές, ο κίνδυνος θεωρείται υψηλός. Είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη τόσο η συχνότητα της εκδήλωσης όσο και ο βαθμός της επικινδυνότητας για την εκτίμηση του κινδύνου. Σύμφωνα με τη Διεθνή Στρατηγική για τη Μείωση των Καταστροφών (*International Strategy for Reduction Disaster, ISDR*) που δίνει παρόμοιο ορισμό η μαθηματική έκφραση είναι:

Κίνδυνος= Επικινδυνότητα x Τρωτότητα

Συνήθως στη βιβλιογραφία διαχωρίζονται δύο κατηγορίες κινδύνου: οι γνωστοί κίνδυνοι και οι πιθανοί κίνδυνοι. Όταν διαπιστωθεί η σχέση μεταξύ αιτίας και αποτελέσματος, γίνεται λόγος για γνωστούς κινδύνους. Η ευθύνη για τέτοιους κινδύνους μπορεί γενικά να αποδοθεί. Επίσης, όταν η αιτιώδης σχέση είναι γνωστή, είναι δυνατή η πρόληψη. Όταν η σχέση μεταξύ αιτίας και αποτελέσματος δεν είναι γνωστή, γίνεται λόγος για πιθανούς κινδύνους. Σε περίπτωση πιθανών κινδύνων, δεν είναι ξεκάθαρο, όταν υπάρχει κίνδυνος, πόσο σημαντική μπορεί να είναι η βλάβη που δημιουργείται ή ποια είναι η πιθανότητα να συμβεί. Αυτή η κατάσταση είναι υπό διερεύνηση και είναι γενικά αποδεκτό ότι μια προληπτική προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί, προκειμένου να αποφευχθεί πιθανή βλάβη. Ο κίνδυνος των ναοσωματιδίων για την υγεία των ανθρώπων ανήκει στη δεύτερη κατηγορία. Είναι πολύ σημαντικό να αξιολογηθούν οι κίνδυνοι των επικίνδυνων παραγόντων. Η πιθανότητα μιας επικίνδυνης ουσίας να προκαλέσει βλάβη, είναι καθοριστικός παράγοντας για το πόσο προσεκτικός πρέπει να είναι κάποιος και ποια προληπτικά ή μέτρα προφύλαξης πρέπει να ληφθούν (Hristozov and Malsch, 2009).

4.2 Εκτίμηση κινδύνου

Από τις αρχικές συζητήσεις αναφορικά με τους πιθανούς κινδύνους των ναοσωματιδίων, η πιο ενδεδειγμένη προσέγγιση που προτάθηκε για την κατανόηση και την ποσοτικοποίηση των κινδύνων που σχετίζονται με τα ναοσωματίδια είναι η αξιολόγηση των κινδύνων των χημικών ουσιών. Η αξιολόγηση των χημικών ουσιών είναι μια διαδικασία, κατά την οποία οι επιστημονικές και οι ρυθμιστικές/νομοθετικές αρχές εφαρμόζονται με συστηματικό τρόπο, προκειμένου να περιγράψουν τους κινδύνους που σχετίζονται με την περιβαλλοντική, αλλά και την έκθεση των ανθρώπων σε χημικές ουσίες. Ορίζεται ως μια διαδικασία που προορίζεται για τον υπολογισμό ή την εκτίμηση του κινδύνου για ένα δεδομένο οργανισμό στόχο, το σύστημα ή πληθυσμό, συμπεριλαμβανομένης της αναγνώρισης των αβεβαιοτήτων μετά από έκθεση σε ένα συγκεκριμένο παράγοντα, λαμβάνοντας όμως υπόψη τα εγγενή χαρακτηριστικά του παράγοντα ανησυχίας, αλλά και τα χαρακτηριστικά του συστήματος στόχου.

Η αξιολόγηση των χημικών ουσιών αποτελείται από τέσσερα βήματα:

1. Εντοπισμός κινδύνου
2. Δόση-Απόκριση
3. Εκτίμηση έκθεσης
4. Χαρακτηρισμός κινδύνου

Κύριο αποτέλεσμά της είναι η εκτίμηση της πιθανότητας ζημώσης των ανθρώπων ή περιβαλλοντικών υποδοχών που εκτίθενται σε ένα χημικό παράγοντα. Η αξιολόγηση των χημικών ουσιών είναι μια διεθνώς αναγνωρισμένη διαδικασία και χρησιμοποιείται από διάφορους οργανισμούς όπως η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (*World Health Organization, WHO*) και τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (*Organization for Economic Co-operation and Development, OECD*), αλλά και από διάφορες Ευρωπαϊκές και Αμερικάνικες υπηρεσίες. Θεωρείται επίσης, ένα πολύτιμο εργαλείο, πολύ σημαντικό για τη νομοθεσία των χημικών ουσιών, αφού είναι βασικό συστατικό της νέας νομοθεσίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα χημικά, γνωστή και ως Εγγραφή, Αξιολόγηση και Αδειοδότηση των χημικών προϊόντων (*Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals, REACH*) (*Hristozov and Malsch, 2009, Kandlikar et al., 2006*).

4.2.1 Εντοπισμός κινδύνου

Ο εντοπισμός κινδύνου (*Hazard Identification, HI*) ορίζεται ως ο προσδιορισμός των δυσμενών επιπτώσεων, που μια ουσία έχει την εγγενή ιδιότητα να προκαλέσει. Μέχρι πρόσφατα, μεγάλο μέρος της συζήτησης αναφορικά με τους κινδύνους των νανοσωματιδίων για την υγεία του ανθρώπου θεωρούταν πιο πολύ θεωρητική παρά ρεαλιστική. Τα τελευταία χρόνια όμως, ένας αριθμός πειραματικών μελετών έδειξε ότι η έκθεση σε ορισμένα νανοσωματίδια, μπορεί να οδηγήσει σε αρνητικές επιπτώσεις για την υγεία του ζωντανών οργανισμών. Το 2007 εντοπίστηκαν 428 μελέτες που αναφέρονται στην τοξικότητα των νανοσωματιδίων. Σε αυτές τις μελέτες παρατηρήθηκαν ανεπιθύμητες επιδράσεις στην υγεία από 965 νανοσωματίδια που ελέγχθηκαν με διαφορετικές χημικές συστάσεις (*Hristozov and Malsch, 2009*).

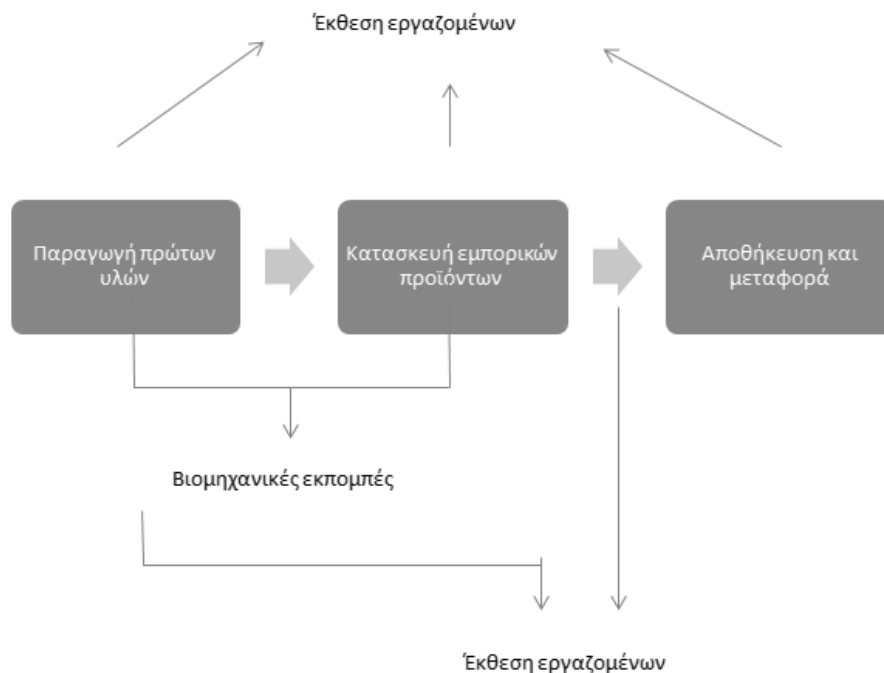
4.2.2 Δόση – Απόκριση(Αποτέλεσμα)

Η δόση-απόκριση(*dose –response assessment*) ορίζεται ως η εκτίμηση της σχέσης μεταξύ δόσης ή επιπέδου έκθεσης σε μια ουσία, τη συχνότητα εμφάνισης και τη σοβαρότητα μιας επίδρασης. Είναι η διαδικασία χαρακτηρισμού τη σχέσης μεταξύ της δόσης ενός παράγοντα

που χορηγείται ή λαμβάνεται από ένα άτομο και τις επακόλουθες βλαβερές συνέπειές του στην υγεία του (Hristozov and Malsch, 2009).

4.2.3 Εκτίμηση έκθεσης

Η εκτίμηση έκθεσης (*exposure assessment*) ορίζεται ως η εκτίμηση των συγκεντρώσεων/δόσεων στις οποίες ο ανθρώπινος πληθυσμός, όπως οι εργαζόμενοι στην περίπτωση που μελετάται στην παρούσα εργασία μπορεί ή έχει εκτεθεί. Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα μονοπάτια έκθεσης των εργαζομένων σε νανοσωματίδια.



Εικόνα 4.20 Μονοπάτια έκθεσης εργαζομένων σε νανοσωματίδια

Η εκτίμηση έκθεσης είναι πολύ σημαντικό στοιχείο για την αξιολόγηση του κινδύνου των νανοσωματιδίων, δεδομένου ότι αν δεν υπάρχει έκθεση σε νανοσωματίδια, είναι αδύνατο να προκληθεί ζημιά και δεν υπάρχει κίνδυνος. Η εκτίμηση έκθεσης μπορεί να χωριστεί σε τρεις επιμέρους τομείς (Hristozov and Malsch, 2009):

1. Την εκτίμηση επαγγελματικής έκθεσης
2. Την εκτίμηση περιβαλλοντικής έκθεσης
3. Την εκτίμηση έκθεσης του καταναλωτή

4.2.4 Χαρακτηρισμός κινδύνου

Ο χαρακτηρισμός κινδύνου (*risk characterization*) είναι το τελικό στάδιο της διαδικασίας αξιολόγησης των κινδύνων. Ορίζεται ως η εκτίμηση της συχνότητας εμφάνισης και σοβαρότητας των δυσμενών επιπτώσεων που ενδέχεται να προκύψουν στον άνθρωπο ή στο περιβάλλον, λόγω της πραγματικής ή της προβλεπόμενης έκθεσης σε μια ουσία και μπορεί να περιλαμβάνει εκτίμηση κινδύνου. Με τη συγκέντρωση των πληροφοριών από τα τρία πρώτα στάδια της αξιολόγησης κινδύνου, ο κίνδυνος ποσοτικοποιείται (Hristozov and Malsch, 2009).

4.3 Οδοί έκθεσης των νανοσωματιδίων στο ζωντανό οργανισμό

Η έκθεση των εργαζομένων στα νανοσωματίδια μπορεί να χωριστεί σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη αφορά την έκθεση τους σε βιομηχανική κλίμακα, που σημαίνει παραγωγή νανοσωματιδίων και μετέπειτα σχηματισμός και εφαρμογή τους σε προϊόντα και η δεύτερη σε ερευνητική κλίμακα που περιλαμβάνει ερευνητικά και πανεπιστημιακά εργαστήρια (Simon Kaluza, 2014).

Τα νανοσωματίδια μπορούν να εισέλθουν σε ένα ζωντανό οργανισμό, όπως ο άνθρωπος, μέσω τριών οδών: με εισπνοή, κατάποση και δερματική διείσδυση.

Η **εισπνοή** είναι η συνηθέστερη οδός έκθεσης σε αιρούμενα νανοσωματίδια στο χώρο εργασίας. Τα νανοσωματίδια που εισπνέονται μπορούν να επικαθίσουν στην αναπνευστική οδό και τους πνεύμονες ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθός τους. Μετά την εισπνοή μπορούν να διασχίσουν τον πνευμονικό επιθήλιο, να εισέλθουν στην κυκλοφορία του αίματος και να φτάσουν και σε άλλα όργανα και ιστούς. Υπάρχουν αναφορές για εισπνεόμενα νανοσωματίδια που έφτασαν μέχρι και τον εγκέφαλο μέσω του οσφρητικού νεύρου (Warheit et al., 2008, Rim et al., 2013, Song et al., 2011, Asgharian and Price, 2007, Oberdorster et al., 2005).

Η **κατάποση** μπορεί να είναι το αποτέλεσμα ακούσιας μεταφοράς από επιμολυσμένες επιφάνειες μέσω των χεριών ή της κατανάλωσης επιμολυσμένων τροφίμων ή νερού. Μπορεί επίσης να υπάρξει κατάποση ως συνέπεια της εισπνοής νανοϋλικών, καταπίνοντας τα εισπνεόμενα σωματίδια που απομακρύνονται από την αναπνευστική οδό μέσω της βλεννοκροσσωτής κάθαρσης. Μετά την κατάποση κάποια νανοϋλικά μπορεί να διασχίσουν το εντερικό επιθήλιο, να εισέλθουν στην κυκλοφορία του αίματος και να φτάσουν σε άλλα

όργανα και ιστούς (Warheit et al., 2008, Rim et al., 2013, Song et al., 2011, Asgharian and Price, 2007, Oberdorster et al., 2005).

Τέλος, η **δερματική διείσδυση** παραμένει υπό διερεύνηση. Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν σαφή στοιχεία για το αν τα νανοσωματίδια μπορούν να απορροφηθούν μέσω του δέρματος. Το ανέπαφο δέρμα φαίνεται να αποτελεί αποτελεσματικό φραγμό κατά της πρόσληψης νανοϋλικών. Ωστόσο, εάν έχει επέλθει ασυνέχεια του δέρματος, το δέρμα φαίνεται να είναι λιγότερο αποτελεσματικό. Υπάρχουν κάποια στοιχεία ότι δερματική έκθεση σε νανοσωματίδια μπορεί να οδηγήσει σε προσβολή της πρώτης στοιβάδας του δέρματος και πιθανόν σε επέκτασή της στο αίμα (Warheit et al., 2008, Rim et al., 2013, Song et al., 2011, Asgharian and Price, 2007, Oberdorster et al., 2005).

4.4 Πιθανές πηγές έκθεσης σε νανοϋλικά μέσω σύνθετων ενεργειών/δραστηριοτήτων

Στις δραστηριότητες που έχουν σαν αποτέλεσμα την έκθεση των εργαζομένων σε νανοσωματίδια ανήκουν:

1. Χρήση υγρών προϊόντων που περιέχουν νανοϋλικά.
 - ◆ Ο χειρισμός υγρών προϊόντων (π.χ. λιπαντικά, χρώματα, επιστρώσεις, συγκολλητικά) ή ο καθαρισμός διαρροών, μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη δερματική έκθεση μη προστατευμένου δέρματος.
 - ◆ Σε κάποιες περιπτώσεις, οι δραστηριότητες συντήρησης περιλαμβάνουν την παρασκευή υγρών προϊόντων και αυτό μπορεί να περιλαμβάνει εργασίες μετάγγισης ή ανάμιξης. Η έντονη ανάδευση που μπορεί να περιλαμβάνουν οι εργασίες αυτές δημιουργεί αερολύματα τα οποία μπορεί να εισπνευστούν (και εν συνεχεία να καταποθούν εν μέρει) ή να επικαθίσουν σε μη προστατευμένο δέρμα, με αποτέλεσμα τη δερματική έκθεση.
 - ◆ Ο ψεκασμός μιας μονωτικής νανοεπίστρωσης ή ενός νανοχρώματος, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εισπνοή, την κατάποση ή τη δερματική έκθεση
 - ◆ Ο ψεκασμός υγρού εύφλεκτου νανοϋλικού αυξάνει επίσης τον κίνδυνο έκρηξης ή πυρκαγιάς.
2. Χρήση σκονών που περιέχουν νανοϋλικά
 - ◆ Κατά τον χειρισμό (π.χ. ζύγιση, μετάγγιση ή ανάμιξη) σκονών που περιέχουν νανοϋλικά για την προετοιμασία προϊόντων που απαιτούνται στο πλαίσιο δραστηριοτήτων συντήρησης μπορεί να δημιουργηθούν αιωρούμενα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα τη δερματική έκθεση, εισπνοή και κατάποση νανοϋλικών.
3. Χρήση δεσμευμένων ή σταθερών νανοδομών (πολυμερείς μήτρες)

- ◆ Η μηχανουργική κατεργασία, η λείανση, οι εργασίες διάτρησης και κάθε άλλη δραστηριότητα που μπορεί να φθείρει τη δομή της μήτρας μπορεί να προκαλέσει την ελευθέρωση νανοσωματιδίων στην ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα τη δερματική διείσδυση, εισπνοή ή κατάποση νανοσωματιδίων.
 - ◆ Τα νανοϋλικά που περιέχονται στη μήτρα που υφίσταται τη φθορά δεν αποδεσμεύονται κατ' ανάγκη ως πρωτογενή σωματίδια καθώς μπορεί να είναι χημικώς δεσμευμένα σε άλλα σωματίδια του αερολύματος που εκλύεται κατά τη διαδικασία. Ωστόσο είναι πιθανόν τα εν λόγω δεσμευμένα νανοσωματίδια να αποκολληθούν από τα σωματίδια του αερολύματος αφού εισπνευστούν και έτσι να ελευθερωθούν στο σώμα.
4. Συντήρηση εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ή επεξεργασία νανοϋλικών ή προϊόντων που περιέχουν νανοϋλικά
 - ◆ Μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αποδέσμευση νανοϋλικών, ενίοτε τυχαία, με πιθανό κίνδυνο δερματικής έκθεσης, εισπνοής και κατάποσης.
 5. Καθαρισμός συστημάτων συλλογής σκόνης που χρησιμοποιούνται για τη δέσμευση νανοϋλικών
 - ◆ Μπορεί να οδηγήσει σε εκθέση τους εργαζόμενους σε επικαθήμενα ή αιωρούμενα νανοσωματίδια, που μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα δερματική έκθεση, εισπνοή και κατάποση.
 6. Καθαρισμός διαρρών νανοϋλικών
 - ◆ μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα δερματική έκθεση, εισπνοή και κατάποση.
 7. Μεταφορά και διάθεση απόβλητων υλικών που περιέχουν νανοϋλικά
 - ◆ Μπορεί να οδηγήσει σε δερματική έκθεση, εισπνοή και κατάποση.

Στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά πως συνδυάζεται η κάθε είσοδος νανοσωματιδίων με την κάθε σύνθετη ενέργεια/δραστηριότητα. Επομένως, μέσω ποιας οδούς μπορούν να εισέλθουν τα νανοσωματίδια στον ανθρώπινο οργανισμό, ανάλογα με μέθοδο παραγωγής νανοσωματιδίων που ακολουθείται.

Πίνακας 4.4 Πιθανές οδοί έκθεσης σε νανοσωματίδια ανάλογα με τη διεργασία σύνθεσης

Διεργασία σύνθεσης	Σχηματισμός Νανοσωματιδίου	Πηγή έκθεσης ή Δραστηριότητα εργαζομένου	Αρχική οδός έκθεσης
Αέρια φάση	Στον αέρα	Διαρροή αντιδραστήρα, ειδικότερα εάν ο αντιδραστήρας λειτουργεί σε θετική πίεση	Εισπνοή
		Ανάκτηση προϊόντος από φίλτρα σε αντιδραστήρες	Εισπνοή/Δερματική Δείσδυση
		Επεξεργασία και συσκευασία ξηρής σκόνης	Εισπνοή/Δερματική Δείσδυση
		Καθαρισμός και συντήρηση εξοπλισμού	Δερματική δεισδυση (και εισπνοή κατά τη διάρκεια εκκένωσης του αντιδραστήρα)
Εναπόθεση ατμών	Στην επιφάνεια	Ανάκτηση προϊόντος από τον αντιδραστήρα/ ξηρή μόλυνση χώρου εργασίας	Εισπνοή
		Επεξεργασία και συσκευασία ξηρής σκόνης	Εισπνοή/Δερματική Δείσδυση
		Καθαρισμός και συντήρηση εξοπλισμού	Δερματική δεισδυση (και εισπνοή κατά τη διάρκεια εκκένωσης του αντιδραστήρα)
Διεργασίες με κολλοειδή	Υγρά Διαλύματα	Εάν ένα υγρό διάλυμα επεξεργάζεται σε μορφή σκόνης, είναι πιθανή η έκθεση κατά τη διάρκεια του ξηρού ψεκασμού για τη δημιουργία σκόνης, την επεξεργασία και τη συσκευασία της	Εισπνοή/Δερματική Δείσδυση
		Καθαρισμός και συντήρηση εξοπλισμού	Δερματική δεισδυση
Διεργασίες κραματοποίησης	Υγρά Διαλύματα	Εάν ένα υγρό διάλυμα επεξεργάζεται σε μορφή σκόνης, είναι πιθανή η έκθεση κατά τη διάρκεια του ξηρού ψεκασμού για τη δημιουργία σκόνης, την επεξεργασία και τη συσκευασία της	Δερματική δεισδυση
		Καθαρισμός και συντήρηση εξοπλισμού	Δερματική δεισδυση

Να σημειωθεί πως η κατάποση αποτελεί δευτερεύουσα οδό έκθεσης από όλες τις πηγές και δραστηριότητες από την εναπόθεση νανοσωματιδίων στην τροφή μέχρι την κατάποση (με αρχική οδό έκθεσης την εισπνοή) και την από χέρι σε στόμα επαφή (με αρχική οδό έκθεσης τη δερματική διείσδυση).

