

Lidia Zapór  
Maciej Stępnik  
Jolanta Skowroń  
Katarzyna  
Miranowicz-Dzierżawska  
Lilianna Marciniak

# NANOMATERIAŁY W ŚRODKACH SMAROWYCH

SZKODLIWOŚĆ  
PROFILAKTYKA ZAGROŻEŃ

CIOP  PIB

Lidia Zapór, Maciej Stępnik, Jolanta Skowroń,  
Katarzyna Miranowicz-Dzierżawska, Lilianna Marciniak

# NANOMATERIAŁY W ŚRODKACH SMAROWYCH

SZKODLIWOŚĆ  
PROFILAKTYKA ZAGROŻEŃ

**CIOP**  **PIB**

Warszawa 2019

Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, a wydano w ramach realizacji zadań służb państwowych sfinansowanych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.  
Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

#### Autorzy

Lidia Zapór, Jolanta Skowroń, Katarzyna Miranowicz-Dzierżawska, Lilianna Marciniak –  
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
Maciej Stępnik – Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera

#### Zdjęcie na okładce

ToeyFatboy, Inna Bigun/Bigstock

#### Projekt okładki

Anna Antoniszewska

#### Opracowanie redakcyjne

Agnieszka Szczechura

#### Opracowanie graficzne

Anna Borkowska

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
Warszawa 2019

ISBN 978-83-7373-298-8

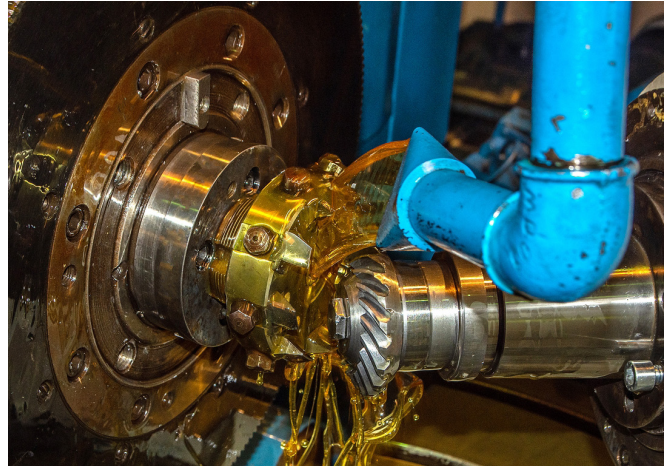
**CIOP**  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa  
tel. (48-22) 623 36 98, fax (48-22) 623 36 93, [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl)

Wstęp .....	5
Czym są nanomateriały? .....	6
Potencjalne zagrożenia dla zdrowia związane z narażeniem na nanomateriały .....	8
Nanomateriały w produktach smarowych .....	14
Narażenie w miejscu pracy, działania profilaktyczne .....	19
Jak kontrolować narażenie na nanomateriały? .....	20
Jak ocenić ryzyko zawodowe związane z nanomateriałami? .....	24
W jaki sposób ograniczać ryzyko związane z nanomateriałami? .....	27
Podsumowanie .....	33
Piśmiennictwo .....	34



Nanotechnologie należą do najszybciej rozwijających się technik mających zastosowanie praktycznie we wszystkich gałęziach gospodarki. Jedną z dziedzin wiedzy, w której nanotechnologie mogą mieć w przyszłości istotne dla gospodarki i środowiska znaczenie, jest tribologia. Tribologia (gr. *tribos* – tarcie, *logos* – wiedza) obejmuje badania nad tarciem, zużyciem i smarowaniem zespołów ruchomych maszyn i urządzeń. Procesy tarcia powodują duże straty ekonomiczne wywołane zużyciem materiałów i energii, dlatego od lat poszukuje się rozwiązań w dziedzinie inżynierii powierzchni



Fotangel/Bigstockphoto

i środków smarnych ograniczających te procesy. Prognozy rynku środków smarnych zakładają, że do 2020 r. ok. 10–35% smarów będzie zawierało w swoim składzie nanokomponenty (Mang i Dresel, 2007).

Produkcja i stosowanie nanomateriałów (NM), często o niewystarczająco określonej toksyczności, może stwarzać dla pracowników nowe zagrożenia, których rozmiar jest obecnie trudny do określenia. Z uwagi na brak obowiązujących prawnie normatywów higienicznych, a także niewystarczających danych dotyczących bezpieczeństwa w kartach charakterystyki produktów przedsiębiorstwa mogą mieć duże trudności z przeprowadzaniem właściwej analizy ryzyka zawodowego oraz zorganizowaniem bezpiecznych warunków pracy.

Celem niniejszego opracowania jest zwiększenie świadomości zagrożeń związanych ze stosowaniem NM oraz wsparcie osób odpowiedzialnych za bezpieczeństwo pracy w działaniach zmierzających do kształtowania bezpiecznych warunków pracy.

# Czym są nanomateriały?

## DEFINICJA NANOMATERIAŁU WG KOMISJI EUROPEJSKIEJ Z DNIA 18.10.2011 r.

„Nanomateriał – naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 nm – 100 nm”.