4.5 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση των επιστημονικών ερευνών για τα νανοσωματίδια και την υγεία

Στις επόμενες παραγράφους περιγράφεται η τρέχουσα βιβλιογραφία των επιστημονικών ερευνών για τη σύνδεση των νανοσωματιδίων και της υγείας με βάση τα τέσσερα βήματα αξιολόγησης των χημικών ουσιών.

4.5.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για τα νανοσωματίδια και τον εντοπισμό κινδύνου

Στην παράγραφο που ακολουθεί περιγράφονται τα πιο σημαντικά επιστημονικά ευρήματα σχετικά με τον εντοπισμό κινδύνου των νανοσωματιδίων. Σκοπός είναι μια συγκεντρωτική αναφορά της τρέχουσας γνώσης των κινδύνων των νανοσωματιδίων βασισμένα σε πειραματικές μελέτες. Για λόγους απλοποίησης, οι μελέτες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, *in vivo*- δηλαδή για πειράματα που πραγματοποιούνται σε ιστούς εντός ενός ζωντανού οργανισμού και σε *in vitro*- δηλαδή για πειράματα σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες έξω από τους ζωντανούς οργανισμούς.

4.5.1.1 In vivo μελέτες

4.5.1.1.1 Νανοσωλήνες Άνθρακα

Σε μια μελέτη για τους νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes*) υποστηρίζεται πως οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (*single-walled carbon nanotubes*) μπορούν να προκαλέσουν επιδράσεις της διάμεσης φλεγμονής και βλάβες σε ποντίκια και αρουραίους που εξαρτώνται από τη δόση (0-0,5 mg/kg για 7 έως 90 ημέρες). Ωστόσο, σε άλλη μελέτη που παρατηρήθηκε πνευμονική κοκκίωση σε αρουραίους μετά από έκθεση σε νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (1 και 5 mg/kg για 24 ώρες έως 3 μήνες), οι επιδράσεις που παρατηρήθηκαν δεν είχαν εξάρτηση από τη δόση. Επίσης, σε μελέτη τοξικότητας σε πέστροφες παρατηρήθηκε μείωση σε δραστικές ουσίες θειοβαρβιτουρικού οξέος, ειδικότερα στον εγκέφαλο και το ήπαρ, που είναι ένδειξη οξειδωτικού στρες. Σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (*multi-walled carbon nanotubes*) έχει

παρουσιαστεί οξεία τοξικότητα σε ποντίκια. Επιμήκεις νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων έχει βρεθεί ότι προκαλούν σημαντική φλεγμονή και βλάβες των ιστών σε ποντικούς, ενώ μικρότεροι σε μήκος νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων προκαλούν λιγότερο εκτενής φλεγμονές. Επομένως, η τοξικότητα επηρεάζεται από τη μορφολογία των σωματιδίων. Επιπλέον, τα υδατοδιαλυτά συστατικά των νανοσωλήνων άνθρακα δεν προκαλούν ισχυρές φλεγμονές σε ποντίκια.

4.5.1.1.2 Φουλερένια C₆₀

Στην πλειοψηφία των μελετών αναφορικά με τις τοξικολογικές μελέτες των φουλερενίων C₆₀ παρατηρείται ότι τα υλικά αυτά έχουν την τάση να προκαλούν οξειδωτικό στρες στους ζωντανούς οργανισμούς. Σε αρσενικούς σκύλους τυχαίες διασταύρωσης παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στην υπεροξειδωση των λιπιδίων μετά από ενδοφλέβια χορήγηση 1 mg/kg C₆₀(OH)₁₈, που αποτελεί σημάδι οξειδωτικού στρες. Σε μελέτες στον εγκέφαλο από νεαρά λαυράκια παρατηρήθηκαν υψηλά επίπεδα στην υπεροξειδωση των λιπιδίων. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στον υδρόβιο ασπόνδυλο οργανισμό *Daphnia magna* μετά από έκθεση σε υδροξυλιωμένα φουλερένια.

4.5.1.1.3 Μέταλλα και μεταλλικά οξείδια νανοσωματιδίων

Σε συγκριτική μελέτη για την τοξικότητα των μεταλλικών σωματιδίων και των μεταλλικών νανοσωματιδίων στον πνεύμονα ποντικών διαπιστώθηκε πως τα μεταλλικά σωματίδια προκαλούν σοβαρότερες συνέπειες από τα μεταλλικά σωματίδια. Ακόμα, σε άλλη μελέτη παρατηρήθηκε πως τα άτομα μετά από 2 ώρες έκθεσης σε 5 mg/m³ νανοσωματίδια ψευδαργύρου άρχισαν να αισθάνονται πόνο στο λαιμό, σφίξιμο στο στήθος, πονοκέφαλο, πυρετό και ρίγη. Ωστόσο, σε επανάληψη της ίδιας μελέτης, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (500μg/m³) δε διαπιστώθηκε καμία αρνητική επίπτωση. Επομένως, από τις δύο τελευταίες μελέτες προκύπτει πως η τοξικότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το πιο πιθανό μονοπάτι πρόσληψης είναι το αναπνευστικό σύστημα. Επίσης, σε έρευνα για τα νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου διαπιστώθηκε πως τείνουν να προκαλέσουν πιο σοβαρές πνευμονικές βλάβες σε ποντίκια από τα αντίστοιχα μεγαλύτερα σωματίδια. Όμως, και τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου προκαλούν εντονότερες φλεγμονές στους πνεύμονες αρουραίων από τα αντίστοιχα μεγαλύτερα σωματίδια. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε πως όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων οξειδίων του τιτανίου, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση στο ήπαρ των ποντικών. Τέλος, έχει παρατηρηθεί

εμετός, σιελόρροια, αποχρωματισμένα και βλεννώδη κόπρανα και κίτρινα μάτια σε σκύλους μετά από ενδοφλέβια χορήγηση 20 και 200 mg/kg νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου και σημαντική αύξηση σκελετικών εμβυϊκών δυσμορφιών σε αρουραίους και κουνέλια .

4.5.1.2 *In vitro* μελέτες

4.5.1.2.1 *Νανοσωλήνες Άνθρακα*

Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μελετών για την κυτταροτοξικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος. Μετά από 2 έως 18 ώρες έκθεσης σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος με συγκεντρώσεις μεταξύ 0,6 και 0,24 mg/ml παρατηρήθηκε οξειδωτικό στρες και κυτταρική τοξικότητα σε ανθρώπινα επιδερμικά κύτταρα. Ακόμα, μετά από έκθεση σε νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,8 και 200 μg/ml παρατηρήθηκε αναστολή του πολλαπλασιασμού των κυττάρων με εξάρτηση από τη δόση και το χρόνο, αλλά και μείωση στην ικανότητα συγκόλλησης των κυττάρων σε ανθρώπινα εμβρυϊκά κύτταρα νεφρού. Επίσης, σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την τοξικότητα είναι και η μέθοδος ενεργοποίησης της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων. Διαπιστώθηκε πως νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι πιο τοξικοί όταν οξειδώνονται. Έχει ακόμα διαπιστωθεί πως όταν οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι ακάλυπτοι εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα (Oberdörster, 2004). Επομένως, η τοξικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και πρέπει να εξετάζεται με βάση τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους.

4.5.1.2.2 *Φουλερένια C₆₀*

Αναφορικά με την τοξικότητα των φουλερενίων έχουν δημοσιευθεί πολλές μελέτες. Έχει παρατηρηθεί μείωση της βιωσιμότητας των μακροφάγων σε βοοειδή και αυξημένα επίπεδα μεσολαβητών κυτοκίνης στη φλεγμονή μετά από έκθεση με υπερήχους σε φουλερένια. Ωστόσο, σε άλλη μελέτη δεν παρατηρείται καμία τοξικότητα στα μακροφάγα των βοοειδών και του ανθρώπου (Oberdörster, 2004). Η διαφοροποίηση αυτή στα πειραματικά αποτελέσματα οφείλεται στις διαφορετικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται. Πρέπει να ληφθεί όμως υπόψη πως οι μελέτες για τις επιπτώσεις των φουλερενίων στα μακροφάγα είναι πολύ σημαντικές, αφού αυτά αποτελούν την πρώτη γραμμή της άμυνας

του κυττάρου απέναντι στους παθογόνους οργανισμούς που προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα.

4.5.1.2.3 Κβαντικές τελείες

Η τοξικότητα των κβαντικών τελειών (*quantum dots*) επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η σύνθεση, το μέγεθος, το επιφανειακό φορτίο και η επικάλυψή τους. Ως προς τον παράγοντα της σύνθεσης και της επικάλυψης, κβαντικές τελείες CdSe/ZnS με επικάλυψη διυδρολιποϊκού οξέος δεν παρουσιάζουν τοξικότητα σε κύτταρα θηλαστικών, ενώ κβαντικές τελείες CdSe/ZnS με επικάλυψη αλβουμίνης είχαν ανεπιθύμητες παρενέργειες σε λεμφοκύτταρα ποντικών. Θετικά φορτισμένες και μικρού μεγέθους ($2,2 \pm 0,1$ nm) κβαντικές τελείες φαίνεται να εμφανίζουν ισχυρότερη τοξικότητα από μεγαλύτερες ($5,2 \pm 0,1$ nm). Επίσης, η έκθεση στο φως και τη θερμοκρασία επηρεάζουν την τοξικότητα. Αναλυτικά, μετά από έκθεση σε CdSe/ZnS μαζί με υπεριώδες φως παρατηρήθηκε 56% βλάβη του DNA, ενώ απουσία υπεριώδους φωτός μόνο 29%. Τέλος, σε CdSe/CdS παρατηρήθηκε τοξικότητα στους 37 °C, αλλά όχι στους 4 °C (Green and Howman, 2005).

4.5.1.2.4 Μέταλλα και μεταλλικά οξείδια νανοσωματιδίων

Νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου έχει βρεθεί πως μπορούν να σκοτώσουν ανθρώπινα δερματικά κύτταρα ινοβλαστών, ενώ παρατηρήθηκε μείωση στη βιωσιμότητα των ανθρώπινων λεμφοβλαστοειδών κυττάρων λόγω έκθεσης στα ίδια νανοσωματίδια. Ακόμα, βρέθηκε πως τα νανοσωματίδια διοξειδίου του πυριτίου αναστέλλουν σημαντικά την αντιγραφή και τη μεταγραφή σε ανθρώπινα επιθηλιακά κύτταρα (Wang et al., 2009, Song et al., 2011).

4.5.1.3 Περιορισμός στον εντοπισμό κινδύνων των νανοσωματιδίων

Στο σημείο αυτό είναι πολύ σημαντικό να σημειωθεί πως η πλειοψηφία των μελετών καταδεικνύουν επικίνδυνες επιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς. Έχει παρατηρηθεί τοξικότητα για πολλά νανοσωματίδια, όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους, ωστόσο για τα περισσότερα νανοσωματίδια απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση. Οι περισσότερες μελέτες για τον εντοπισμό κινδύνου έχουν πραγματοποιηθεί με διαφορετικά νανοσωματίδια και χρησιμοποιούν διαφορετικές μεθόδους, δόσεις, χρόνους έκθεσης. Η έλλειψη τυποποιημένων δοκιμών σε μη επαναλήψιμα αποτελέσματα

καθιστά εξαιρετικά δύσκολο τον προσδιορισμό κινδύνου. Επίσης, χωρίς την ανάπτυξη κατάλληλων μεθόδων χαρακτηρισμού είναι ακόμα πιο δύσκολο να προσδιοριστούν τα φυσικά ή/και χημικά χαρακτηριστικά που οδηγούν σε τοξικότητα τα νανοσωματίδια.

4.5.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για την εκτίμηση της δόσης-απόκρισης των νανοσωματιδίων

Σε μία τοξικολογική μελέτη, η δόση είναι η ποσότητα που λαμβάνεται ή χορηγείται σε έναν οργανισμό. Η δόση μετράται σε μονάδες μάζας, δηλαδή mg, g, μg, και υψηλότερες δόσεις από τις ίδιες ουσίες αναμένεται να προκαλέσουν πιο σοβαρές ανεπιθύμητες παρενέργειες. Μελέτες της δόσης-απόκρισης σε νανοσωματίδια δείχνουν ότι η τοξικότητα ορισμένων νανοσωματιδίων δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από τη δόση, αλλά από άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Σε μελέτη για την τοξικότητα των νανοσωματιδίων βρέθηκε μεγαλύτερη εξάρτηση της τοξικότητας από τη διαλυτότητα των νανοσωματιδίων, παρά από τη συνολική τους μάζα. Σε άλλη μελέτη η τοξικότητα φαίνεται να επηρεάζεται με τον αριθμό των λειτουργικών μονάδων της επιφάνειάς τους. Ωστόσο, για να εξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα για τους παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των νανοσωματιδίων, πρέπει τα νανοσωματίδια να χαρακτηριστούν πλήρως (Hristozov and Malsch, 2009).

4.5.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για την εκτίμηση έκθεσης των εργαζομένων σε νανοσωματίδια

Αν και οι μελέτες για την εκτίμηση έκθεσης των εργαζομένων σε νανοσωματίδια δεν είναι πάρα πολλές, παρουσιάζουν αύξηση τα τελευταία χρόνια και έχουν να παρουσιάσουν σημαντικά αποτελέσματα. Ειδικότερα, έχουν μελετηθεί οι διαδικασίες παραγωγής φουλερενίων, νανοσωλήνων άνθρακα και νανοσωματιδίων μετάλλων και οξειδίων μετάλλων για τον εντοπισμό πιθανής έκθεσης των εργαζομένων σε αυτά. Η μελέτη γίνεται με βάση τις τέσσερις κύριες διαδικασίες παραγωγής νανοσωματιδίων με εναπόθεση ατμού, αέριας φάσης, κolloειδούς φάσης και διεργασίες κραμματοποίησης. Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο, όλες οι διαδικασίες παραγωγής μπορούν να οδηγήσουν σε έκθεση των εργαζομένων μέσω των τριών οδών έκθεσης.

Σε μελέτη για την εκτίμηση της έκθεσης εργαζομένων σε νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος σε εγκαταστάσεις παραγωγής διαπιστώθηκε πως η συγκέντρωσή τους στον αέρα ήταν $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις αυτών των νανοσωματιδίων που είχαν εναποτεθεί πάνω στα γάντια των εργαζομένων ήταν μεγαλύτερες, της τάξης των 0,2-6 mg

ανά γάντι. Επομένως, σύμφωνα με αυτή τη μελέτη, είναι πιο πιθανή η έκθεση των εργαζομένων κατά το χειρισμό και την τοποθέτηση των υλικών σε σάκους, παρά από τις διεργασίες σύνθεσης. Σε μελέτη για την έκθεση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε όλο τον κύκλο παραγωγής τους, παρατηρήθηκε πως τα επίπεδα έκθεσης από τους νανοσωλήνες ($0,43 \text{ mg/m}^3$) ήταν χαμηλότερα από αυτά της οριακής τιμής κατωφλίου για την αιθάλη (*black carbon*) (3 mg/m^3) (Han et al., 2008).

Επιπλέον, έχει μετρηθεί η συγκέντρωση νανοσωματιδίων στον αέρα κατά τη διάρκεια κατασκευής νανοϋλικων που περιέχουν άνθρακα, όπως φουλερένια και νανοσωλήνες άνθρακα σε εμπορική εγκατάσταση παραγωγής. Παρατηρήθηκε πως οι συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων δεν είναι πολύ διαφορετικές στον απαγωγό, όπου αυτά παράγονται, ακριβώς έξω από αυτόν και στην υπόλοιπη εγκατάσταση. Η σχεδόν ομοιόμορφη διάχυση των νανοσωματιδίων σε όλους τους χώρους συνδέθηκε με το χειρισμό τους. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν πως τα σωματίδια που διασπείρονται κατά τη διάρκεια των χειρισμών είναι ανθρακώδη, επομένως είναι πιθανόν να περιλαμβάνουν νανοσωματίδια. Όμως, αυτά που έχουν διασπαρθεί από άλλες δραστηριότητες, που λαμβάνουν χώρα έξω από τον απαγωγό, δεν ήταν. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, οι μηχανικοί έλεγχοι στις εγκαταστάσεις ήταν αποτελεσματικοί στον περιορισμό της έκθεσης σε νανοσωματίδια (Yeganeh et al., 2008).

Άλλη μελέτη επικεντρώνεται στην έκθεση νανοσωματιδίων στον αέρα σε ερευνητικό εργαστήριο κατά τη διάρκεια ξηρής και υγρής κοπής νανοσύνθετων υλικών, που αποτελούνται από προηγμένες ίνες και πολυμερικές μήτρες και περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα. Κατά τη διάρκεια της υγρής κοπής, που είναι και η συνηθέστερη διεργασία για τέτοια υλικά, δεν παρατηρήθηκαν ιδιαίτερες διαφορές. Ωστόσο, η ξηρή κοπή φαίνεται να προκάλεσε σημαντικές ποσότητες νανοσωματιδίων (Bello et al., 2008).

Στις εγκαταστάσεις παραγωγής φουλερενίων της Frontier Carbon Corporation στην Ιαπωνία διενεργήθηκαν μελέτες κατά τη διάρκεια εργασίας και στη συνέχεια κατά τη διάρκεια παύσης της εργασίας. Μετά από αυτό τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά του εξωτερικού αέρα. Διαπιστώθηκε πως οι συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων με διάμετρο μικρότερη των 50 nm δεν ήταν μεγαλύτερη κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης των φουλερενίων από τη δεξαμενή αποθήκευσης για τοποθέτηση εντός σακούλας και ζύγιση, συγκριτικά με προηγούμενη δραστηριότητα. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί, πως αυτό το

κλάσμα μεγέθους είναι εξαιρετικά δύσκολο να προσδιοριστεί παρά τις αναφορές του κατασκευαστή του οργάνου (Fujitani et al., 2008).

Τέλος, σε άλλη μελέτη συμπεραίνεται πως υπάρχει γραμμική εξάρτηση μεταξύ των εργασιών στην παραγωγή και της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο εργασιακό περιβάλλον. Σύμφωνα με άλλους επιστήμονες ωστόσο, οι επιδράσεις της συγκέντρωσης υποβάθρου όπως και οι πιθανές χωρικές και χρονικές μεταβολές έκθεσης είναι πολύ σημαντικές και πρέπει να ληφθούν υπόψη.

Βασικοί περιορισμοί στην εκτίμηση έκθεσης των εργαζομένων σε νανοσωματίδια είναι πως τα επίσημα δεδομένα για τον αριθμό των εργαζομένων που έρχονται σε επαφή με νανοϋλικά δεν είναι διαθέσιμα. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων σε χώρους εργασίας σπάνια υπολογίζονται κατάλληλα και τα μονοπάτια έκθεσης σε αυτά δεν έχουν πλήρως διερευνηθεί (Hristozov and Malsch, 2009).

4.5.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση των ερευνών για το χαρακτηρισμού κινδύνου των νανοσωματιδίων

Για τον ποσοτικό χαρακτηρισμό κινδύνου είναι απαραίτητη η σύγκριση της προβλεπόμενης συγκέντρωσης ενός χημικού παράγοντα στο περιβάλλον με την προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις. Η προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις είναι η συγκέντρωση κάτω από την οποία η έκθεση στην ουσία δεν αναμένεται να προκαλέσει ανεπιθύμητες επιπτώσεις, ενώ η προβλεπόμενη συγκέντρωση ενός χημικού παράγοντα δεν προκαλεί επιπτώσεις στο περιβάλλον. Ο λόγος της προβλεπόμενης συγκέντρωσης ενός χημικού παράγοντα στο περιβάλλον προς την προβλεπόμενη συγκέντρωση χωρίς επιπτώσεις ονομάζεται πηλίκo κινδύνου. Εάν το πηλίκo κινδύνου είναι μικρότερο από 1, θεωρείται πως δεν απαιτούνται περαιτέρω μέτρα για τον έλεγχο ή τη μείωση των κινδύνων. Εάν όμως το πηλίκo είναι μεγαλύτερο από 1, πρέπει να διενεργηθούν περισσότερες δοκιμές για να μειωθεί το πηλίκo ή να εφαρμοστούν μέτρα για τη μείωση του κινδύνου (Hristozov and Malsch, 2009).

Σε μελέτη για την εκτίμηση κινδύνου για φλεγμονή στους πνεύμονες από νανοσωματίδια οξειδίου του τιτανίου, βρέθηκε πως συγκριτικά με το υψηλότερο επίπεδο μη παρατηρούμενης επίδρασης σε in vitro μελέτες τοξικότητας, τα νανοσωματίδια αυτά θα ήταν απίθανο να προκαλέσουν πνευμονική φλεγμονή (Wang et al., 2007).

Σε άλλη μελέτη, εισήχθησαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων σε θηλυκά ποντίκια πριν τη σύλληψη σε ένα επίπεδο δόσης που αναμένεται να προκαλέσει φλεγμονή των πνευμόνων. Στο κεντρικό νευρικό και αναπαραγωγικό σύστημα δεν παρουσιάζονται επιπτώσεις από αυτή την έκθεση. Ωστόσο, παρατηρείται μια αλλαγή στη λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος (Hougaard et al., 2015).

5. Μέσα εντοπισμού/εκτίμησης έκθεσης σε νανοσωματίδια

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα μέσα εντοπισμού/εκτίμησης έκθεσης σε νανοσωματίδια. Αρχικά, αναφέρονται τα όργανα και οι μέθοδοι, οι οποίες έχουν βιβλιογραφικά καταγραφεί πως μπορούν να ανιχνεύσουν πιθανή έκθεση σε νανοσωματίδια. Στη συνέχεια περιγράφονται κάποιες διατάξεις που αφορούν την εκτίμηση της έκθεσης όχι μόνο στο χώρο, αλλά συγκεκριμένα στον άνθρωπο. Τέλος, περιγράφονται τα ζητήματα και τα προβλήματα για τη βέλτιστη δειγματοληψία και μέτρηση της έκθεσης νανοσωματιδίων.

5.1 Σημασία μέσων εντοπισμού/εκτίμησης έκθεσης σε νανοσωματίδια

Η εκτίμηση της έκθεσης στα νανοσωματίδια με διάφορα μέσα είναι πολύ σημαντική για την αξιολόγηση των κινδύνων και θα πρέπει να αποσκοπεί στον προσδιορισμό των βιολογικών επιπτώσεων της έκθεσης των εργαζομένων. Ωστόσο, δεν είναι ακόμα σαφές αν πρέπει η μέτρηση να αφορά τη χημική σύνθεση ή τη συγκέντρωση μάζας ή τη μορφολογία των σωματιδίων ή την αριθμητική τους συγκέντρωση ή κάποιο συνδυασμό των παραγόντων. Επομένως, ακολουθούνται διαφορετικοί μέθοδοι και κατ' επέκταση χρησιμοποιούνται διαφορετικά όργανα για κάθε παράμετρο. Η τεχνογνωσία και η τεχνολογία για τη μέτρηση *in situ* κάποιων από τις παραπάνω παραμέτρους, όπως η αριθμητική συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι διαθέσιμη. Ωστόσο, αυτά τα στοιχεία δεν είναι άμεσα διαθέσιμα ειδικά σε μορφή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί τη μέτρηση της ατομικής έκθεσης σε τακτική βάση. Τα περισσότερα όργανα είναι συσκευές μεγάλες και δυσκίνητες που ανιχνεύουν έναν ή παραπάνω παράγοντες των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνουν τη διαδικασία (Brouwer et al., 2004).

Επιπλέον, λόγω της ποικιλίας των φυσικοχημικών ιδιοτήτων μεταξύ των διαφορετικών νανοσωματιδίων, καμιά μέθοδος εντοπισμού/εκτίμησης δε μπορεί να ταιριάζει σε όλα τα νανοσωματίδια (Maynard and Aitken, 2007, Mark, 2007). Άλλωστε και η έλλειψη τοξικολογικών δεδομένων συντελεί στη μη λήψη ακόμα αποφάσεων αναφορικά με την κατάλληλη μέθοδο εντοπισμού/ανίχνευσης για την προστασία της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων (Mark, 2007). Η ισχυρή συμφωνία που επικρατεί προς το παρόν στη βιβλιογραφία είναι πως η αριθμητική συγκέντρωση των νανοσωματιδίων δεν είναι από μόνη της επαρκής για την αξιολόγηση της έκθεσης των εργαζομένων (Mark, 2007). Ως εκ τούτου, η παρακολούθηση στο χώρο εργασίας των νανοσωματιδίων πρέπει να

περιλαμβάνει μια σειρά από παραμέτρους (Harford et al., 2007) και θα πρέπει επίσης να περιλαμβάνουν το χαρακτηρισμό των τυχόν σωματιδίων υποβάθρου (Brouwer et al., 2004).

5.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση διαθέσιμων μεθόδων και οργάνων για τον εντοπισμό/εκτίμησης έκθεσης από νανοσωματίδια

Οι μελέτες για τις διαθέσιμες μεθόδους εντοπισμού/έκθεσης νανοσωματιδίων αφορούν:

- ◆ Τη συγκέντρωση αριθμού σωματιδίων
- ◆ Την κατανομή μεγέθους σωματιδίων
- ◆ Τη συγκέντρωση μάζας
- ◆ Τη συλλογή σωματιδίων
- ◆ Την επιφανειακή περιοχή των νανοσωματιδίων
- ◆ Δειγματοληψία προσωπικού
- ◆ Δειγματοληψία περιοχής

Στον πίνακα 5.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα όργανα/διατάξεις, ο παράγοντας που μετράνε και η αρχή λειτουργίας τους συνοπτικά και αφορούν τη δειγματοληψία του χώρου (Jankovic et al., 2010, Brouwer et al., 2004, Wang et al., 2010, Asbach et al., 2009, Marra et al., 2010, Seaton, 2006, Fissan et al., 2007, Petäjä et al., 2006, Lee et al., 2010, Methner et al., 2010, Peters et al., 2009, Kuhlbusch et al., 2011, Stein et al., 2013).

Πίνακας 5. 5 Όργανα που μετράνε την έκθεση νανοσωματιδίων στο χώρο

Όργανο/ διάταξη	Παράγοντας προς μέτρηση	Αρχή λειτουργίας οργάνου/ διατάξης
Απαραριθμητής Σωματιδίων Συμπύκνωσης(Condensation Particle Counter, CPC)	Συγκέντρωση σωματιδίων	Σωματίδια πολύ μικρά να σκεδάσουν φως και να ανιχνευθούν από συμβατικές οπτικές διατάξεις, μεγαλώνουν σε μέγεθος από τη συμπύκνωση είτε μιας αλκοόλης είτε νερού. Οι μεγαλύτερες σταγόνες μετρώνται στη συνέχεια με τεχνική laser. Μπορεί να μετρηθεί ο αριθμός όλων των αερολυμάτων, αλλά όχι συγκεκριμένο μέγεθος. Η αποτελεσματικότητα μειώνεται με

		το μέγεθος των σωματιδίων.
Ηλεκτρικός ανιχνευτής αερολυμάτων (Electric Aerosol Detector, EAD)	Συγκέντρωση σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου και μέση διάμετρος αερολυμάτων	Σωματίδια μεγαλύτερα από 1 μm αφαιρούνται συνήθως με κυκλώνα. Η φόρτιση μέσω διάχυσης που συμβαίνει στα σωματίδια ακολουθείται από ανίχνευση του φορτίου του σωματιδίου από ένα ηλεκτρόμετρο.
Κατανεμητής κινητικότητας σωματιδίων (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS)	Συγκέντρωση σωματιδίων και κατανομή μεγέθους σε πραγματικό χρόνο.	Αποτελείται από ένα διαφορικό αναλυτή κινητικότητας (Differential Mobility Analyzer, DMA) που είναι συνδεδεμένος σε σειρά με μετρητή συμπύκνωσης σωματιδίων. Ο DMA αρχικά επιλέγει ένα διάστημα μεγέθους σωματιδίου του προς εξέταση αερολύματος και στη συνέχεια ο CPC μετράει τα σωματίδια που διαφεύγουν από την ταξινόμηση. Η επιλογή μέσα στο DMA γίνεται με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα σε δύο ομόκεντρα ηλεκτρόδια. Μόνο ένα τμήμα τους με ορισμένη ηλεκτρική κινητικότητα κινείται κατά μήκος της τροχιάς, που τους επιτρέπει να φθάσουν στην έξοδο. Να σημειωθεί πως στην αρχή τα σωματίδια πρέπει να γίνουν ουδέτερα με τη χρήση μιας ραδιενεργούς πηγής. Η χρήση της πηγής αποτελεί και ανασταλτικό παράγοντα χρήσης του οργάνου σε κάποιες ευρωπαϊκές χώρες λόγω περιορισμών στη νομοθεσία για τα εργαστήρια.
Μετρητής Αεροδυναμικής Σωματιδίων (Aerodynamic Particle	Συγκέντρωση σωματιδίων και κατανομή μεγέθους	Ανίχνευση σωματιδίων 0,3-20 μm με τεχνικές σκέδασης φωτός

Sizer, APS)		
Brunauer- Emmett- Teller (BET) μέθοδος	Επιφανειακή περιοχή, μέγεθος πόρων	Βασίζεται σε απορρόφηση αερίου και είναι κατάλληλη για μεγάλες ποσότητες σκόνης.
Επιφανειόμετρο (Eriphaniometer)	Επιφανειακή περιοχή αερολυμάτων	Δεν είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο, επειδή περιλαμβάνει τη χρήση ραδιενεργούς πηγής.
Φορτιστής διάχυσης (Diffusion charger)	Επιφανειακή περιοχή	Η φόρτιση μέσω διάχυσης των υπό εξέταση σωματιδίων ακολουθείται από ανίχνευση των φορτισμένων σωματιδίων με ηλεκτρόμετρο.
Οπτικός Μετρητής σωματιδίων (Optical Particle Counter, OPC)	Συγκέντρωση σωματιδίων	Βασίζεται στη σκέδαση φωτός ισοδύναμης διαμέτρου
Φωτόμετρα	Εκτίμηση μάζας	Χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της μάζας νανοσωματιδίων που παρασκευάζονται, και συγκεκριμένα στη φάση που συσσωματώνονται. Η ακρίβεια της μέτρησης μειώνεται όταν οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων διαφέρουν σημαντικά από αυτές του σωματιδίου που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση του οργάνου.
Ηλεκτρικός Προσκρουστήρας Χαμηλής Πίεσης (Electrical Low Pressure Impactor, ELPI)	Συγκέντρωση σωματιδίων και κατανομή μεγέθους	Η αρχή λειτουργίας μπορεί να διακριθεί σε τρία βασικά τμήματα. Αρχικά, τα σωματίδια φορτίζονται σε ένα μονοπολικό φορτιστή, στη συνέχεια κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθός τους σε ένα προσκρουστήρα και τέλος ανιχνεύονται με ηλεκτρόμετρα. Τα σωματίδια συλλέγονται σε φίλτρα και αναλύονται χημικά ή μέσω ζύγισης.

Συσκευής Μεθόδου Ταλάντωσης Χορδής (Tapered Element Oscillating Microbalance, TEOM)	Μάζα σωματιδίων	Τα αερολύματα συλλέγονται σε ένα φίλτρο, το σύστημα ταλαντώνεται σε συχνότητα δόνησης f και η μεταβολή στη συχνότητα ταλάντωσης που παρατηρείται είναι ανάλογη με τη μάζα των σωματιδίων που έχουν εναποτεθεί στο φίλτρο.
---	-----------------	--

Τα όργανα τα οποία μπορούν να μετρήσουν ατομική έκθεση σε νανοσωματίδια είναι περιορισμένα, σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, συγκριτικά με αυτά που σχετίζονται με μετρήσεις περιοχής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έλλειψη διαθεσιμότητας φορητών οργάνων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη ζώνη αναπνοής των εργαζομένων.

Η συσκευή Aerasense Nanotracer μπορεί να μετρήσει τη συγκέντρωση σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο και μέση διάμετρο των υπό εξέταση σωματιδίων από 20 έως 120 nm. Η συσκευή λειτουργεί με φόρτιση διάχυσης και δε περιλαμβάνει ραδιενεργή πηγή. Επίσης, επειδή εκτός από συγκέντρωση σωματιδίων μετράει και τη διάμετρό τους, μπορεί να προσδιοριστεί η πηγή των σωματιδίων (Marra, 2011). Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται η εμπορικά διαθέσιμη συσκευή από την εταιρεία Philips.



Εικόνα 5.21 Εμπορικά διαθέσιμη συσκευή Aerasense Nanotracer από την εταιρεία Philips

Μια ακόμα συσκευή είναι η Personal Nanoparticle Respiratory Deposition (NRD) Sampler, δηλαδή ατομικός δειγματολήπτης εναπόθεσης νανοσωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα. Αυτή μετράει μάζα σωματιδίων μικρότερη των 300nm. Ο ελαφρύς και μιας

χρήσης σχεδιασμός του επιτρέπει να εφαρμόζεται εύκολα σε εργαζομένους για την παρακολούθηση της έκθεσής τους παρέχοντας άνεση (Cena et al., 2014). Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται η εμπορικά διαθέσιμη συσκευή από την εταιρεία Zefon.



Εικόνα 5.22 Εμπορικά διαθέσιμη συσκευή Personal Nanoparticle Respiratory Deposition Sampler από την εταιρεία Zefon

Τέλος, η συσκευή Nanoparticle Surface Area Monitor μετρά την επιφανειακή περιοχή που έχουν εναποτεθεί νανοσωματίδια στους πνεύμονες. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου βασίζεται στη φόρτιση μέσω διάχυσης των υπό μελέτη νανοσωματιδίων που ακολουθείται από ανίχνευση των φορτισμένων αερολυμάτων από ηλεκτρόμετρο (Shin et al., 2006). Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται το μοντέλο 3550 Nanoparticle Surface Area Monitor της εταιρείας TSI.



Εικόνα 5.23 Μοντέλο 3550 Nanoparticle Surface Area Monitor της εταιρείας TSI που διατίθεται στην αγορά

5.3 Θέματα στρατηγικής δειγματοληψίας και οργάνων για τον εντοπισμό/εκτίμησης έκθεσης σε ναοσωματίδια

Ένας σημαντικός παράγοντας που δυσχεραίνει τη δειγματοληψία στους περισσότερους χώρους εργασίας είναι η μεγάλη ποικιλία των ναοσωματιδίων στο χώρο, η διασπορά των οποίων εξαρτάται από τον εξαερισμό του χώρου εργασίας (R.E. Hester, 2009). Επιπλέον, κανένα όργανο δεν έχει τη δυνατότητα να μετρά ταυτόχρονα όλα τα χαρακτηριστικά των ναοσωματιδίων. Ακόμα, τα περισσότερα όργανα είναι μεγάλα και ογκώδη, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η ατομική παρακολούθηση των εργαζομένων. Επομένως, ο χαρακτηρισμός μια ορθής στρατηγικής δειγματοληψίας πρέπει να περιλαμβάνει (R.E. Hester, 2009, Maynard and Aitken, 2007, Methner et al., 2010, Kuhlbusch et al., 2011):

1. Χαρακτηρισμό των σωματιδίων στο χώρο, συμπεριλαμβανομένων όλων των πιθανών πηγών παραγωγής ναοσωματιδίων στο χώρο εργασίας.
2. Κατανόηση του συστήματος εξαερισμού στο χώρο εργασίας για τον προσδιορισμό της πιθανότητας μόλυνσης.
3. Οριοθέτηση των χώρων δειγματοληψίας, αφού τα χαρακτηριστικά των ναοσωματιδίων μπορούν να αλλάξουν ανάλογα από την απόσταση από την πηγή και να οδηγήσουν σε χωρική και χρονική μεταβολή του μεγέθους των ναοσωματιδίων, της μάζας τους και της συγκέντρωσής τους.
4. Προσεχτικός χειρισμός με την πηγή και την περιοχή των δειγμάτων, αφού η δειγματοληψία αυτής της περιοχής δεν είναι αντιπροσωπευτική.
5. Οικονομικός και αποδοτικός προσδιορισμός των ναοσωματιδίων που παρασκευάζονται στο χώρο εργασίας.

Ένας ακόμα παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι αν εξωτερικές πηγές ναοσωματιδίων αποκλείονται ή ελαχιστοποιούνται από το χώρο εργασίας. Για παράδειγμα, με χρήση φίλτρων υψηλής απόδοσης ή με ειδικά δωμάτια όπως ο καθαρός χώρος τα εξωτερικά ναοσωματίδια από εξατμίσεις ή άλλες βιομηχανικές δράσεις δε διεισδύουν σε εσωτερικούς χώρους κι έτσι δεν γίνεται υπερεκτίμηση των επιπέδων των ναοσωματιδίων. Εναλλακτικά, με ταυτόχρονη μέτρηση των συγκεντρώσεων του εξωτερικού περιβάλλοντος με τα ίδια όργανα και μέτρηση του εσωτερικού εργασιακού περιβάλλοντος και αφαίρεση των πρώτων μπορεί να υπολογιστεί η πραγματική συγκέντρωση των ναοσωματιδίων στον εργασιακό χώρο. Η διαφοροποίηση των

σωματιδίων υποβάθρου από τα σωματίδια στο χώρο εργασίας είναι μεγάλης σημασίας για το χαρακτηρισμό των σωματιδίων (Kuhlbusch et al., 2011).

Μια τέτοια μέθοδος είναι η Τεχνική Αξιολόγησης των Εκπομπών Νανοσωματιδίων (Nanoparticle Emission Assessment Technique, NEAT) για την Ταυτοποίηση και Μέτρηση Πιθανής Έκθεσης μέσω Εισπνοής Παραγόμενων Νανοσωματιδίων (Identification and Measurement of Potential Inhalation Exposure to Engineered Nanomaterials) (Methner et al., 2010, OECD, 2009). Η μέθοδος αυτή έχει προταθεί για το χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων στο χώρο εργασίας και την αξιολόγηση της έκθεσης. Προτείνεται η χρήση ενός φορητού CPC για την παροχή στοιχείων για το μέγεθος των σωματιδίων και τον αριθμό τους. Η μέθοδος αυτή θεωρείται κατάλληλη, γιατί έχει σχετικά χαμηλό κόστος, ευκολία στη χρήση και δυνατότητα μεταφοράς σε σύγκριση με άλλες μεθόδους και όργανα. Τέλος, με αυτή τη μέθοδο οι μετρήσεις γίνονται σε πραγματικό χρόνο αφορούν το προσωπικό που εργάζεται στο χώρο.

Στόχος της επιστημονικής κοινότητας είναι η δημιουργία ενός καθολικού οργάνου για τη μέτρηση των νανοσωματιδίων με δυνατότητα καταγραφής διαφόρων παραμέτρων που επιτρέπουν (Maynard and Aitken, 2007):

1. Τη βέλτιστη και ταυτόχρονη αξιολόγηση της συγκέντρωσης της μάζας, του αριθμού και της επιφάνειας των νανοσωματιδίων
2. Τη ταχεία συγκέντρωση δεδομένων και αποθήκευσή τους για μελλοντική χρήση
3. Την εύκολη μεταφορά
4. Την ευκολία στη χρήση

Προς αυτή την κατεύθυνση στοχεύει και η παρακάτω μελέτη/έρευνα της Grimm-Aerosol, συνεπικουρούμενη με την Ευρωπαϊκή Ένωση, του Nanodevice (<http://www.nano-device.eu/>). Ο κύριος στόχος του Nanodevice είναι να αναπτύξει καινοτόμες ιδέες και αξιόπιστες μεθόδους, για τον εντοπισμό και εκτίμηση νανοσωματιδίων στην ατμόσφαιρα και το περιβάλλον εργασιακών χώρων, με εξελιγμένη, φορητή και προσιτή στη χρήση κατάλληλη συσκευή. Η εν λόγω συσκευή θα είναι ανθεκτική, συμπαγής και χωρίς περιττά αναλώσιμα, πιο συγκεκριμένα, οι μετρήσεις των νανοσωματιδίων και τα προϊόντα συσσωμάτωσης τους θα εντοπίζονται/εκτιμούνται από μια ολοκληρωμένη συσκευή. (http://www.nano-device.eu/fileadmin/styles/template10019/css/custom/NANODEVICE/_07_WP09_Grimm_leaflet.pdf)

6. Μέτρα αντιμετώπισης συνεπειών νανοσωματιδίων στην υγεία των εργαζομένων

Στο 6^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα μέτρα πρόληψης και αντιμετώπισης των νανοσωματιδίων στην υγεία των εργαζομένων. Ακόμα, γίνεται αναφορά στα μέσα που προστατεύουν τους εργαζόμενους που έρχονται σε άμεση ή έμμεση επαφή με νανοσωματίδια.

6.1 Προληπτικά μέτρα αντιμετώπισης έκθεσης νανοσωματιδίων στους εργαζομένους

6.1.1. Συντήρηση Μηχανημάτων και Εγκαταστάσεων

Η τακτική συντήρηση είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της ασφάλειας και της αξιοπιστίας του εξοπλισμού, των μηχανημάτων, των κτιρίων και των υποδομών (όπως είναι οι γέφυρες και οι σήραγγες), καθώς και του περιβάλλοντος εργασίας. Οι εργασίες συντήρησης περιλαμβάνουν μεγάλο εύρος δραστηριοτήτων σε τομείς και εργασιακά περιβάλλοντα που είναι πολύ διαφορετικά μεταξύ τους. Η συντήρηση περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, εργασίες σέρβις, επισκευής, επιθεώρησης, δοκιμής, ρύθμισης ή αντικατάστασης εξαρτημάτων και μπορεί να προϋποθέτει, για παράδειγμα, το άνοιγμα κλειστών συστημάτων παραγωγής, την αλλαγή φίλτρων, την αφαίρεση χρωμάτων, την αποξείδωση με αμμοβολή, το τρόχισμα, τη λείανση, την εφαρμογή πληρωτικών υλικών, τη βαφή, τη μόνωση και την επισκευή δικτύων παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, φυσικού αερίου ή ύδρευσης. Δεδομένου ότι συντήρηση διενεργείται ως ένα βαθμό σε όλους τους τομείς και όλους τους χώρους εργασίας, οι εργαζόμενοι που εκτελούν τις σχετικές εργασίες είναι πιθανόν να εκτίθενται περισσότερο από άλλους εργαζόμενους σε ευρύ φάσμα επαγγελματικών κινδύνων.