W uzasadnionych przypadkach, gdy dotyczy to ochrony środowiska, ochrony zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, wymagane 50% i więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wymiarowym może być zmienione i może przyjmować wartości z zakresu 1-50%.

Nanomateriałem zgodnym z definicją jest też materiał, którego powierzchnia właściwa przypadająca na objętość jest większa niż 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> (jednak materiał, który spełnia kryterium liczbowego rozkładu wielkości cząstek jw., należy uznać za nanomateriał, nawet jeśli jego powierzchnia właściwa jest mniejsza niż 60 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>).

„Cząstka” oznacza drobinę materii o określonych granicach fizycznych; „aglomerat” oznacza zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w których ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników; „agregat” oznacza cząstkę zawierającą silnie powiązane lub stopione cząstki.

Nanomateriały to grupa materiałów (struktur) o rozmiarach w skali nano, czyli 1–100 nm (1 nm = 10<sup>-9</sup> m). Terminologia związana z zagadnieniami dotyczącymi NM została opracowana m.in. przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (International Organization for Standardization, ISO). Specyfikacje techniczne ISO zdefiniowały takie pojęcia jak: nanoobiekt, nanocząstka, NM. *Nanoobiekt* to oddzielne części materiału o jednym, dwóch lub trzech wymiarach zewnętrznych w nanoskali, czyli mające co najmniej jeden wymiar rzędu 100 nm lub mniejszy i wykazujące specyficzne właściwości, odmienne niż ten sam materiał w skali mikro; nanoobiekty o trzech zewnętrznych wymiarach w nanoskali są określane jako nanocząstki; nanoobiekty o dwóch podobnych zewnętrznych wymiarach w nanoskali – jako *nanowłókna*; natomiast nanoobiekty z jednym zewnętrznym wymiarem w skali nano i znacznie większymi dwoma pozostałymi – jako *nanopłytki*. *Nanomateriały* są definiowane jako „mające strukturę wewnętrzną lub powierzchniową w nanoskali”, np. charakteryzujące się porami o wymiarach nano) (ISO/TS 27687: 2008; ISO/TR11360:2010). Mając na uwadze, że nanoobiekty wykazują w naturze tendencję do zlepiania się i tworzenia cząstek większych w postaci agregatów oraz aglomeratów, specyfikacje techniczne ISO wskazują, że nanoobiekty powinny być rozpatrywane łącznie jako nanoobiekty i ich agregaty i aglomeraty (NOAA; ISO/TR 19601:2017).

Komisja Europejska sformułowała bardzo szeroką definicję NM (ramka). Zgodnie z nią NM można podzielić na projektowane i celowo wytwarzane w procesach technologicznych (ang. *engineered / manufactured nanomaterials*) oraz na powstające przypadkowo w wyniku procesów produkcyjnych, głównie związanych z powstawaniem pyłów i aerozoli, takich jak obróbka termiczna i mechaniczna (ang. *process-generated nanoparticles*; Commission..., 2011).

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/1881 z dnia 3 grudnia 2018 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (REACH) wprowadziło termin „nanopostać”, który należy definiować zgodnie z zaleceniem Komisji z dnia 18 października 2011 r. w sprawie definicji NM (REACH, 2018).

W opracowaniu przyjęto stosowanie pojęcia „nanomateriału”, w rozumieniu definicji wg Komisji EU z 2011 r.



# Potencjalne zagrożenia dla zdrowia związane z narażeniem na nanomateriały

## CO ODRÓŻNIA NANOCZĄSTKI OD CZĄSTEK WIĘKSZYCH?

Wielkość na poziomie molekularnym.

Duża powierzchnia właściwa (wysoki stosunek powierzchni do objętości).

Wysoka reaktywność chemiczna (wzrost aktywności katalitycznej).

Wysokie przewodnictwo elektromagnetyczne.

Sposób pochłaniania i zatamowania światła (właściwości fotokatalityczne).

Wytrzymałość mechaniczna.

Właściwości antybakteryjne.

Nanomateriały mogą działać szkodliwie na organizm w bardzo szerokim zakresie, w zależności od ich natury chemicznej i właściwości fizycznych, takich jak: wielkość i kształt cząstek, pole powierzchni, stan agregacji i aglomeracji, rozpuszczalność, ładunek powierzchniowy, wszelkie modyfikacje powierzchni, struktura krystaliczna itp. (Drew i Hagen, 2015).

Właściwości substancji o wielkości cząstek w skali nano (1–100 nm) różnią się od właściwości ich większych odpowiedników pod wieloma względami. Nanocząstki charakteryzują się względnie niską masą, mają rozbudowaną powierzchnię właściwą<sup>1</sup>, zmienioną reaktywność chemiczną, większą zdolność utleniania, inny ładunek powierzchniowy i inaczej rozpuszczają się w cieczach. Wiele z tych właściwości może wpływać na zachowanie się nanocząstek w organizmach żywych.