Η συντήρηση μπορεί να είναι είτε προληπτική - για την αποτροπή μηχανικών ή δομικών βλαβών και μη ασφαλών συνθηκών στο χώρο εργασίας - ή κατασταλτική - για την επισκευή εξοπλισμού ή δομικών στοιχείων. Οι δραστηριότητες συντήρησης μπορεί επομένως να αποτελούν κομμάτι της καθημερινής ρουτίνας ενός εργαζομένου, όπως για παράδειγμα ο καθαρισμός και ο έλεγχος ενός πιστολιού ψεκασμού στο τέλος της εργάσιμης μέρας, ή ειδικές δραστηριότητες που διενεργούνται όταν ο εξοπλισμός ή τα μηχανήματα παρουσιάζουν δυσλειτουργίες. Οι εργασίες συντήρησης μπορεί να είναι η κύρια δραστηριότητα εργαζομένων στον κατασκευαστικό τομέα.

Για την ομαλή, ασφαλή και επιτυχή εργασία συντήρησης, πρέπει αρχικά να διεξαχθεί εκτίμηση κινδύνων. Η εκτίμηση κινδύνων, είναι μια πολύ προσεκτική εξέταση του τι θα

μπορούσε να προκαλέσει βλάβη στους ανθρώπους, επιτρέποντας έτσι σε κάποιον να κρίνει αν υπάρχουν επαρκείς προφυλάξεις ή κατά πόσο είναι απαραίτητο να ληφθούν επιπλέον μέτρα για την εξάλειψη των κινδύνων. Περιλαμβάνει τον εντοπισμό των κινδύνων που υπάρχουν σε οποιαδήποτε επιχείρηση (είτε προκύπτουν από τις δραστηριότητες εργασίας ή από άλλους παράγοντες, όπως η διάταξη των εγκαταστάσεων) και κατόπιν την αξιολόγηση της έκτασης των κινδύνων, λαμβάνοντας υπόψη τις υπάρχουσες προφυλάξεις. Οι πιθανοί κίνδυνοι που σχετίζονται με τα ναοσωματίδια θα μπορούσαν να είναι :

- ◆ Επικίνδυνες ουσίες
- ◆ Χημικές ουσίες
- ◆ Σκόνη στον αέρα

Τα αποτελέσματα μιας κατάλληλης και επαρκούς αξιολόγησης κινδύνου, θα πρέπει να σου δίνουν τη δυνατότητα να επιλέξεις τα σωστά και κατάλληλα μέτρα πρόληψης των κινδύνων. Η εφαρμογή των μέτρων, μπορεί να σημαίνει και αλλαγές στον σχεδιασμό και οργάνωση στις διαδικασίες εργασίας, αλλαγές περιβάλλοντος εργασίας, αλλαγές στον εξοπλισμό καθώς και στα προϊόντα που χρησιμοποιούνται. Αλλαγές, επίσης μπορεί να είναι αναγκαίες τόσο στην κατάρτιση των εργαζομένων όσο στον τρόπο επικοινωνίας μεταξύ τους.

Τόσο οι εργαζόμενοι, όσο και οι εκπρόσωποί τους, θα πρέπει να συμμετέχουν στην προσεχτικά σχεδιασμένη έγκριση οποιονδήποτε πολιτικών πρακτικών και μέτρων, ως κύριο συστατικό της επιτυχίας αυτών. Η γενική αρχή, που προβλέπετε και από τις αντίστοιχες οδηγίες της Ε.Ε., είναι ότι οι κίνδυνοι θα πρέπει να προλαμβάνονται από την πηγή τους και ότι οι διαδικασίες οργάνωσης της εργασίας, τα καθήκοντα, τα εργαλεία και ο εξοπλισμός εργασίας θα πρέπει να προσαρμόζονται στους εργαζομένους προκειμένου να μειωθούν και εξαλειφθούν οι κίνδυνοι.

Τα μέτρα, θα πρέπει να ακολουθούν την ιεραρχία πρόληψης που είναι

1. Εξάλειψη κινδύνων
2. Αντικατάσταση π.χ. επικίνδυνων ουσιών
3. Συλλογικά μέτρα ελέγχου π.χ. συστήματα εξαερισμού
4. Μέτρα Ατομικής Προστασίας

Αυτό σημαίνει ότι, τα Μέτρα Ατομικής Προστασίας, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται ως τελευταία λύση, αφού έχουν εφαρμοστεί τα προηγούμενα βήματα. Τέλος, θα πρέπει να

γίνεται συστηματικός έλεγχος της αποτελεσματικότητας των μέτρων, πολιτικών πρακτικών και των διαδικασιών, ώστε να διασφαλίζεται η υγεία των εργαζομένων (Cátia S. C. Santos, 2014).

6.1.2. Νανοϋλικά και εργασίες συντήρησης

Αν και η νανοτεχνολογία είναι ένας σχετικά νέος κλάδος, τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ήδη σε πολυάριθμες εφαρμογές λόγω των ιδιοτήτων τους. Αυτό σημαίνει ότι η πιθανότητα έκθεσης σε νανοϋλικά κατά τις εργασίες συντήρησης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε αυξανόμενο αριθμό τομέων και χώρων εργασίας.

Επειδή ο αριθμός των βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν νανοϋλικά αυξάνεται, αυξάνονται και οι πιθανότητες οι εργαζόμενοι να εκτελούν εργασίες συντήρησης στα προϊόντα αυτά και, ενδεχομένως, να εκτίθενται σε νανοϋλικά. Παραδείγματα τέτοιων προϊόντων που περιέχουν νανοϋλικά και είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμα είναι τα αυτοκίνητα, τα ελαστικά χαμηλής αντίστασης κύλισης, ηλεκτρολογικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός, όπως αισθητήρες και ηλεκτρονικά υψηλής απόδοσης, εξοπλισμός παραγωγής ενέργειας, όπως συστήματα επαναφορτίσιμων μπαταριών υψηλής ισχύος ή έξυπνα ηλιακά πλαίσια λεπτού υμενίου (thin-film). Νανοϋλικά μπορεί να περιέχουν και τα ίδια τα κτίρια.

Επιπλέον, στη αγορά διατίθεται όλο και μεγαλύτερος αριθμός προϊόντων συντήρησης που περιέχουν τεχνολογικά επεξεργασμένα νανοϋλικά και χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση εργασιών συντήρησης, όπως λιπαντικά, υλικά επιστρώσεων ή συγκολλητικά. Εάν δεν λαμβάνονται επαρκή μέτρα πρόληψης, μπορεί και αυτά να έχουν ως αποτέλεσμα την έκθεση εργαζομένων σε νανοϋλικά.

Από την άλλη πλευρά, ορισμένες εφαρμογές τεχνολογικά επεξεργασμένων νανοϋλικών μπορεί να προσφέρουν μεγάλα οφέλη στους εργαζόμενους που εκτελούν εργασίες συντήρησης από την άποψη της ΕΑΥ (Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία), όπως για παράδειγμα τα έξυπνα χρώματα που χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό ρωγμών ή διάβρωσης σε χρωματισμένες επιφάνειες. Τα έξυπνα χρώματα περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού. Η αγωγιμότητά τους επηρεάζεται από την παρουσία τέτοιων ελαττωμάτων στην επιφάνεια και έτσι τα χρώματα αυτά μπορούν να χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό μικροσκοπικών δομικών προβλημάτων, για

παράδειγμα σε γέφυρες ή ανεμογεννήτριες, καταργώντας έτσι την ανάγκη εκτέλεσης εργασιών σε ύψος για τον έλεγχο τέτοιων κατασκευών.

6.2. Μέτρα Αντιμετώπισης

Η επιλογή των μέτρων αντιμετώπισης πρέπει να βασίζεται στην εκτίμηση κινδύνου του εκάστοτε χώρου εργασίας και πρέπει να βασίζεται στην ιεράρχηση των μέτρων ελέγχου, δίνοντας προτεραιότητα κατά σειρά στην εξάλειψη και την υποκατάσταση, στη λήψη τεχνικών μέτρων στην πηγή, στη λήψη οργανωτικών μέτρων και, τέλος, στα μέσα ατομικής προστασίας ως τελευταία λύση. Εάν υπάρχουν αμφιβολίες σε σχέση με τους κινδύνους των νανοϋλικών, κατά την επιλογή μέτρων πρόληψης πρέπει να εφαρμόζεται η αρχή της προφύλαξης με γνώμονα την αποφυγή έκθεσης.

6.2.1 Εξάλειψη και υποκατάσταση

Από κοινού με την κάθε εταιρεία για λογαριασμό της οποίας πρόκειται να εκτελεστούν εργασίες συντήρησης πρέπει να διερευνώνται οι δυνατότητες εξάλειψης ή υποκατάστασης των επικίνδυνων νανοϋλικών. Εάν η συντήρηση διενεργείται σε χώρους εργασίας όπου τα νανοϋλικά παράγονται ή χρησιμοποιούνται λόγω των οφελών που προσφέρουν οι νανο-ιδιότητές τους, ή εάν η συντήρηση διενεργείται σε υφιστάμενα δομικά στοιχεία που ήδη περιέχουν νανοϋλικά, η εξάλειψη και η υποκατάσταση μπορεί να μην αποτελεί δυνατή επιλογή. Ωστόσο, πρέπει πάντοτε να σταθμίζονται από τη μια μεριά οι επιθυμητές ιδιότητες και τα αποτελέσματα και από την άλλη οι κίνδυνοι για την υγεία με γνώμονα την εξεύρεση της χρυσής τομής, και να εξετάζονται διεξοδικά οι δυνατότητες εξάλειψης και υποκατάστασης. Όταν πρόκειται για επικίνδυνα νανοϋλικά που περιέχονται σε προϊόντα που χρησιμοποιούνται, για παράδειγμα, για καθαρισμό ή επισκευές, πρέπει να διερευνάται η ύπαρξη λιγότερο επικίνδυνων εναλλακτικών επιλογών.

Σε κάθε περίπτωση, κάθε μορφή νανοϋλικού που μπορεί να αιωρείται στην ατμόσφαιρα (όπως οι σκόνες) πρέπει να υποκαθίσταται από διαλυμένες ή υγρές μορφές, κοκκώδη, πάστες ή νανοϋλικά προσκολλημένα σε στερεά, και η χρήση σκονών πρέπει να αποφεύγεται όποτε είναι δυνατόν. Μπορεί επίσης να είναι δυνατόν να μειωθεί η επικίνδυνη συμπεριφορά ενός νανοϋλικού μέσω της τροποποίησής του, για παράδειγμα μέσω της επικάλυψής του ώστε να μεταβληθεί η δημιουργία σκόνης, η διαλυτότητα και άλλες ιδιότητες.

Για τον προσδιορισμό των εναλλακτικών επιλογών υποκατάστασης μπορούν να χρησιμοποιούνται ειδικά εργαλεία πληροφόρησης που βασίζονται στον ιστό, όπως τα Stoffenmanager και GISBAU (ECHA, 2015)

6.2.2 Μηχανικά Μέσα Ελέγχου

Πρέπει να εφαρμόζονται τεχνικά μέτρα πρόληψης στις πηγές εκπομπής ναουλικών. Το πιο αποδοτικό μηχανικό μέσο ελέγχου στην πηγή είναι ο εγκλωβισμός μέσω της χρήσης κλειστών συστημάτων και εγκαταστάσεων κλειστού τύπου. Εξίσου αποδοτικά για τη δέσμευση ναουλικών στην πηγή, στις περιπτώσεις που ο εγκλωβισμός δεν είναι εφικτός, είναι η εφαρμογή κατάλληλων, αποτελεσματικών συστημάτων εξαερισμού με τοπική απαγωγή, με φίλτρα ιδανικής απόδοσης (HEPA) ή φίλτρα εξαιρετικά χαμηλής διεύθυνσης αέρα (ULPA).



Εικόνα 24 φίλτρα ιδανικής απόδοσης (HEPA)



Εικόνα 25 Φίλτρα χαμηλής διεύθυνσης (ULPA)

Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, οι εργασίες συντήρησης μπορούν να περιλαμβάνουν τον έλεγχο και την επισκευή των εν λόγω μηχανικών μέσων ελέγχου, οπότε η προληπτική λειτουργία τους μπορεί να είναι άχρηστη αχρηστευμένη. Για παράδειγμα όταν ένα δοχείο παραγωγής νανοϋλικών (που κατά κανόνα είναι ένα κλειστό σύστημα) ανοίγεται για την εκτέλεση εργασιών συντήρησης, οπότε διακόπτεται η λειτουργία του συστήματος απαγωγής, ο εργαζόμενος που διενεργεί τη συντήρηση αναγκαστικά βασίζεται στη χρήση μέσων ατομικής προστασίας .

Τα τοπικά (κινητά) συστήματα απαγωγής αέρα μπορεί να είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για την προστασία των εργαζομένων από την έκθεση κατά τη διάρκεια της συντήρησης, για παράδειγμα κατά την αφαίρεση χρωμάτων από επιφάνειες, εργασία που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σωματιδίων. Η αποδοτικότητα δέσμευσης των τοπικών συστημάτων απαγωγής αέρα στην περίπτωση των νανοϋλικών δεν είναι μικρότερη από ότι στην περίπτωση των χονδρόκοκκων υλικών.

Κατά τη χρήση φορητών συστημάτων απαγωγής αέρα, οι ζώνες αναπνοής των εργαζομένων πρέπει να βρίσκονται εκτός της ροής αέρα μεταξύ της δυναμικής πηγής εκπομπής νανοϋλικών και του συστήματος απαγωγής.

Τα συστήματα εξαερισμού που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της έκθεσης σε νανοϋλικά πρέπει να διαθέτουν φίλτρα πολλαπλών σταδίων, όπου το τελικό φίλτρο θα είναι τύπου HEPA (H14) ή ULPA. Από έρευνες που διεξήχθησαν σχετικά με την αποτελεσματικότητα φίλτρων διαφόρων υλικών σε σχέση με τα νανοσωματίδια και τα αερολύματα προέκυψε ότι, σε πολλές περιπτώσεις, τα παραδοσιακά φίλτρα που κατασκευάζονται από υαλονήματα καθώς και τα φίλτρα από ηλεκτρίτη λειτουργούν αποτελεσματικά για τα

νανοσωματίδια και εν γένει για τα αερολύματα. Σε περιορισμένους χώρους, ο αέρας που απάγεται πρέπει να αναπληρώνεται από καθαρό αέρα.

6.2.3. Οργανωτικά Μέτρα

Επειδή το φάσμα των χώρων και των εργασιών συντήρησης είναι ευρύτατο, ο σχεδιασμός κατάλληλων διαδικασιών και η λήψη άλλων οργανωτικών μέτρων έχουν καθοριστική σημασία. Στα μέτρα αυτά συγκαταλέγονται τα εξής:

- Καθορισμός συγκεκριμένων χώρων για τη διεξαγωγή εργασιών συντήρησης μέσω των οποίων μπορεί να αποδεσμεύονται νανοϋλικά (είτε από προϊόντα συντήρησης είτε από τα αντικείμενα προς συντήρηση). Οι χώροι αυτοί πρέπει να απομονώνονται ή να διαχωρίζονται, για παράδειγμα με τοίχο, από άλλους χώρους εργασίας και να σημαίνονται ευκρινώς με κατάλληλες πινακίδες.
- Ελαχιστοποίηση του αριθμού των εργαζομένων που πιθανόν διατρέχουν κίνδυνο, καθώς και της διάρκειας της έκθεσης σε νανοϋλικά.
- Απαγόρευση της πρόσβασης μη εξουσιοδοτημένου προσωπικού στο χώρο όπου εκτελούνται οι δραστηριότητες συντήρησης, για παράδειγμα μέσω της ανάρτησης πινακίδων ή της περιφράξης του χώρου.
- Τακτικός καθαρισμός (υγρό σφουγγάρισμα) του χώρου εργασίας όπου γίνεται χρήση ή χειρισμός νανοϋλικών.
- Παρακολούθηση των επιπέδων συγκέντρωσης στον αέρα, για παράδειγμα σε σύγκριση με προγενέστερα επίπεδα, όταν δεν γινόταν χειρισμός νανοϋλικών.

Δεδομένου ότι επί του παρόντος δεν υπάρχει τυποποιημένη μεθοδολογία για τη χρήση πινακίδων ασφαλείας ή για τη σήμανση χώρων εργασίας ή περιεκτών με νανοϋλικά, συνιστάται η υιοθέτηση μιας επιμελούς προσέγγισης που θα περιλαμβάνει τη χρήση φράσεων κινδύνου (φράσεις R) και δηλώσεων ασφάλειας από τον κανονισμό της ΕΕ σχετικά με την ταξινόμηση, επισήμανση και συσκευασία (CLP) και προειδοποιητικών πινακίδων για την παροχή επαρκούς, σχετικής και συγκεκριμένης πληροφόρησης για τυχόν υφιστάμενους ή δυνητικούς κινδύνους για την υγεία και ασφάλεια από τη χρήση και τον χειρισμό νανοϋλικών.

Οι διαδικασίες συντήρησης πρέπει να τηρούν ορισμένες γενικές αρχές, οι οποίες ισχύουν ανεξαρτήτως εάν τίθεται θέμα νανοϋλικών:

- Ο σχεδιασμός των εργασιών συντήρησης πρέπει να βασίζεται σε εκτίμηση κινδύνου και να γίνεται με συμμετοχή των εργαζομένων. Εάν η συντήρηση διενεργείται σε χώρους εργασίας όπου γίνεται χειρισμός νανοϋλικών άγνωστης τοξικότητας και συμπεριφοράς, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εν λόγω νανοϋλικά. Στο πλαίσιο της διαχείρισης κινδύνων πρέπει να δίνεται προτεραιότητα όχι μόνο σε γνωστούς κινδύνους αλλά και στην εκτίμηση και τη διαχείριση νανοϋλικών στους χώρους εργασίας οι πληροφορίες σχετικά με τους κινδύνους και την έκθεση στα οποία είναι ανύπαρκτες, ελλιπείς ή ασαφείς.
- Πρέπει να αποφεύγεται η πίεση του χρόνου, μέσω της πρόβλεψης επαρκούς χρόνου για τον σχεδιασμό και την εκτέλεση των εργασιών συντήρησης.
- Πρέπει να παρέχεται επαρκής κατάρτιση ώστε να διασφαλίζεται ότι όσοι αναλαμβάνουν εργασίες συντήρησης διαθέτουν τις δεξιότητες και τις γνώσεις για να τις εκτελούν με ασφάλεια και να προστατεύουν τους εαυτούς τους από την έκθεση σε νανοϋλικά που ελευθερώνονται.
- Πρέπει να παρέχονται πάντοτε οδηγίες και πληροφορίες συντήρησης σε όλους τους εργαζόμενους που εκτελούν εργασίες συντήρησης, και ιδίως όταν οι εργασίες αυτές ανατίθεται υπερβολικά και οι εργαζόμενοι που τις εκτελούν δεν είναι εξοικειωμένοι γενικότερα με τους χημικούς κινδύνους και ειδικότερα με τους κινδύνους των νανοϋλικών. Οι πληροφορίες αυτές πρέπει επίσης να είναι καταγεγραμμένες με τη μορφή οδηγιών στους χώρους εργασίας.
- Συμπερίληψη μέτρων προφύλαξης στις πρακτικές αποτροπής των κινδύνων των νανοϋλικών. Όλα τα διαθέσιμα μέτρα πρέπει να εφαρμόζονται, βάσει της ιεράρχησης των μέτρων πρόληψης, με στόχο τον περιορισμό της ελευθέρωσης νανοϋλικών.
- Μετά την ολοκλήρωση της συντήρησης, ο χώρος εργασίας πρέπει να καθαρίζεται και να γίνεται καταγραφή ολόκληρης της διαδικασίας συντήρησης.

Οι εργαζόμενοι που εκτίθενται σε επικίνδυνα νανοϋλικά κατά την εκτέλεση εργασιών συντήρησης πρέπει να εντάσσονται σε προγράμματα παρακολούθησης υγείας στο πλαίσιο των οποίων θα καταγράφεται με κάθε λεπτομέρεια το ιστορικό της έκθεσής τους.

6.2.4. Μέσα Ατομικής Προστασίας

Μέσα ατομικής προστασίας (ΜΑΠ) πρέπει να χρησιμοποιούνται ως ύστατη λύση όταν δεν είναι δυνατόν να περιοριστεί αρκετά αποτελεσματικά η έκθεση μέσω των

προαναφερθέντων μέτρων. Εάν στο πλαίσιο της εκτίμησης κινδύνου κριθεί αναγκαία η χρήση ΜΑΠ, πρέπει να καταρτίζεται πρόγραμμα ΜΑΠ. Ένα καλό πρόγραμμα ΜΑΠ περιλαμβάνει τα ακόλουθα σκέλη: επιλογή κατάλληλων ΜΑΠ, τοποθέτηση, εκπαίδευση και συντήρηση ΜΑΠ.

Οι συστάσεις αναφορικά με τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας κατά των νανοϋλικών είναι επί του παρόντος οι ίδιες που ισχύουν για την πρόληψη της έκθεσης σε σκόνες και αερολύματα ή, ανάλογα με το είδος της εκάστοτε έκθεσης, της δερματικής έκθεσης (Golanski, 2008). Αυτά τα μέτρα προστασίας θεωρούνται εξίσου αποτελεσματικά και για τα νανοϋλικά.

Ο ρυθμός εργασίας και η καταλληλότητα του χρήστη των ΜΑΠ από ιατρική άποψη πρέπει να αξιολογούνται ώστε να διασφαλίζεται ότι τα ΜΑΠ παρέχουν επαρκές επίπεδο προστασίας και μπορούν να χρησιμοποιούνται καταλλήλως. Μέσω της διενέργειας δοκιμών στα ΜΑΠ πρέπει να διασφαλίζεται ότι οι χρήστες τους, ενώ φέρουν τα ΜΑΠ, θα μπορούν να εκτελούν τις εργασίες τους με ασφάλεια και θα μπορούν να κάνουν ταυτόχρονα χρήση άλλων αναγκαίων μέσων (π.χ. γυαλιά) ή εργαλείων που απαιτούνται. Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η ταυτόχρονη χρήση περισσότερων του ενός ΜΑΠ μπορεί να υποβαθμίσει το επίπεδο ασφάλειας των ΜΑΠ. Επίσης, η αποτελεσματικότητα των ΜΑΠ μπορεί να μειωθεί λόγω της επίδρασης πρόσθετων κινδύνων πέραν των νανοϋλικών. Ως εκ τούτου, κατά την επιλογή των ΜΑΠ πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλοι οι κίνδυνοι των χώρων εργασίας. Όλα τα ΜΑΠ πρέπει να φέρουν σήμανση CE, και να χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή χωρίς τροποποιήσεις.

Οι εργαζόμενοι που εκτελούν εργασίες συντήρησης ενδέχεται να χρειάζεται να φέρουν ΜΑΠ που στο πλαίσιο της κανονικής λειτουργίας στον χώρο εργασίας όπου εκτελούνται οι εργασίες συντήρησης μπορεί να μην είναι αναγκαία. Εάν, για παράδειγμα, ανοιχθεί ένα δοχείο που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγική διαδικασία για την ανάμιξη χρωμάτων που περιέχουν νανοϋλικά, ο εργαζόμενος πρέπει να φέρει αναπνευστήρα με εξωτερική παροχή αέρα ώστε να μην εισπνεύσει νανοϋλικά. Στο πλαίσιο της κανονικής λειτουργίας το δοχείο παραμένει κλειστό και δεν απαιτούνται μέσα αναπνευστικής προστασίας.

- Μέσα προστασίας της αναπνοής

Αυτά μπορεί να είναι μάσκες ημίσειας ή ολόκληρου προσώπου με φίλτρο P3/FFP3 ή P2/FFP2, συσκευές που λειτουργούν ως φίλτρα σωματιδίων σε συνδυασμό με φυσητήρα αέρα και κράνος (TH2P ή MH3P), ή συσκευές που λειτουργούν ως φίλτρα σωματιδίων σε συνδυασμό με φυσητήρα αέρα και μάσκες ολόκληρου ή ημίσειας προσώπου (TM2P και TM3P) (Hessisches Ministerium für Wirtschaft, 2009)

Τα φίλτρα HEPA, οι αναπνευστήρες με φίλτρα και οι μάσκες από ινώδη υλικά φιλτραρίσματος θεωρούνται αποτελεσματικά έναντι των νανοϋλικών.

Η επιλογή συσκευής προστασίας της αναπνοής εξαρτάται από τα εξής:

- το είδος, το μέγεθος και τη συγκέντρωση του αιωρούμενου νανοϋλικού,
- τον βαθμό προστασίας της συσκευής προστασίας της αναπνοής (που περιλαμβάνει την αποτελεσματικότητα φιλτραρίσματος και τη στεγανή εφαρμογή στο πρόσωπο), και
- τις συνθήκες εργασίας.

Η αποτελεσματικότητα φιλτραρίσματος των αναπνευστήρων και των φίλτρων είναι σημαντικός παράγοντας κατά την αξιολόγηση των ΜΑΠ. Ο περιορισμός της έκθεσης επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως η εφαρμογή στο πρόσωπο, ο χρόνος χρήσης και το κατά πόσον γίνεται σωστή συντήρηση στα ΜΑΠ. Στην περίπτωση των μασκών ημίσειας προσώπου, εάν η εφαρμογή της μάσκας στο πρόσωπο δεν είναι στεγανή, αυτό αποτελεί κυρίαρχο παράγοντα κινδύνου (Golanski, 2008).

Ο περιορισμός της έκθεσης πρέπει πάντοτε να αντιμετωπίζεται ως συνδυασμός της αποδοτικότητας των φίλτρων και των χαρακτηριστικών χρήσης του αναπνευστήρα, που σε ορισμένες χώρες της ΕΕ εκφράζεται από τους εμπονομαζόμενους «παράγοντες προστασίας αναπνευστήρα». Σε περιπτώσεις που οι συσκευές προστασίας της αναπνοής δεν καλύπτουν τα μάτια, πρέπει να χρησιμοποιούνται επίσης μέσα προστασίας των ματιών (προστατευτικά γυαλιά με πολύ καλή εφαρμογή).



Εικόνα 26 (ECHA, 2011) Μάσκες ημίσεως ή ολόκληρου προσώπου με φίλτρο P3/FFP3



Εικόνα 27 Φίλτρο σωματιδίων MH3P

- Προστατευτικός ρουχισμός

Πρέπει να προτιμούνται υφάσματα (αεροστεγή υλικά), όπως το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (περιορισμένη κατακράτηση σκόνης και περιορισμένη έκλυση σκόνης), έναντι των υφασμένων. Συνιστάται να αποφεύγεται η χρήση προστατευτικού ρουχισμού που παράγεται από βαμβακερά υφάσματα (Golanski, 2008).

Εάν χρησιμοποιείται επαναχρησιμοποιήσιμος προστατευτικός ρουχισμός, όπως είναι τα παντελόνια εργασίας, πρέπει να προβλέπεται η τακτική πλύση τους και να προλαμβάνεται η δευτερογενής έκθεση. Σε ότι αφορά τα παντελόνια και τις ρόμπες εργασίας, πρέπει να

λαμβάνεται μέριμνα ώστε τα καθαρά να φοριούνται και τα ακάθαρτα να αφαιρούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να μην επιμολύνονται οι εργαζόμενοι ή ο ευρύτερος χώρος εργασίας.

- Γάντια

Τα γάντια είναι ιδιαίτερα σημαντικά κατά τις εργασίες συντήρησης, καθώς οι εργαζόμενοι έρχονται συχνά σε άμεση επαφή με νανοϋλικά, είτε από τα προϊόντα που χρησιμοποιούν είτε από τα αντικείμενα και τα υλικά στα οποία κάνουν συντήρηση. Όσον αφορά γενικά τις χημικές ουσίες, η αποτελεσματικότητα των προστατευτικών υλικών εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των νανοϋλικών. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι συστάσεις των προμηθευτών που αφορούν ειδικά το εκάστοτε νανοϋλικό, π.χ. από το δελτίο δεδομένων ασφαλείας. Σε σχέση με τα σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου και λευκόχρυσου, έχει διαπιστωθεί ότι είναι αποτελεσματικά το νιτρίλιο, το λατέξ και το νεοπρένιο (Golanski, 2008). Το πάχος του υλικού του γαντιού αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον καθορισμό της ταχύτητας διάχυσης του νανοϋλικού. Ως εκ τούτου συνιστάται η ταυτόχρονη χρήση δύο ζευγών γαντιών (Martin, 2008).

Η πρακτική αυτή ωστόσο δεν αποτελεί πρόκριμα για την αποτελεσματικότητα των γαντιών κατά τον χειρισμό υγρών ή κολλοειδών. Ως προς την αποτελεσματικότητα των γαντιών για ένα συγκεκριμένο νανοϋλικό στη μορφή που απαντάται στον χώρο εργασίας (σκόνες, υγρά κ.λπ.) πρέπει να υποβάλλεται σχετικό ερώτημα στον προμηθευτή των γαντιών.



Εικόνα 28 Φόρμα εργασίας από πολυαιθυλένιο και γάντια εβαπτισμένα με νιτρίλιο

6.3. Πρόληψη Έκρηξης/Πυρκαγιάς

Λόγω του μικρού μεγέθους, τα νανοσωματίδια υπό μορφή σκόνης (νανοσκόνες) ενέχουν για το περιβάλλον μεγαλύτερο κίνδυνο έκρηξης από ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια του ίδιου υλικού (Dygra). Πρέπει να λαμβάνεται λοιπόν μέριμνα κατά τον χειρισμό ή την παραγωγή νανοσκονών, μεταξύ άλλων μέσω του τροχίσματος, της λείανσης ή της στίλβωσης υλικών που περιέχουν νανοϋλικά.

Τα μέτρα πρόληψης για τα νανοϋλικά σε μορφή σκόνης συμπίπτουν ουσιαστικά με εκείνα για κάθε άλλο εκρηκτικό και εύφλεκτο χονδρόκοκκο υλικό και εκρηκτικό νέφος σκόνης, και πρέπει να τηρούνται οι απαιτήσεις της οδηγίας 99/92/ΕΚ σχετικά με τις ελάχιστες απαιτήσεις για τη βελτίωση της προστασίας της υγείας και της ασφάλειας των εργαζομένων οι οποίοι είναι δυνατόν να εκτεθούν σε κίνδυνο από εκρηκτικές ατμόσφαιρες. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα εξής:

- Ο χειρισμός πρέπει να περιορίζεται σε συγκεκριμένες εκρηκτικές ζώνες και να διενεργείται σε αδρανή ατμόσφαιρα.
- Τα υλικά πρέπει να διαλυτοποιούνται μέσω της διαβροχής του χώρου εργασίας (ώστε να αποτρέπεται η δημιουργία σκονών).
- Ο εξοπλισμός που παράγει σπινθήρες και κάθε άλλη πηγή ανάφλεξης πρέπει να απομακρύνεται και οι συνθήκες που διευκολύνουν την ηλεκτροστατική φόρτιση να εξαλείφονται από τον χώρο εργασίας. Συνιστάται η χρήση εξοπλισμού εγγενούς ασφάλειας (κυκλώματα σήματος και ελέγχου χαμηλής έντασης και τάσης).
- Τα στρώματα σκόνης πρέπει να αφαιρούνται με υγρό σφουγγάρισμα.
- Η αποθήκευση εκρηκτικών ή εύφλεκτων υλικών στους χώρους εργασίας πρέπει να ελαχιστοποιείται. Πρέπει να χρησιμοποιούνται αντιστατικές σακούλες.

6.4 Έλεγχος αποτελεσματικότητας των Μέτρων

Η εκτίμηση κινδύνου πρέπει να αναθεωρείται σε τακτική βάση και τα μέτρα διαχείρισης κινδύνου που επιλέγονται και εφαρμόζονται πρέπει να ελέγχονται συστηματικά ως προς την αποτελεσματικότητά τους. Αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει να διασφαλίζεται η σωστή λειτουργία όλου του προστατευτικού εξοπλισμού, όπως είναι οι πάγκοι εργασίας (*clean bench*) ή οι θάλαμοι νηματικής ροής (*laminar flow booth*) σε ασηπτικές συνθήκες, και να διενεργούνται τακτικές επιθεωρήσεις όλου του εξοπλισμού εξαερισμού και των

αντίστοιχων συστημάτων φιλτραρίσματος. Επίσης, πρέπει να ελέγχεται και να επικαιροποιείται, εάν χρειάζεται, η καταλληλότητα των ΜΑΠ. Επιπλέον, η αποτελεσματικότητα ενός μέτρου περιορισμού του κινδύνου πρέπει να αξιολογείται μέσω της ανάλυσης της συγκέντρωσης ναουλικών στην ατμόσφαιρα και πριν από την εφαρμογή του μέτρου πρόληψης. Οι τιμές των επιπέδων έκθεσης που λαμβάνονται ενώ εφαρμόζονται μέτρα διαχείρισης κινδύνου δεν πρέπει να διαφοροποιούνται σημαντικά από τις προγενέστερες συγκεντρώσεις, όταν δεν υπήρχε πηγή τεχνολογικά επεξεργασμένων ναουλικών. Μπορούν να πραγματοποιούνται και άλλες έμμεσες μετρήσεις της αποτελεσματικότητας των τεχνικών μέτρων πρόληψης, όπως έλεγχοι υπερπίεσης/υποπίεσης (*smoke test*) ή/και μετρήσεις ταχύτητας. Μελλοντικά μπορεί να προσδιοριστούν οριακές τιμές επαγγελματικής έκθεσης (OEL) για τα ναουλικά (Helland et al., 2008) . Ωστόσο, βασικός στόχος της διαχείρισης κινδύνου στους χώρους εργασίας πρέπει να είναι η ελαχιστοποίηση της έκθεσης και, ως εκ τούτου, η τήρηση των OEL δεν επαρκεί.

7. Νομοθετικό πλαίσιο και οδηγίες για τα νανοϋλικά σε ευρωπαϊκό και ελληνικό επίπεδο

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται και αναφέρονται οι νόμοι και οι οδηγίες που διέπουν προς το παρών τα νανοσωματίδια στους χώρους εργασίας σε ευρωπαϊκό επίπεδο, αλλά και ειδικότερα τι ισχύει στην Ελλάδα.

7.1 Νομοθεσία για τα Νανοϋλικά

Οι νανοτεχνολογίες είναι τεχνολογίες ευρείας εφαρμογής, με ιδιαίτερο δυνητικό όφελος για τους καταναλωτές, τους εργαζομένους, τους ασθενείς και το περιβάλλον, αλλά και για τη δημιουργία θέσεων εργασίας. Από την άλλη, οι νανοτεχνολογίες και τα νανοϋλικά μπορεί να εκθέσουν τον άνθρωπο και το περιβάλλον σε νέους κινδύνους, που ενδεχομένως περιλαμβάνουν εντελώς διαφορετικούς μηχανισμούς παρεμβολής με τη φυσιολογία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Ως εκ τούτου, η πρόκληση για τις ρυθμιστικές αρχές έγκειται στο να εξασφαλιστεί ότι η κοινωνία μπορεί να επωφεληθεί από τις νέες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, διατηρώντας ταυτόχρονα ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας, της ασφάλειας και του περιβάλλοντος.

Η νομοθεσία σχετικά με πτυχές των νανοϋλικών που αφορούν την υγεία, την ασφάλεια και το περιβάλλον μπορεί να ομαδοποιηθεί στα θεματικά πεδία: χημικές ουσίες, προστασία των εργαζομένων, ασφάλεια των προϊόντων και προστασία του περιβάλλοντος, με ταυτόχρονη εφαρμογή. Τα κύρια στοιχεία σχετικά με τους κινδύνους που συνδέονται με τα νανοϋλικά περιγράφονται στο επισυναπτόμενο ως παράρτημα έγγραφο εργασίας των υπηρεσιών της Επιτροπής. Συνολικά, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η τρέχουσα νομοθεσία καλύπτει σε μεγάλο βαθμό κινδύνους που συνδέονται με τα νανοϋλικά και ότι οι κίνδυνοι μπορούν να αντιμετωπιστούν με το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο. Ωστόσο, η ισχύουσα νομοθεσία ίσως πρέπει να τροποποιηθεί, υπό το πρίσμα νέων πληροφοριών, για παράδειγμα όσον αφορά τα όρια που χρησιμοποιούνται σε κάποιες νομοθετικές πράξεις.

Η εφαρμογή της νομοθεσίας και η χρήση ρυθμιστικών μηχανισμών που δημιουργεί η νομοθεσία παραμένει μια ιδιαίτερη πρόκληση. Τα έγγραφα που συμβάλλουν στην εφαρμογή, ιδίως σε σχέση με την εκτίμηση της επικινδυνότητας, τα οποία έχουν εκδοθεί στο πλαίσιο της ισχύουσας νομοθεσίας, πρέπει να επανεξεταστούν με σκοπό να

εξασφαλιστεί ότι αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά οι κίνδυνοι που συνδέονται με τα ναουϊλικά και ότι γίνεται βέλτιστη αξιοποίηση των νέων πληροφοριών. Ομοίως, οι αρχές και οι υπηρεσίες πρέπει να δώσουν προσοχή σε κινδύνους που συνδέονται με ναουϊλικά, όπου η παραγωγή και η εμπορία υπόκεινται σε έλεγχο πριν από τη διάθεση στην αγορά. Για την ορθή ανάπτυξη, την τροποποίηση και, ιδιαίτερα, την εφαρμογή της νομοθεσίας πρέπει να βελτιωθεί η βάση της επιστημονικής γνώσης.

Στο πλαίσιο αυτό, δίνεται επίσης προσοχή στον κώδικα δεοντολογίας για την υπεύθυνη έρευνα στους τομείς των ναοεπιστημών και των ναοτεχνολογιών. Ο κώδικας αυτός είναι συμπληρωματικός ως προς τη νομοθεσία και παρέχει στα κράτη μέλη, στους εργοδότες, στους χρηματοδότες έρευνας, στους ερευνητές, και γενικότερα σε όλους τους πολίτες και στις οργανώσεις της κοινωνίας των πολιτών που συμμετέχουν στις ναοεπιστήμες και τις ναοτεχνολογίες ή ενδιαφέρονται γι' αυτές, κατευθυντήριες γραμμές που προάγουν μια πιο υπεύθυνη και ανοιχτή προσέγγιση στην έρευνα των Ναοεπιστημών και Ναοσωματιδίων στην Κοινότητα.

7.2 Ευρωπαϊκές οδηγίες για την ασφάλεια και την υγεία στην εργασία

Οι οδηγίες είναι νομικές πράξεις τις οποίες προβλέπει η Συνθήκη ΕΕ. Είναι δεσμευτικές ως προς όλα τα μέρη τους και τα κράτη μέλη υποχρεούνται να τις μεταφέρουν στα εθνικά τους δίκαια εντός καθορισμένης προθεσμίας.

Το άρθρο 153 της Συνθήκης για τη λειτουργία της Ευρωπαϊκής Ένωσης εκχωρεί στην ΕΕ την αρμοδιότητα να εγκρίνει οδηγίες στον τομέα της ασφάλειας και της υγείας στην εργασία. Ακρογωνιαίο λίθο της ευρωπαϊκής νομοθεσίας για την ασφάλεια και την υγεία αποτελεί η οδηγία-πλαίσιο με το ευρύ πεδίο εφαρμογής της, σε συνδυασμό με άλλες οδηγίες που αφορούν ειδικές πτυχές της υγείας και της ασφάλειας στην εργασία.

Τα κράτη μέλη έχουν το δικαίωμα να θεσπίζουν αυστηρότερους κανόνες για την προστασία των εργαζομένων κατά τη μεταφορά των οδηγιών της ΕΕ στα εθνικά τους δίκαια. Συνεπώς, οι νομοθετικές επιταγές στον τομέα της ασφάλειας και της υγείας στην εργασία μπορεί να διαφέρουν μεταξύ των διαφόρων κρατών μελών της ΕΕ.

Η οδηγία-πλαίσιο της ΕΕ για την ασφάλεια και την υγεία κατά την εργασία (οδηγία 89/391/ΕΟΚ) που εγκρίθηκε το 1989 συνέβαλε καθοριστικά στη βελτίωση της ασφάλειας και της υγείας στην εργασία. Θεσπίζει ελάχιστες απαιτήσεις ασφάλειας και υγείας σε ολόκληρη την Ευρώπη, ενώ τα κράτη μέλη έχουν το δικαίωμα να διατηρούν ή να θεσπίζουν αυστηρότερα μέτρα.

Το 1989, ορισμένες διατάξεις της οδηγίας-πλαισίου επέφεραν σημαντικές καινοτομίες όπως, μεταξύ άλλων, τις ακόλουθες:

- ◆ Εισάγεται ο όρος «εργασιακό περιβάλλον» σε συμφωνία με τη σύμβαση αριθ. 155 της Διεθνούς Οργάνωσης Εργασίας (ΔΟΕ), ο οποίος σκιαγραφεί μια σύγχρονη προσέγγιση που λαμβάνει υπόψη την τεχνική ασφάλεια καθώς και τη γενική πρόληψη των προβλημάτων υγείας.
- ◆ Στόχος της οδηγίας είναι η διασφάλιση ισότιμου επιπέδου ασφάλειας και υγείας προς όφελος όλων των εργαζομένων (μόνες εξαιρέσεις οι οικιακοί βοηθοί και ορισμένες δημόσιες και στρατιωτικές υπηρεσίες).
- ◆ Η οδηγία υποχρεώνει τους εργοδότες να λαμβάνουν κατάλληλα μέτρα πρόληψης με γνώμονα τη βελτίωση της ασφάλειας και της υγείας κατά την εργασία.
- ◆ Η οδηγία εισάγει ως κύριο στοιχείο την αρχή της εκτίμησης των κινδύνων και καθορίζει τα βασικά της στοιχεία (π.χ. εντοπισμό κινδύνων, συμμετοχή εργαζομένων, θέσπιση κατάλληλων μέτρων με προτεραιότητα την εξάλειψη των κινδύνων στην πηγή, τεκμηρίωση και περιοδική επανεκτίμηση των κινδύνων στους χώρους εργασίας).
- ◆ Η νέα υποχρέωση περί εφαρμογής προληπτικών μέτρων υπογραμμίζει ρητώς τη σημασία των νέων μορφών διαχείρισης της ασφάλειας και της υγείας στο πλαίσιο των γενικότερων διαδικασιών διαχείρισης.

Η μεταφορά της οδηγίας-πλαισίου στα εθνικά νομικά συστήματα, η οποία έπρεπε να πραγματοποιηθεί μέχρι το τέλος του 1992, είχε διαφορετικές επιπτώσεις σε κάθε κράτος μέλος. Σε ορισμένα κράτη μέλη η οδηγία-πλαίσιο είχε εκτεταμένες νομικές συνέπειες λόγω της ανεπαρκούς εθνικής νομοθεσίας, ενώ σε άλλες δεν χρειάστηκαν σημαντικές προσαρμογές.

Το 2004, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε ανακοίνωση (COM [2004] 62) σχετικά με την πρακτική εφαρμογή των διατάξεων των οδηγιών για την υγεία και την ασφάλεια κατά την εργασία, και ιδίως των οδηγιών 89/391/ΕΟΚ (οδηγία-πλαίσιο), 89/654/ΕΟΚ (χώροι εργασίας), 89/655/ΕΟΚ (εξοπλισμός εργασίας), 89/656/ΕΟΚ (εξοπλισμός ατομικής προστασίας), 90/269/ΕΟΚ (χειρωνακτική διακίνηση φορτίων) και 90/270/ΕΟΚ (εργασία σε εξοπλισμό με οθόνη οπτικής απεικόνισης). Σύμφωνα με την εν λόγω ανακοίνωση, υπάρχουν στοιχεία σχετικά με τη σαφή θετική επίδραση της ευρωπαϊκής νομοθεσίας στα εθνικά πρότυπα για την επαγγελματική ασφάλεια και υγεία λόγω τόσο της εθνικής νομοθεσίας εφαρμογής όσο και της πρακτικής εφαρμογής στις επιχειρήσεις και στους φορείς του δημόσιου τομέα.

Η έκθεση καταλήγει στο συμπέρασμα ότι η νομοθεσία της ΕΕ έχει συμβάλει γενικά στην ανάπτυξη φιλοσοφίας πρόληψης σε ολόκληρη την ΕΕ καθώς και στον ορθολογισμό και την απλοποίηση των εθνικών νομοθετικών συστημάτων. Παράλληλα, όμως, η έκθεση τονίζει διάφορα προβλήματα στην εφαρμογή της νομοθεσίας τα οποία εμποδίζουν την πλήρη επίτευξη των στόχων της. Αναφέρει επίσης περιπτώσεις κίνησης διαδικασιών επί παραβάσει.

7.3 Χημικές Ουσίες

Ο κανονισμός REACH αποτελεί την κύρια νομοθετική πράξη που ισχύει για την κατασκευή, τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση ουσιών, είτε ως έχουν είτε σε παρασκευάσματα και αντικείμενα. Ο κανονισμός REACH βασίζεται στην αρχή ότι οι κατασκευαστές, οι εισαγωγείς και οι τελικοί χρήστες πρέπει να εξασφαλίζουν ότι κατασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά ή χρησιμοποιούν ουσίες που δεν έχουν δυσμενή επίδραση στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον. Οι διατάξεις του κανονισμού βασίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Στον κανονισμό REACH δεν υπάρχουν διατάξεις που να αφορούν ρητώς τα νανοϋλικά. Ωστόσο, τα νανοϋλικά καλύπτονται από τον ορισμό της «ουσίας» που δίνεται στον REACH.

Βάσει του REACH, οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς πρέπει να υποβάλλουν φάκελο καταχώρισης για ουσίες που κατασκευάζουν ή εισάγουν σε ποσότητες 1 τόνου και άνω ανά έτος. Για ποσότητες 10 τόνων και άνω ανά έτος, ο καταχωρούμενος οφείλει να συντάξει έκθεση χημικής ασφάλειας. Επιπλέον, εάν κριθεί απαραίτητο για την αξιολόγηση της

ουσίας, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων μπορεί να ζητήσει κάθε πληροφορία για την ουσία, ανεξάρτητα από τις ελάχιστες απαιτήσεις πληροφόρησης του REACH.

Όταν μια υφιστάμενη χημική ουσία, που διατίθεται ήδη στην αγορά ως χύδην ουσία, εισάγεται στην αγορά σε μορφή νανοϋλικού (νανομορφή), ο φάκελος καταχώρισης πρέπει να επικαιροποιείται, ώστε να περιλαμβάνει τις ειδικές ιδιότητες της νανομορφής αυτής της ουσίας. Στο φάκελο καταχώρισης πρέπει να περιλαμβάνονται πρόσθετες πληροφορίες, συμπεριλαμβανομένης της διαφορετικής ταξινόμησης και επισήμανσης της νανομορφής, και πρόσθετα μέτρα διαχείρισης του κινδύνου. Τα μέτρα διαχείρισης του κινδύνου και οι επιχειρησιακοί όροι πρέπει να κοινοποιούνται στην αλυσίδα εφοδιασμού.

Για την κάλυψη των ειδικών ιδιοτήτων, των κινδύνων και της επικινδυνότητας που συνδέονται με τα νανοϋλικά, ενδεχομένως να χρειαστούν πρόσθετες δοκιμές ή πληροφορίες. Για τον εντοπισμό ειδικών κινδύνων που συνδέονται με τα νανοϋλικά, ενδεχομένως να πρέπει να τροποποιηθούν οι ισχύουσες κατευθυντήριες γραμμές δοκιμών. Έως ότου εκδοθούν ειδικές κατευθυντήριες γραμμές για τα νανοϋλικά, η δοκιμασία πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τις ισχύουσες κατευθυντήριες γραμμές.

Για τις ουσίες που εμπνέουν πολύ μεγάλη ανησυχία θα απαιτείται έγκριση για τη χρήση και τη διάθεσή τους στην αγορά. Η διαδικασία επιβολής περιορισμών επιτρέπει τη λήψη μέτρων για τα νανοϋλικά, όταν υπάρχει κίνδυνος από την κατασκευή, τη χρήση ή τη διάθεσή τους στην αγορά. Τα συστήματα έγκρισης και επιβολής περιορισμών ισχύουν ανεξάρτητα από τις ποσότητες που κατασκευάζονται ή διατίθενται στην αγορά.

Η Επιτροπή θα παρακολουθεί προσεκτικά την εφαρμογή του REACH όσον αφορά τα νανοϋλικά. Βάσει των πληροφοριών σχετικά με την παραγωγή και την εμπορία ή νέων γνώσεων, π.χ. σχετικά με τις τοξικολογικές ή φυσικοχημικές ιδιότητες, οι ισχύουσες διατάξεις, συμπεριλαμβανομένων των ποσοτικών ορίων και των απαιτήσεων πληροφόρησης, ενδεχομένως θα πρέπει να τροποποιηθούν.

Τα στοιχεία που προκύπτουν στο πλαίσιο του REACH θα αποτελέσουν τη βάση για άλλες ρυθμίσεις, σε τομείς όπως η προστασία των εργαζομένων, τα καλλυντικά και η προστασία

του περιβάλλοντος. Ο κανονισμός συμπληρώνει τη νομοθεσία για τα προϊόντα (π.χ. για τη γενική ασφάλεια των προϊόντων) στο βαθμό που αυτή δεν καλύπτει περιβαλλοντικές πτυχές.

7.4 Πλαίσιο για την προστασία εργαζομένων

Η οδηγία-πλαίσιο 89/391/ΕΟΚ θέτει μια σειρά υποχρεώσεων στους εργοδότες όσον αφορά τη λήψη αναγκαίων μέτρων για την προστασία της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων. Ισχύει για όλες τις ουσίες και τις επαγγελματικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένης της παρασκευής και της χρήσης χημικών σε όλα τα επίπεδα της διαδικασίας παραγωγής, ανεξάρτητα από τον αριθμό των εργαζομένων που εμπλέκονται και την ποσότητα των υλικών που παράγονται ή τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται.

Η εν λόγω οδηγία ισχύει πλήρως για τα ναουϊκικά. Επομένως, οι εργοδότες πρέπει να διενεργούν εκτίμηση επικινδυνότητας και, όπου εντοπίζεται κίνδυνος, να λαμβάνουν μέτρα για την εξάλειψη του κινδύνου.

Ο σχεδιασμός και η εισαγωγή νέων τεχνολογιών πρέπει να αποτελούν αντικείμενο διαβούλευσης με τους εργαζομένους ή τους εκπροσώπους τους, όσον αφορά τις συνθήκες εργασίας και το εργασιακό περιβάλλον, σύμφωνα με τα άρθρα 11 και 12 της οδηγίας πλαισίου 89/391/ΕΟΚ.

Η οδηγία προβλέπει τη δυνατότητα έκδοσης επιμέρους οδηγιών που θα θεσπίζουν πιο συγκεκριμένες διατάξεις σχετικά με θέματα ασφάλειας και υγείας. Έτσι, συναφείς οδηγίες που έχουν εκδοθεί αφορούν την έκθεση σε καρκινογόνες ή μεταλλαξιγόνες ουσίες κατά την εργασία, τους κινδύνους που συνδέονται με χημικούς παράγοντες κατά την εργασία, τη χρήση εξοπλισμού εργασίας από τους εργαζομένους κατά την εργασία, τη χρήση μέσων ατομικής προστασίας στο χώρο εργασίας και την ασφάλεια και την προστασία της υγείας των εργαζομένων οι οποίοι είναι δυνατόν να εκτεθούν σε κίνδυνο από εκρηκτικές ατμόσφαιρες.

Επειδή οι οδηγίες αυτές θεσπίζουν ελάχιστες απαιτήσεις, οι εθνικές αρχές έχουν τη δυνατότητα να θεσπίσουν αυστηρότερους κανόνες.

7.5 Πλαίσιο για τα προϊόντα

Η νομοθεσία για τα τρόφιμα θεσπίζει απαιτήσεις σχετικά με συγκεκριμένα προϊόντα, όπως τα φάρμακα, τα προϊόντα φυτοπροστασίας (ΠΦ), τα καλλυντικά, τα τρόφιμα και τα πρόσθετα τροφίμων κ.ά. Τα καταναλωτικά προϊόντα που δεν καλύπτονται από ειδική νομοθεσία πρέπει να ικανοποιούν τις απαιτήσεις της οδηγίας για τη γενική ασφάλεια των προϊόντων .

Η κοινοτική νομοθεσία στους τομείς αυτούς περιέχει διατάξεις σχετικά με την υγεία και την ασφάλεια των καταναλωτών, των εργαζομένων, των ασθενών και των χρηστών, όχι όμως απαραίτητα και για την προστασία του περιβάλλοντος. Στο βαθμό που ναουλικά που περιέχονται σε αυτά τα προϊόντα μπορούν να χαρακτηριστούν ως ουσίες στο πλαίσιο του REACH, τότε υποβάλλονται σε εκτίμηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων, στο πλαίσιο του εν λόγω κανονισμού.

Ουσιαστικά, όλες οι νομοθετικές πράξεις για τα προϊόντα επιβάλλουν την εκτίμηση της επικινδυνότητας και τη θέσπιση μέτρων διαχείρισης του κινδύνου. Τα ναουλικά δεν εξαιρούνται από την υποχρέωση αυτή.

Όταν τα προϊόντα αποτελούν αντικείμενο ελέγχου ή κοινοποίησης πριν από τη διάθεσή τους στην αγορά, π.χ. φάρμακα, νέα τρόφιμα, προϊόντα φυτοπροστασίας, η αξιολόγηση και η διαχείριση κινδύνων σχετικά με τα ναουλικά μπορεί να πιστοποιείται από τις αρχές (ή τους κοινοποιημένους φορείς στο πλαίσιο της νέας προσέγγισης) πριν από τη διάθεση στην αγορά. Η εφαρμογή αυτής της διαδικασίας θα οδηγήσει είτε στην εφαρμογή της νομοθεσίας (π.χ. καταγραφή νέων ουσιών σε θετικό ή αρνητικό κατάλογο) είτε στην έκδοση δεσμευτικών διοικητικών αποφάσεων (π.χ. για άδειες εμπορίας) που επίσης καθορίζουν τους όρους εμπορίας.

Ιδιαίτερα συναφής είναι η υποχρέωση επισκόπησης, τροποποίησης ή ακύρωσης αδειών, εφόσον υπάρχουν ενδείξεις ότι κάποια από τις σχετικές απαιτήσεις δεν ικανοποιείται πλέον ή εάν οι εξελίξεις στην επιστημονική και τεχνική γνώση απαιτούν παρόμοια ενέργεια. Ομοίως, ο κάτοχος μια άδειας ή πιστοποιητικού πρέπει αμέσως να κοινοποιεί στην αρμόδια αρχή ή το φορέα όλες τις νέες πληροφορίες σχετικά με κινδύνους.

Όταν τα προϊόντα μπορούν να διατεθούν στην αγορά χωρίς προηγούμενη εφαρμογή ειδικών διαδικαστικών απαιτήσεων (π.χ. καλλυντικά, καταναλωτικά προϊόντα που υπάγονται στην οδηγία για τη γενική ασφάλεια των προϊόντων, διάφορα προϊόντα που ρυθμίζονται στο πλαίσιο της νέας προσέγγισης), η συμμόρφωση με τις νομοθετικές απαιτήσεις πρέπει να πιστοποιείται στο επίπεδο της επιτήρησης της αγοράς. Αυτό δεν αποκλείει τη δυνατότητα ανάληψης δράσης για τον περιορισμό της διάθεσης στην αγορά ή την αναζήτηση συμβουλής από διάφορες επιστημονικές επιτροπές της ΕΕ. Ανά πάσα στιγμή, οι αρχές μπορούν να πιστοποιούν τη στρατηγική για την αξιολόγηση και τη διαχείριση κινδύνων στις εγκαταστάσεις του κατασκευαστή.

Με σκοπό την αύξηση του επιπέδου προστασίας, έχει προταθεί ρυθμιστική αλλαγή όσον αφορά τα καλλυντικά που διατίθενται στην αγορά χωρίς προηγούμενο έλεγχο. Θα αποσαφηνιστούν οι απαιτήσεις σχετικά με την εκτίμηση της επικινδυνότητας. Επιπλέον, οι κατασκευαστές θα υποχρεούνται να αναφέρουν αν τα προϊόντα τους περιέχουν νανοϋλικά, κατά την κοινοποίηση της διάθεσής τους στην αγορά, και να θεσπίζουν μηχανισμούς για την παρακολούθηση των επιπτώσεων στην υγεία των καλλυντικών προϊόντων που διατίθενται στην αγορά.

Όσον αφορά τα ιατροτεχνολογικά βοηθήματα, οι υπηρεσίες της Επιτροπής θα εξετάσουν τη δυνατότητα της υποχρέωσης υποβολής σε συστηματικό έλεγχο πριν από τη διάθεσή τους στην αγορά για βοηθήματα τα οποία ενέχουν κινδύνους που συνδέονται με νανοϋλικά

7.6 Πλαίσιο για την Περιβαλλοντική Προστασία

Οι συναφείς, στο πλαίσιο αυτό, περιβαλλοντικές ρυθμίσεις αφορούν ιδίως την ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης (οδηγία IPPC), την αντιμετώπιση των κινδύνων μεγάλων ατυχημάτων σχετιζόμενων με επικίνδυνες ουσίες (οδηγία Seveso II), την οδηγία-πλαίσιο για τα ύδατα και μια σειρά οδηγιών για τα απόβλητα.

Η οδηγία IPPC καλύπτει περίπου 52.000 βιομηχανικές εγκαταστάσεις σε όλη την ΕΕ και απαιτεί από τις εγκαταστάσεις που υπάγονται στο πεδίο εφαρμογής της να λειτουργούν σύμφωνα με άδειες, συμπεριλαμβανομένων οριακών τιμών εκπομπών, που βασίζονται

στην εφαρμογή βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών (ΒΔΤ). Βασικά, η οδηγία IPPC θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των επιπτώσεων των νανοϋλικών και για συναφή θέματα σε εγκαταστάσεις που υπάγονται στο πεδίο εφαρμογής της, μέσω της συμπερίληψης των θεμάτων αυτών στη διαδικασία του εγγράφου αναφοράς ΒΔΤ της Επιτροπής, εφόσον υπάρξει ανάγκη.

Η οδηγία Seveso II ισχύει για εγκαταστάσεις στις οποίες η παρουσία κατονομαζόμενων επικίνδυνων ουσιών (ή ουσιών που υπάγονται σε ορισμένες κατηγορίες ταξινόμησης) υπερβαίνουν συγκεκριμένες ποσότητες (ή ανώτατα όρια). Επιβάλλει τη γενική υποχρέωση στους υπεύθυνους επιχειρήσεων να λαμβάνουν όλα τα αναγκαία μέτρα για την πρόληψη μεγάλων ατυχημάτων και για τον περιορισμό των συνεπειών τους για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Εάν διαπιστωθεί ότι ορισμένα νανοϋλικά συνιστούν κίνδυνο για μεγάλης έκτασης ατύχημα, θα κατηγοριοποιηθούν, από κοινού με κατάλληλα ανώτατα όρια, στο πλαίσιο της οδηγίας.

Η οδηγία-πλαίσιο για τα ύδατα (2000/60) θεσπίζει κοινές αρχές και ένα γενικό πλαίσιο δράσης για τη βελτίωση του υδάτινου περιβάλλοντος και για τη σταδιακή μείωση της ρύπανσης από ουσίες προτεραιότητας και τη σταδιακή εξάλειψη των εκπομπών, των απορρίψεων και των διαρροών επικίνδυνων ουσιών προτεραιότητας στα ύδατα. Το 2001 καταρτίστηκε κατάλογος με 33 ουσίες προτεραιότητας. Τα νανοϋλικά μπορούν να συμπεριληφθούν στις ουσίες προτεραιότητας ανάλογα με τις επικίνδυνες ιδιότητές τους. Στην περίπτωση αυτή θα προταθούν από την Επιτροπή ποιοτικές προδιαγραφές για το περιβάλλον. Όσον αφορά τα υπόγεια ύδατα, τα κράτη μέλη θα πρέπει να θεσπίσουν πρότυπα ποιότητας για ρυπογόνες ουσίες, όπου θα μπορούν να συμπεριληφθούν και τα νανοϋλικά.

Η οδηγία 2006/12/EK για τα απόβλητα καθορίζει το γενικό πλαίσιο και επιβάλλει στα κράτη μέλη την υποχρέωση να εξασφαλίζουν ότι η επεξεργασία αποβλήτων δεν έχει αρνητικές συνέπειες στην υγεία και το περιβάλλον. Η οδηγία για τα επικίνδυνα απόβλητα καθορίζει ποια απόβλητα είναι επικίνδυνα και θεσπίζει αυστηρότερες διατάξεις σχετικά με τα απόβλητα αυτά. Τα επικίνδυνα απόβλητα πρέπει να εμφανίζουν ορισμένες ιδιότητες που αναφέρονται στο παράρτημα της οδηγίας και να απαριθμούνται στον ευρωπαϊκό κατάλογο αποβλήτων ως επικίνδυνα. Τα απόβλητα που περιέχουν νανοϋλικά μπορούν να

ταξινομηθούν ως επικίνδυνα, εάν το ναουϊλικό εμφανίζει σχετικές ιδιότητες που καθιστούν το απόβλητο επικίνδυνο.

Έχει εκδοθεί ειδική νομοθεσία για την αντιμετώπιση ειδικών ροών αποβλήτων ή συγκεκριμένων διαδικασιών επεξεργασίας αποβλήτων, όπως η αποτέφρωση και η υγειονομική ταφή. Η ισχύουσα νομοθεσία της ΕΕ για τα απόβλητα καλύπτει γενικές απαιτήσεις για την προστασία της υγείας και του περιβάλλοντος κατά τη διαχείριση των αποβλήτων. Περιέχει επίσης απαιτήσεις για τη διαχείριση συγκεκριμένων απόβλητων υλικών που ενδέχεται να περιέχουν ναουϊλικά, παρ' ότι δεν καλύπτονται ρητώς οι κίνδυνοι από ναουϊλικά. Εάν προκύψει ανάγκη για πιο συγκεκριμένες διατάξεις, μπορεί να προταθεί ή να αναληφθεί κατάλληλη δράση στο ισχύον νομοθετικό πλαίσιο. Ομοίως, δράση μπορεί να αναληφθεί από τα κράτη μέλη στο πλαίσιο των εθνικών πολιτικών για την εφαρμογή των υφιστάμενων διατάξεων

7.7 Εφαρμογή της Νομοθεσίας

Παρότι το κοινοτικό νομοθετικό πλαίσιο καλύπτει γενικά τα ναουϊλικά, η εφαρμογή της νομοθεσίας χρειάζεται περαιτέρω ενέργειες. Σημαντικά στοιχεία είναι οι μέθοδοι δοκιμής και οι μέθοδοι εκτίμησης της επικινδυνότητας, που λειτουργούν ως βάσεις για την εφαρμογή της νομοθεσίας, των διοικητικών αποφάσεων και των υποχρεώσεων των κατασκευαστών και των εργοδοτών. Προς το παρόν, η διαθέσιμη επιστημονική βάση για την πλήρη κατανόηση όλων των ιδιοτήτων και των κινδύνων των ναουϊλικών δεν είναι επαρκής.

Έχουν δημοσιευτεί μια σειρά επισκοπήσεις που επισημαίνουν το έλλειμμα γνώσης. Η επιστημονική επιτροπή της ΕΕ για τους ανακύπτοντες και τους πρόσφατα εντοπιζόμενους κινδύνους για την υγεία (SCENIHR) και η επιστημονική επιτροπή για τα καταναλωτικά προϊόντα (SCCP)[επισήμαναν την ανάγκη βελτίωσης της γνωστικής βάσης, ειδικά όσον αφορά τις μεθόδους δοκιμής και τις μεθόδους εκτίμησης της επικινδυνότητας (κίνδυνοι και έκθεση). Γενικά, υπάρχει ομοφωνία στα κράτη μέλη και σε διεθνές επίπεδο για την ανάγκη περαιτέρω έρευνας. Σχετική αναφορά υπάρχει στο επισυναπτόμενο ως παράρτημα έγγραφο εργασίας των υπηρεσιών της Επιτροπής.

Όταν το πλήρες μέγεθος ενός κινδύνου δεν είναι γνωστό, αλλά υπάρχουν έντονες ανησυχίες που καθιστούν αναγκαία τη λήψη μέτρων διαχείρισης του κινδύνου, όπως στην περίπτωση των νανοϋλικών, τα μέτρα αυτά πρέπει να βασίζονται στην αρχή της προφύλαξης.

Όπως ορίζεται στην ανακοίνωση της Επιτροπής, της 2ας Φεβρουαρίου 2000, σχετικά με την αρχή της προφύλαξης, η προσφυγή της αρχής της προφύλαξης δεν σημαίνει υποχρεωτικά την έκδοση τελικών πράξεων που αποσκοποούν στην παραγωγή νομικών αποτελεσμάτων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα ενεργειών ή μέτρων, όπως τα νομικά δεσμευτικά μέτρα, η υλοποίηση ερευνητικών σχεδίων ή οι συστάσεις. Τα μέτρα που θεσπίζονται με βάση την αρχή της προφύλαξης πρέπει, μεταξύ άλλων, να είναι αναλογικά, να αποκλείουν τη διακριτική μεταχείριση, να είναι συνεπή και να βασίζονται στην εξέταση των οφελών και του κόστους από την ανάληψη ή μη δράσης και στην εξέταση των επιστημονικών εξελίξεων.

Με βάση αυτά, η κοινοτική δράση για τη διαχείριση των κινδύνων με σκοπό τη συμμόρφωση με τις ρυθμιστικές απαιτήσεις πρέπει να εστιάζεται κυρίως στις ακόλουθες ενέργειες.

7.8 Βελτίωση της Γνωστικής Βάσης

Υπάρχει ανάγκη για ταχεία βελτίωση της επιστημονικής γνωστικής βάσης, για την υποστήριξη της ρυθμιστικής εργασίας. Οι ερευνητικές δραστηριότητες βρίσκονται σε εξέλιξη, στο πλαίσιο των προγραμμάτων-πλαισίων για την έρευνα και στο Κοινό Κέντρο Ερευνών καθώς επίσης στα κράτη μέλη και σε διεθνές επίπεδο. Συγκεκριμένα, έρευνα χρειάζεται στους τομείς που υποστηρίζουν την εκτίμηση της επικινδυνότητας και τη διαχείριση κινδύνων, όπως:

- ◆ Στοιχεία για τις τοξικές και οικοτοξικές επιδράσεις και μέθοδοι δοκιμής για την παραγωγή αυτών των στοιχείων.
- ◆ Στοιχεία σχετικά με χρήσεις και εκθέσεις καθ' όλη τη διάρκεια ζωής των νανοϋλικών ή των προϊόντων που περιέχουν νανοϋλικά, καθώς και προσεγγίσεις για την εκτίμηση της έκθεσης.

- ✦ Χαρακτηρισμός των νανοϋλικών, ανάπτυξη ενιαίων προτύπων και ονοματολογίας και τεχνικές αναλυτικής μέτρησης.
- ✦ Για θέματα που αφορούν την επαγγελματική υγεία, η αποτελεσματικότητα μιας σειράς μέτρων διαχείρισης του κινδύνου, συμπεριλαμβανομένων του περιορισμού της διεργασίας σε κλειστό περιβάλλον, του εξαερισμού και των μέσων ατομικής προστασίας, όπως ο εξοπλισμός προστασίας της αναπνοής και τα γάντια.

Η ανάπτυξη προτύπων και μεθόδων δοκιμών απαιτεί στενή διεθνή συνεργασία, ώστε να εξασφαλίζεται η δυνατότητα σύγκρισης των επιστημονικών δεδομένων σε παγκόσμιο επίπεδο και η εναρμόνιση των επιστημονικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για ρυθμιστικούς σκοπούς. Ένα κύριο φόρουμ για το συντονισμό των ενεργειών σε διεθνές επίπεδο παρέχεται από την ομάδα εργασίας για παραγόμενα νανοϋλικά του ΟΟΣΑ. Εργασίες εκτελούνται επίσης στο πλαίσιο του Διεθνούς Οργανισμού Τυποποίησης, ISO.

Έχουν αναληφθεί διάφορες ενέργειες για τη βελτίωση της γνωστικής βάσης (βλ. το επισυναπτόμενο ως παράρτημα έγγραφο εργασίας των υπηρεσιών της Επιτροπής και την ανακοίνωση της Επιτροπής «Νανοεπιστήμες και νανοτεχνολογίες: ένα σχέδιο δράσης για την Ευρώπη, 2005-2009. Πρώτη έκθεση εφαρμογής, 2005-2007»).

7.9 Βελτίωση της εφαρμογής της Νομοθεσίας

Οι ομάδες εργασίας της Επιτροπής και οι συνεδριάσεις των αρμόδιων αρχών και οργανισμών που είναι επιφορτισμένοι με το συντονισμό της εφαρμογής των νομοθετικών ρυθμίσεων θα πρέπει να εξετάζουν, σε συνεχή βάση, κατά πόσον χρειάζεται περαιτέρω αλλά και τι είδους δράση. Οι ενέργειες αυτές θα καταλήγουν κυρίως στη σύνταξη εγγράφων που θα πλαισιώνουν την εφαρμογή της ισχύουσας νομοθεσίας.

Παραδείγματα παρόμοιων ενεργειών είναι η θέσπιση ανώτατων ορίων, η έγκριση ουσιών και συστατικών, ο χαρακτηρισμός αποβλήτων ως επικίνδυνων, η ενίσχυση της εκτίμησης της συμμόρφωσης με την αναταξινόμηση, η θέσπιση περιορισμών όσον αφορά την εμπορία και τη χρήση χημικών ουσιών και παρασκευασμάτων κ.ά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκτελεστική νομοθεσία μπορεί να θεσπίζεται μέσω των διαδικασιών της επιτροπολογίας.

Απαιτείται επίσης εργασία όσον αφορά τα έγγραφα εθελοντικής χρήσης, όπως οι ρυθμιστικοί οδηγοί, τα ευρωπαϊκά ή διεθνή πρότυπα, οι συμβουλές από επιστημονικές επιτροπές κ.ά. Ομοίως, πρέπει να εξεταστούν και θέματα δεοντολογίας, όπως επισημαίνεται από την Ευρωπαϊκή ομάδα για τη δεοντολογία της επιστήμης και των νέων τεχνολογιών (EGE) .

Επίσης, χρειάζονται εισροές από συναφείς οργανισμούς, όπως ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Φαρμάκων, η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων ή ο Οργανισμός για την Ασφάλεια και την Υγεία στην Εργασία (OSHA).

Στο επισυναπτόμενο ως παράρτημα έγγραφο εργασίας των υπηρεσιών της Επιτροπής αναφέρεται η δράση που έχει ήδη αναληφθεί σε διάφορους τομείς. Ανάγκη για περαιτέρω δράση υπάρχει κυρίως όσον αφορά την εφαρμογή της εκτίμησης της επικινδυνότητας. Για το λόγο αυτό ζητείται από τις συναφείς ομάδες εργασίας της Επιτροπής να δώσουν συνέχεια στις γνώμες των ευρωπαϊκών επιστημονικών επιτροπών σχετικά με την εκτίμηση της επικινδυνότητας. Επίσης, ανατέθηκε επίσημα στους ευρωπαϊκούς οργανισμούς προτύπων να εξακριβώσουν κατά πόσον τα ισχύοντα πρότυπα καλύπτουν επαρκώς τους κινδύνους που συνδέονται με τα νανοϋλικά.

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα προϊόντα που δεν υπόκεινται σε πιστοποίηση πριν από τη διάθεσή τους στην αγορά. Πρέπει να αναληφθούν διορθωτικές ενέργειες, μεταξύ των αρχών, με σκοπό να εξασφαλίζεται η βέλτιστη επιτήρηση της αγοράς. Πρέπει να οργανωθεί ο διάλογος μεταξύ των ενδιαφερομένων σε συγκεκριμένους τομείς, ώστε να εξασφαλίζεται η διαφάνεια όσον αφορά τις υποχρεώσεις για τη συμμόρφωση με τις ρυθμιστικές απαιτήσεις και τον τρόπο ανταλλαγής σχετικών πληροφοριών.

Σε διεθνές επίπεδο, οι κίνδυνοι που συνδέονται με τις νανοτεχνολογίες αποτελούν προτεραιότητα της διεθνούς συνεργασίας στους τομείς των καλλυντικών, των φαρμάκων, των χημικών ουσιών, της ασφάλειας των τροφίμων και των ιατροτεχνολογικών βοηθημάτων.

Σε αναμονή της θέσπισης πιο συγκεκριμένης εκτελεστικής νομοθεσίας, προτύπων ή οδηγιών, τα υφιστάμενα έγγραφα που αφορούν την εφαρμογή θα εξακολουθήσουν να χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση (ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ, 2012).

7.10 Πληροφορίες

Στην κοινοτική νομοθεσία δεν υπάρχουν διατάξεις που να αφορούν ειδικά τα νανοϋλικά. Ωστόσο, χωρίς να αποκλείεται η περίπτωση ανάγκης ιδιαίτερων απαιτήσεων επισήμανσης, τα νανοϋλικά πρέπει να συμμορφώνονται με τις ισχύουσες απαιτήσεις της κοινοτικής νομοθεσίας που αφορά την επισήμανση προϊόντων, την προειδοποίηση των καταναλωτών και χρηστών βάσει των ιδιοτήτων των προϊόντων, τις οδηγίες χρήσης ή άλλες απαιτήσεις πληροφόρησης.

Συναφείς είναι επίσης οι διατάξεις του REACH που αφορούν τις υποχρεώσεις διάδοσης στοιχείων προς τους χρήστες και το κοινό γενικά, σε όλα τα επίπεδα της αλυσίδας εφοδιασμού, σχετικά με τους κινδύνους για το περιβάλλον, την ασφάλεια και την υγεία μέσω των δελτίων δεδομένων ασφαλείας και του διαδικτύου. Θα καταρτίζονται εκθέσεις χημικής ασφάλειας για ουσίες που διατίθενται στην αγορά σε ποσότητες 10 τόνων και άνω και ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων θα τηρεί βάση δεδομένων με σκοπό τη δημοσιοποίηση μη εμπιστευτικών στοιχείων σχετικά με χημικές ουσίες.

Επισημαίνονται επίσης οι διατάξεις της κοινοτικής νομοθεσίας που παρέχουν το δικαίωμα πρόσβασης σε πληροφορίες σχετικά με προγράμματα εφαρμογής της νομοθεσίας για την προστασία του περιβάλλοντος.

Η υποχρέωση παροχής πληροφοριών σχετικά με τη χρήση νανοϋλικών και νανοτεχνολογιών πρέπει να διαχωρίζεται από τους ισχυρισμούς των κατασκευαστών σχετικά με την ύπαρξη ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που συνδέονται με τη χρήση νανοϋλικών και νανοτεχνολογιών. Σε περίπτωση που οι ισχυρισμοί αυτοί δεν είναι δικαιολογημένοι, μπορούν να ενεργοποιούνται οι κοινοτικές διατάξεις για την παραπλανητική διαφήμιση (ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ, 2012).

7.11 Επιτήρηση της Αγοράς και Μηχανισμοί Παρέμβασης

Θα δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στους διάφορους μηχανισμούς της κοινοτικής νομοθεσίας, οι οποίοι υποχρεώνουν τις εθνικές αρχές να ανταλλάσσουν πληροφορίες ή να παρεμβαίνουν όταν τα προϊόντα αποτελούν ή ενδέχεται να αποτελέσουν κίνδυνο, ακόμη και αν συμμορφώνονται με τις νομικές απαιτήσεις. Οι μηχανισμοί αυτοί έχουν τη μορφή ρητρών διασφάλισης, μέτρων παρακολούθησης της υγείας, ελέγχου της αγοράς τροφίμων, ζωοτροφών και παρασιτοκτόνων, επίσημων αντιρρήσεων κατά προτύπων, μέτρων προφύλαξης, διαδικασιών επαγρύπνησης, μέτρων που βασίζονται σε νέα στοιχεία ή στην επανεξέταση υφιστάμενων στοιχείων, αμοιβαίας ανταλλαγής πληροφοριών, συστημάτων έγκαιρης προειδοποίησης κ.ά. Επομένως, οι αρχές μπορούν, σε όλα τα στάδια, να παρεμβαίνουν σε περίπτωση εντοπισμού συγκεκριμένων κινδύνων όσον αφορά προϊόντα που διατίθενται ήδη στην αγορά και περιέχουν νανοϋλικά (ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ, 2012).

7.12 Νομοθεσία στην Ελλάδα

Η Ελλάδα σα χώρα της ΕΕ είναι υποχρεωμένη να τηρεί τους νόμους που έχουν θεσπιστεί σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Ωστόσο, το κοινοβούλιο της Ελλάδας έχει βγάλει και ένα επιπλέον νομοθετικό πλαίσιο για βιομηχανίες και χώρους εργασίες που σχετίζονται με παραγωγή η και χρήση νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα :

- ♦ **N. 1568/1985** (ΦΕΚ 177/A`/18.10.1985) Υγιεινή και ασφάλεια των εργαζομένων

- ♦ **Π.Δ. 307/1986** (ΦΕΚ 135/A`/29.8.1986) Προστασία της Υγείας των Εργαζομένων που εκτίθενται σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά τη διάρκεια της εργασίας τους.

- ♦ **Π.Δ. 77/1993** (ΦΕΚ 34/A`/18.3.1993) Για την προστασία των εργαζομένων από φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς παράγοντες και τροποποίηση και συμπλήρωση του π.δ/τος 307/86, (135/A) σε συμμόρφωση προς την οδηγία του Συμβουλίου 88/642/ΕΟΚ. Σκοπός του διατάγματος αυτού είναι η εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας προς την οδηγία του Συμβουλίου 88/642/ΕΟΚ της 16ης Δεκεμβρίου 1988 «Για την τροποποίηση της οδηγίας 80/1107/ΕΟΚ περί προστασίας των εργαζομένων από τους κινδύνους που παρουσιάζονται συνεπεία εκθέσεώς τους

κατά τη διάρκεια της εργασίας τους σε χημικά, φυσικά και βιολογικά μέσα» (Ε.Ε.Λ 356/74 της 24.12. 1988).

- ♦ **Π.Δ. 17/1996** (ΦΕΚ 11/Α`/18.1.1996) Μέτρα για την βελτίωση της ασφάλειας και της υγείας των εργαζομένων κατά την εργασία σε συμμόρφωση με τις οδηγίες 89/391/ΕΟΚ και 91/383/ΕΟΚ
- ♦ **Π.Δ. 90/1999** (ΦΕΚ 94/Α`/13.5.1999) Καθορισμός οριακών τιμών έκθεσης και ανώτατων οριακών τιμών έκθεσης των εργαζομένων σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά τη διάρκεια της εργασίας τους σε συμμόρφωση με τις οδηγίες 91/322/ΕΟΚ και 96/94/ΕΚ της Επιτροπής και τροποποίηση και συμπλήρωση του π.δ 307/86 «προστασία της υγείας των εργαζομένων που εκτίθενται σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά τη διάρκεια της εργασίας τους (135/Α)» όπως τροποποιήθηκε με το π.δ 77/93 (34/Α)
- ♦ **Π.Δ. 338/2001** (ΦΕΚ 227/Α`/9.10.2001) Προστασίας της υγείας και ασφαλείας των εργαζομένων κατά την εργασία από κινδύνους οφειλόμενους σε χημικούς παράγοντες.
- ♦ **Π.Δ. 162/2007** (ΦΕΚ 202/Α`/23.8.2007) Προστασία της υγείας των εργαζομένων που εκτίθενται σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά την διάρκεια της εργασίας τους, κατά τροποποίηση του π.δ. 307/86 όπως ισχύει, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 2006/15/ΕΚ
- ♦ **Υ.Α. 30458/40/2010** (ΦΕΚ 56/Β`/26.1.2010) Θέσπιση εξαιρέσεων βάσει του άρθρου 2 παράγραφος 3 του με αριθ. 1907/2006/ΕΚ Κανονισμού του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου ΣΧΕΤ: Κανονισμός 1907/2006/ΕΚ Κανονισμός του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου (L396/30.12.2006) «για την καταχώρηση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) και για την ίδρυση του Ευρωπαϊκού Οργανισμού Χημικών Προϊόντων καθώς και για την τροποποίηση της οδηγίας 1999/45/ΕΚ και για την κατάργηση του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου και του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1488/94 της Επιτροπής καθώς και της οδηγίας 76/769/ΕΟΚ του Συμβουλίου και των οδηγιών της Επιτροπής 91/155/ΕΟΚ, 93/67/ΕΟΚ, 93/105/ΕΚ και 2000/21/ΕΚ

- ✦ **Ν. 3850/2010** (ΦΕΚ 84/Α`/2.6.2010) Κύρωση του κώδικα νόμων για την υγεία και την ασφάλεια των εργαζομένων
- ✦ **Π.Δ. 12/2012** (ΦΕΚ 19/Α`/9.2.2012) Τροποποίηση του π.δ. 307/86 «Προστασία της υγείας των εργαζομένων που εκτίθενται σε ορισμένους χημικούς παράγοντες κατά τη διάρκεια της εργασίας τους» (ΦΕΚ 135/Α) σε συμμόρφωση με την οδηγία 2009/161/ΕΕ της Επιτροπής (ΕΕ L 338/19.12..2009)
- ✦ **Αρ. Πρωτ. οικ. 34829/962/2015** (ΦΕΚ --/30/7.2015) Ανακοίνωση δημοσίευσης π.δ. 52/2015 (ΦΕΚ Α΄ 81/17.07.2015) «εναρμόνιση με την οδηγία 2014/27/ΕΕ «Για την τροποποίηση των οδηγιών του Συμβουλίου 92/58/ΕΟΚ, 92/85/ΕΟΚ, 94/33/ΕΚ, 98/24/ΕΚ και της οδηγίας 2004/37/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, ώστε να ευθυγραμμιστούν με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων» – Τροποποίηση των π.δ. 105/95, π.δ. 176/97, π.δ. 62/98, π.δ. 338/01 και π.δ. 399/94»
- ✦ **Π.Δ. 52/2015** (ΦΕΚ 81/Α`/17.7.2015) Εναρμόνιση με την οδηγία 2014/27/ΕΕ «Για την τροποποίηση των οδηγιών του Συμβουλίου 92/58/ΕΟΚ, 92/85/ΕΟΚ, 94/33/ΕΚ, 98/24/ΕΚ και της οδηγίας 2004/37/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, ώστε να ευθυγραμμιστούν με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθμ. 1272/2008 για την ταξινόμηση, την επισήμανση και τη συσκευασία των ουσιών και των μειγμάτων» – Τροποποίηση των Π.δ. 105/1995, Π.δ. 176/1997, Π.δ. 62/1998, Π.δ. 338/2001 και Π.δ. 399/1994

8. Διαπιστώσεις - Μελλοντικοί Στόχοι

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία διερευνήθηκαν τα νανοσωματίδια στους χώρους εργασίας, οι διαδικασίες παραγωγής τους, η εκτίμηση έκθεσης εργαζομένων και οι αναμενόμενες επιπτώσεις τους.

Από την αρχή γίνεται σαφές πως είναι πολύ σημαντικό να μελετηθεί η παρουσία νανοσωματιδίων στους χώρους εργασίας, αφού η νανοτεχνολογία αναπτύσσεται ραγδαία τα τελευταία χρόνια. Πολλά προϊόντα της είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμα, άρα υπάρχουν ερευνητικά κέντρα που ασχολούνται με την ανάπτυξή τους και βιομηχανίες που ασχολούνται με την παραγωγή τους. Κάθε οργανισμός/φορέας αντιμετωπίζει τα νανοσωματίδια από διαφορετική οπτική, και γίνεται κατανοητό πως νανοσωματίδια δεν προκύπτουν μόνο τεχνητά με ανθρώπινη παρέμβαση, αλλά υπάρχουν και από μόνα τους στη φύση. Η τεχνολογία των νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται ήδη σε πολλές εφαρμογές και καταναλωτικά προϊόντα από βαφές, αισθητήρες μέχρι αυτοκαθαριζόμενα παράθυρα.

Διαπιστώνεται ξεκάθαρα ότι υπάρχει μεγάλο φάσμα διαδικασιών παραγωγής και επεξεργασίας νανοσωματιδίων, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, γεγονός που μας κάνει κατανοητό την πληθώρα τρόπων έκθεσης των εργαζομένων σε αυτά. Πρέπει να σημειωθεί ότι η πλειοψηφία των μελετών καταδεικνύουν επικίνδυνες επιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς καθώς επίσης και ότι η κατάποση αποτελεί δευτερεύουσα οδό έκθεσης από όλες τις πηγές και δραστηριότητες από την εναπόθεση νανοσωματιδίων στην τροφή μέχρι την κατάποση (με αρχική οδό έκθεσης την εισπνοή) και την από χέρι σε στόμα επαφή (με αρχική οδό έκθεσης τη δερματική διείσδυση). Βασικοί περιορισμοί στην εκτίμηση έκθεσης των εργαζομένων σε νανοσωματίδια είναι πως τα επίσημα δεδομένα για τον αριθμό των εργαζομένων που έρχονται σε επαφή με νανοϋλικά δεν είναι διαθέσιμα. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων σε χώρους εργασίας σπάνια υπολογίζονται κατάλληλα και τα μονοπάτια έκθεσης σε αυτά δεν έχουν πλήρως διερευνηθεί. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, παρατηρούμε ότι καμία μέθοδος δεν ταιριάζει απόλυτα σε όλα τα νανοσωματίδια.

Κρίνεται λοιπόν, αναγκαία η συγκέντρωση και εστίαση της επιστημονικής κοινότητας στη δημιουργία ενός καθολικού οργάνου για τη μέτρηση των νανοσωματιδίων με δυνατότητα καταγραφής διαφόρων παραμέτρων που επιτρέπουν τη βέλτιστη και ταυτόχρονη αξιολόγηση της συγκέντρωσης της μάζας, του αριθμού και της επιφάνειας των

νανοσωματιδίων, τη ταχεία συγκέντρωση δεδομένων και αποθήκευσή τους για μελλοντική χρήση,την εύκολη μεταφορά και την ευκολία στη χρήση.

Στόχος είναι να διευρυνθεί ο τρόπος ελέγχου των εγκαταστάσεων και των διαδικασιών που ακολουθούνται σε ερευνητικά κέντρα και βιομηχανικές μονάδες που εφαρμόζεται και αναπτύσσεται νανοτεχνολογία, καθώς επίσης να γίνεται σωστή ενημέρωση και εκπαίδευση των εργαζομένων τόσο για τους κινδύνους που εγκυμονεί ο εργασιακός τους χώρος, όσο και για τους τρόπους και τα μέσα προστασίας τους.

Η ισχύουσα νομοθεσία καλύπτει βασικά τους δυνητικούς κινδύνους για την υγεία, την ασφάλεια και το περιβάλλον που συνδέονται με τα νανοϋλικά. Η προστασία της υγείας, της ασφάλειας και του περιβάλλοντος πρέπει κυρίως να ενισχυθεί με τη βελτίωση της εφαρμογής της ισχύουσας νομοθεσίας. Σκόπιμη κρίνεται η γνώση σε σημαντικά θέματα, όπως ο χαρακτηρισμός νανοϋλικών, οι κίνδυνοί τους, η έκθεση, η εκτίμηση επικινδυνότητας και η διαχείριση κινδύνου. Επειδή η γνώση αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την εφαρμογή και, ενδεχομένως, τη θέσπιση της νομοθεσίας,πρέπει να τεθούν σε εφαρμογή, ως θέμα προτεραιότητας, στοχευμένες ενέργειες σε μια σειρά από τομείς και σε διαφορετικά επίπεδα, ιδίως στον τομέα της έρευνας και της εξέλιξης, κυρίως μέσω των προγραμμάτων-πλαισίων 6 και 7 και του Κοινού Κέντρου Ερευνών της Επιτροπής. Οι ενέργειες συντονίζονται με διεθνείς εταίρους και ενδιαφερομένους στα αντίστοιχα φόρα, όπως τον ΟΟΣΑ και τον ISO.Οι αρχές και οι οργανισμοί που είναι επιφορτισμένοι με το συντονισμό της εφαρμογής της νομοθεσίας πρέπει να συνεχίσουν να παρακολουθούν προσεκτικά την αγορά και να κάνουν χρήση των κοινοτικών μηχανισμών παρέμβασης στην αγορά, σε περίπτωση που εντοπίζονται κίνδυνοι για προϊόντα που διατίθενται ήδη στην αγορά. Μελλοντικά, εκκρεμεί να γίνουν περισσότερες έρευνες αναφορικά με τις επιπτώσεις των νανοσωματιδίων στην υγεία των ανθρώπων. Θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο οι έρευνες να έχουν κοινά κριτήρια, προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα και τα συμπεράσματα ασφαλή. Επίσης, πρέπει να τεθούν αυστηρότερες προδιαγραφές και μέτρα πρόληψης στους εργασιακούς χώρους και να γίνουν αυστηρότεροι οι έλεγχοι από πλευράς αρμόδιων φορέων. Τέλος, είναι ιδιαίτερα σημαντικό να γίνει προσπάθεια ενημέρωσης των εργαζομένων από τους κατάλληλους φορείς για τους ενδεχόμενους κινδύνους και τις επιπτώσεις των νανοσωματιδίων. Επίσης η νομοθεσία, περισσότερο σε εθνικό επίπεδο, θα πρέπει να εναρμονίζεται με τις επιστημονικές και τεχνολογικές εξελίξεις άμεσα, με κύριο σκοπό και στόχο την ασφάλεια και την υγεία του εργαζόμενου.

9. Βιβλιογραφία

- ASBACH, C., KAMINSKI, H., FISSAN, H., MONZ, C., DAHMANN, D., MÜLHOPT, S., PAUR, H., KIESLING, H., HERRMANN, F., VOETZ, M. & KUHLBUSCH, T. J. 2009. Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *Journal of Nanoparticle Research*, 11, 1593-1609.
- ASGHARIAN, B. & PRICE, O. T. 2007. Deposition of ultrafine (nano) particles in the human lung. *Inhal Toxicol*, 19, 1045-54.
- AZONANO. 2013. *EV Group and ICON Develop Roll-To-Roll Thermal Nanoimprint Lithography Tool* [Online]. Available: <http://www.azonano.com/news.aspx?newsID=28474>.
- BELLO, D., HART, A. J., AHN, K., HALLOCK, M., YAMAMOTO, N., GARCIA, E. J., ELLENBECKER, M. J. & WARDLE, B. L. 2008. Particle exposure levels during CVD growth and subsequent handling of vertically-aligned carbon nanotube films. *Carbon*, 46, 974-977.
- BISWAS, A., BAYER, I. S., BIRIS, A. S., WANG, T., DERVISHI, E. & FAUPEL, F. 2012. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: techniques, applications & future prospects. *Adv Colloid Interface Sci*, 170, 2-27.
- BROUWER, D. H., GIJSBERS, J. H. & LURVINK, M. W. 2004. Personal exposure to ultrafine particles in the workplace: exploring sampling techniques and strategies. *Ann Occup Hyg*, 48, 439-53.
- BUZEA, C., PACHECO, II & ROBBIE, K. 2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, 2, MR17-71.
- BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA, G., GOLIMOWSKI, J. & URBAN, P. L. 2009. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Manag*, 29, 2587-95.
- CASTILLO, A. M. P. D. 2013. Nanomaterials and workplace health & safety. What are the issues for workers? In: INSTITUTE, E. T. U. (ed.). Brussels: European Trade Union Institute.
- CÁTIA S. C. SANTOS, B. G., MARILYS BLANCHY, OLIVIA MENES, DENISE GARCÍA, MIREN BLANCO, NOEMÍ ARCONADA, VICTOR NETO 2014. Industrial applications of nanoparticles – a prospective overview. *5th International conference on Advanced Nano Materials, At University of Aveiro*
- CENA, L. G., KEANE, M. J., CHISHOLM, W. P., STONE, S., HARPER, M. & CHEN, B. T. 2014. A novel method for assessing respiratory deposition of welding fume nanoparticles. *J Occup Environ Hyg*, 11, 771-80.
- CHARITIDIS, C. A., GEORGIU, P., KOKLIOTI, M. A., TROMPETA, A.-F. & MARKAKIS, V. 2014. Manufacturing nanomaterials: from research to industry. *Manufacturing Review*, 1, 11.
- DYRBA, B., EXPLOSIONSSCHUTZ Handlungsbedarf bei Nanostäuben.
- ECHA 2011. Καθοδήγηση σχετικά με τη σύνταξη των δελτίων δεδομένων ασφαλείας.
- ECHA 2015. Καθοδήγηση σχετικά με τη σύνταξη των δελτίων δεδομένων ασφαλείας. Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων.
- EE 2008. EE L 133.
- FISSAN, H., NEUMANN, S., TRAMPE, A., PUI, D. Y. H. & SHIN, W. G. 2007. Rationale and principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. In: MAYNARD, A. & PUI, D. H. (eds.) *Nanotechnology and Occupational Health*. Springer Netherlands.

- FUJITANI, Y., KOBAYASHI, T., ARASHIDANI, K., KUNUGITA, N. & SUEMURA, K. 2008. Measurement of the physical properties of aerosols in a fullerene factory for inhalation exposure assessment. *J Occup Environ Hyg*, 5, 380-9.
- GAO, P.-X. 2014. Microwaves in Nanoparticle Synthesis. Fundamentals and Applications. Edited by Satoshi Horikoshi and Nick Serpone. *Angewandte Chemie International Edition*, 53, 7986-7986.
- GOLANSKI, L., GUILLOT, A., TARDIF, F 2008. Are Conventional Protective Devices such as Fibrous Filter Media, Respirator Cartridges, Protective Clothing and Gloves also Efficient for Nanoaerosols? *Nanosafe2*.
- GREEN, M. & HOWMAN, E. 2005. Semiconductor quantum dots and free radical induced DNA nicking. *Chem Commun (Camb)*, 121-3.
- HAN, J. H., LEE, E. J., LEE, J. H., SO, K. P., LEE, Y. H., BAE, G. N., LEE, S. B., JI, J. H., CHO, M. H. & YU, I. J. 2008. Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility. *Inhal Toxicol*, 20, 741-9.
- HARFORD, A., EDWARDS, J., PRIESTLY, B. & WRIGHT, P. 2007. Current OHS best practices for the Australian nanotechnology industry: A position paper by the NanoSafe Australia Network. *Journal of Occupational Health and Safety - Australia and New Zealand*, 23, 315-331.
- HEILIGTAG, F. J. & NIEDERBERGER, M. 2013. The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16, 262-271.
- HELLAND, A., SCHERINGER, M., SIEGRIST, M., KASTENHOLZ, H. G., WIEK, A. & SCHOLZ, R. W. 2008. Risk Assessment of Engineered Nanomaterials: A Survey of Industrial Approaches. *Environmental Science & Technology*, 42, 640-646.
- HESSISCHES MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, V. U. L. 2009. Sichere Verwendung von Nanomaterialien in der Lack- und Farbenbranche - Ein Betriebsleitfaden'. Available: www.hessen-nanotech.de.
- HOUGAARD, K. S., CAMPAGNOLO, L., CHAVATTE-PALMER, P., TARRADE, A., ROUSSEAU-RALLIARD, D., VALENTINO, S., PARK, M. V., DE JONG, W. H., WOLTERINK, G., PIERSMA, A. H., ROSS, B. L., HUTCHISON, G. R., HANSEN, J. S., VOGEL, U., JACKSON, P., SLAMA, R., PIETROIUSTI, A. & CASSEE, F. R. 2015. A perspective on the developmental toxicity of inhaled nanoparticles. *Reprod Toxicol*, 56, 118-40.
- HRISTOZOV, D. & MALSCH, I. 2009. Hazards and Risks of Engineered Nanoparticles for the Environment and Human Health. *Sustainability*, 1, 1161-1194.
- JAMES A. SCHWARZ, C. I. C., KAROL PUTYERA 2004. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology.
- JANKOVIC, J. T., ZONTEK, T. L., OGLE, B. R. & HOLLENBECK, S. M. 2010. Characterizing aerosolized particulate as part of a nanoproduct exposure assessment. *Int J Occup Environ Health*, 16, 451-7.
- KANDLIKAR, M., RAMACHANDRAN, G., MAYNARD, A., MURDOCK, B. & TOSCANO, W. A. 2006. Health risk assessment for nanoparticles: A case for using expert judgment. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 137-156.
- KUHLBUSCH, T. A., ASBACH, C., FISSAN, H., GOHLER, D. & STINTZ, M. 2011. Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: a review. *Part Fibre Toxicol*, 8, 22.
- LEE, S.-B., LEE, J.-H. & BAE, G.-N. 2010. Size response of an SMPS-APS system to commercial multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 501-512.
- LIDEN, G. 2011. The European commission tries to define nanomaterials. *Ann Occup Hyg*, 55, 1-5.

- LINSINGER T., R. G., GILLILAND D., CALZOLAI L., ROSSI F., GIBSON N., KLEIN C 2012. Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term "nanomaterial". Luxembourg: Joint Research Centre of the European Commission.
- LUNGU, M., NECULAE, A., BUNOIU, M. & BIRIS, C. 2014. *Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment*, Springer International Publishing.
- LUYTS, K., NAPIERSKA, D., NEMERY, B. & HOET, P. H. M. 2013. How physico-chemical characteristics of nanoparticles cause their toxicity: complex and unresolved interrelations. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 15, 23-38.
- MARK, D. (ed.) 2007. *Occupational exposure to nanoparticles and nanotubes*, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- MARRA, J. 2011. Using the Aerasense NanoTracer for simultaneously obtaining several ultrafine particle exposure metrics. *Journal of Physics: Conference Series*, 304, 012010.
- MARRA, J., VOETZ, M. & KIESLING, H.-J. 2010. Monitor for detecting and assessing exposure to airborne nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 21-37.
- MARTIN, M. K. 2008. First results for safe procedures for handling nanoparticles *Nanosafe2*.
- MAYNARD, A. D. & AITKEN, R. J. 2007. Assessing exposure to airborne nanomaterials: Current abilities and future requirements. *Nanotoxicology*, 1, 26-41.
- MAYNARD, A. D., AITKEN, R. J., BUTZ, T., COLVIN, V., DONALDSON, K., OBERDORSTER, G., PHILBERT, M. A., RYAN, J., SEATON, A., STONE, V., TINKLE, S. S., TRAN, L., WALKER, N. J. & WARHEIT, D. B. 2006. Safe handling of nanotechnology. *Nature*, 444, 267-9.
- METHNER, M., HODSON, L., DAMES, A. & GERACI, C. 2010. Nanoparticle Emission Assessment Technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials--Part B: Results from 12 field studies. *J Occup Environ Hyg*, 7, 163-76.
- MORITZ M., M. G. 2012. Application of nanomaterials in medical sciences. *Chemic*, 66, 219-226.
- MURTY, B. S., SHANKAR, P., RAJ, B., RATH, B. B. & MURDAY, J. 2013. *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, Springer Berlin Heidelberg.
- NJUGUNA, J., ANSARI, F., SACHSE, S., ZHU, H. & RODRIGUEZ, V. M. 2014. Nanomaterials, nanofillers, and nanocomposites: types and properties. 3-27.
- NUNES, I. L. 2012. The nexus between OSH and subcontracting. *Work: A Journal of Prevention, Assessment and Rehabilitation*, 2012, 3062-3068.
- OBERDÖRSTER, E. 2004. Manufactured Nanomaterials (Fullerenes, C60) Induce Oxidative Stress in the Brain of Juvenile Largemouth Bass. *Environmental Health Perspectives*, 112, 1058-1062.
- OBERDORSTER, G., MAYNARD, A., DONALDSON, K., CASTRANOVA, V., FITZPATRICK, J., AUSMAN, K., CARTER, J., KARN, B., KREYLING, W., LAI, D., OLIN, S., MONTEIRO-RIVIERE, N., WARHEIT, D., YANG, H. & GROUP, I. R. F. R. S. I. N. T. S. W. 2005. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Part Fibre Toxicol*, 2, 8.
- OECD 2009. Emission Assessment for the Identification of Sources and Release of Airborne Manufactured Nanomaterials in the Workplace: Compilation of Existing Guidance. *Safety of Manufactured Nanomaterials*.

- PETÄJÄ, T., MORDAS, G., MANNINEN, H., AALTO, P. P., HÄMERI, K. & KULMALA, M. 2006. Detection Efficiency of a Water-Based TSI Condensation Particle Counter 3785. *Aerosol Science and Technology*, 40, 1090-1097.
- PETERS, T. M., ELZEY, S., JOHNSON, R., PARK, H., GRASSIAN, V. H., MAHER, T. & O'SHAUGHNESSY, P. 2009. Airborne monitoring to distinguish engineered nanomaterials from incidental particles for environmental health and safety. *J Occup Environ Hyg*, 6, 73-81.
- R.E. HESTER, R. M. H. 2009. *Nanotechnology: Consequences for Human Health and the Environment*, Cambridge, UK, Royal Society of Chemistry.
- RIM, K. T., SONG, S. W. & KIM, H. Y. 2013. Oxidative DNA damage from nanoparticle exposure and its application to workers' health: a literature review. *Saf Health Work*, 4, 177-86.
- SCHUBERT, H. U. 2004. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- SEATON, A. 2006. Nanotechnology and the occupational physician. *Occupational Medicine*, 56, 294-294.
- SHIN, W. G., PUI, D. Y. H., FISSAN, H., NEUMANN, S. & TRAMPE, A. 2006. Calibration and numerical simulation of Nanoparticle Surface Area Monitor (TSI Model 3550 NSAM). *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 61-69.
- SIMON KALUZA, J. K. B., BRUNO ORTHEN, BERTRAND HONNERT, ELZBIETA JANKOWSKA, PIOTR PIETROWSKI, 2014. Workplace exposure to nanoparticles. Spain: European Agency for Safety and Health at Work.
- SIMON KALUZA, J. K. B., BRUNO ORTHEN, BERTRAND HONNERT, ELZBIETA JANKOWSKA, PIOTR PIETROWSKI, MARIA GRACIA ROSELL, CELIA TANARRO, JOSÉ TEJEDOR, AGURTZANE ZUGASTI 2009. Literature Review -Workplace Exposure to Nanoparticles. Spain: European Agency for Safety and Health at Work.
- SONG, Y., LI, X., WANG, L., ROJANASAKUL, Y., CASTRANOVA, V., LI, H. & MA, J. 2011. Nanomaterials in humans: identification, characteristics, and potential damage. *Toxicol Pathol*, 39, 841-9.
- STEIN, M., KIESLER, D. & KRUIS, F. E. 2013. Adjustment and Online Determination of Primary Particle Size in Transferred Arc Synthesis of Copper Nanoparticles. *Aerosol Science and Technology*, 47, 1276-1284.
- WANG, F., GAO, F., LAN, M., YUAN, H., HUANG, Y. & LIU, J. 2009. Oxidative stress contributes to silica nanoparticle-induced cytotoxicity in human embryonic kidney cells. *Toxicol In Vitro*, 23, 808-15.
- WANG, J., ZHOU, G., CHEN, C., YU, H., WANG, T., MA, Y., JIA, G., GAO, Y., LI, B., SUN, J., LI, Y., JIAO, F., ZHAO, Y. & CHAI, Z. 2007. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. *Toxicol Lett*, 168, 176-85.
- WANG, Y. F., TSAI, P. J., CHEN, C. W., CHEN, D. R. & HSU, D. J. 2010. Using a modified electrical aerosol detector to predict nanoparticle exposures to different regions of the respiratory tract for workers in a carbon black manufacturing industry. *Environ Sci Technol*, 44, 6767-74.
- WARHEIT, D. B., SAYES, C. M., REED, K. L. & SWAIN, K. A. 2008. Health effects related to nanoparticle exposures: environmental, health and safety considerations for assessing hazards and risks. *Pharmacol Ther*, 120, 35-42.

- YEGANEH, B., KULL, C. M., HULL, M. S. & MARR, L. C. 2008. Characterization of Airborne Particles During Production of Carbonaceous Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 42, 4600-4606.
- ZHA, J. & ROGGENDORF, H. 1991. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound—ISBN 0-12-134970-5. *Advanced Materials*, 3, 522-522.
- ΚΟΙΝΟΤΗΤΩΝ, Ε. Τ. Ε. 2012. Η νομοθεσία που ισχύει για τα νανο-ύλικά – νανο-προϊόντα.
- ΚΟΝΟΦΪΑΟΣ, Ν. 2011. Νανοτεχνολογία και Βιοηλεκτρονική. Σάμος.
- ΣΕΒ 2013. Νανοτεχνολογία: Τάσεις και Αναδυόμενες αγορές.
- ΧΑΧΑΜΪΔΟΥ, Μ. 2012. Εμπορική αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας με επιχειρηματικές δράσεις: Η ελληνική βιομηχανία νανοτεχνολογίας. *ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ* [Online].