Wielkość w skali nano odpowiada wielkości podstawowych struktur komórkowych, co powoduje, że NM mogą przenikać przez błony komórkowe, oddziaływać na poszczególne organelle komórkowe i zaburzać ich funkcjonowanie. Liczne doniesienia wskazują, że NM mogą pokonywać naturalne bariery w organizmie,

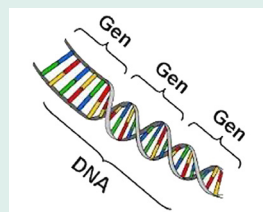
<sup>1</sup> *powierzchnia właściwa* – wielkość powierzchni zewnętrznej substancji stałej przypadającej na masę tej substancji (m<sup>2</sup>/g)

takie jak: krew–mózg, krew–łożysko, płuca, skóra i jelita (Muhlfeld i wsp., 2008; Yang i wsp., 2010). Szczególnie groźne może być oddziaływanie z materiałem genetycznym komórki (DNA), gdyż może skutkować działaniem genotoksycznym, prowadzącym do rozwoju procesów nowotworowych. Fakt że NM są dystrybuowane do węzłów chłonnych, sugeruje możliwość modulowania odpowiedzi immunologicznej na antygeny bakteryjne, wirusowe lub inne obce białka. Wielkość cząstek jest też parametrem decydującym o ich wchłanianiu, dystrybucji i akumulacji w drogach oddechowych, co ma zasadnicze znaczenie w ocenie zagrożeń.

Duża powierzchnia właściwa i związane z nią efekty kwantowe powodują dużą reaktywność chemiczną NM. Szczególne znaczenie ma wzrost właściwości katalitycznych wpływających na wiele procesów biochemicznych zachodzących wewnątrz komórki. W wielu badaniach wykazano, że nanocząstki mogą zaburzać procesy oksydacyjno-redukcyjne w komórkach, powodując powstawanie nadmiernej liczby wolnych rodników, co może prowadzić do rozwoju wielu chorób (alergicznym, immunologicznym, nowotworowym). Taki mechanizm działania jest najczęściej opisywany jako odpowiedzialny za działanie toksyczne NM (Drew i Hagen, 2015; ECETOC, 2014).

Bardzo ważnym parametrem wpływającym na toksyczność NM jest ich kształt. Szczególne zagrożenie powodują NM o kształcie włókien spełniających kryteria WHO dla włókien respirabilnych (czyli włókien o długości powyżej 5  $\mu\text{m}$ , o maksymalnej średnicy poniżej 3  $\mu\text{m}$  i o stosunku długości cząstki do jej średnicy większym niż 3) oraz inne NM o tzw. wysokim współczynniku proporcji (HARNs – *High Aspect Ratio Nanomaterials*). Należą tu przede wszystkim nanorurki węglowe (CNT – *Carbon Nanotubes*), ale

## JAK DUŻY JEST 1 NANOMETR?



rys. Autor

średnica ludzkiego DNA ~ 2,5 nm



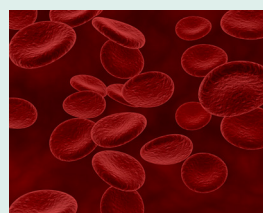
digitalista / Bigstockphoto

wirusy 20-300 nm



digitalista / Bigstockphoto

bakterie ~ 1000 nm



kjpaigeter / Freepik

krwinki czerwone ~ 7000 nm

## PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI NANOMATERIAŁÓW WPŁYWAJĄCE NA TOKSYCZNOŚĆ:

- wielkość cząstek
- kształt
- rozpuszczalność w wodzie
- pole powierzchni i ładunek powierzchniowy
- stopień agregacji i aglomeracji.

także wiele nanometrycznych struktur metali (np. nanodruły tlenku niklu, nanowłókna ditlenku tytanu) oraz wiele NM o budowie płytkowej (np. nanopłytki grafenu). Nanomateriały włókniste z jednej strony mogą uszkadzać makrofagi (komórki odpowiedzialne za usuwanie cząstek z płuc w wyniku m.in. fagocytozy), powodując zaburzenia procesu fagocytozy i wpływając na proces usuwania cząstek (klirens), a z drugiej strony wykazują dużą zdolność powodowania zwłóknień tkanki (fibrogenezy) sprzyjających rozwojowi zmian nowotworowych (np. międzybłoniaka opłucnej, *mesothelioma*), podobnie jak ma to miej-

sce w przypadku działania np. włókien azbestu. Upośledzenie funkcji makrofagów, poza spowolnieniem procesu eliminacji cząstek z płuc, może prowadzić do uwalniania mediatorów reakcji zapalnych oraz aktywacji układu immunologicznego i reakcji alergicznych, a nawet astmy (Braakhuis i wsp., 2014; Drew i Hagen, 2015; ECETOC, 2014).

Toksyczność NM sferycznych (ziarnistych) w dużej mierze zależy od ich składu chemicznego, rozpuszczalności w wodzie (biotrwałości) i powierzchni właściwej (jak opisano powyżej).

Rozpuszczalność w wodzie determinuje biotrwałość NM, czyli ich zdolność do pozostawania w organizmie przez dłuższy czas (Braakhuis i wsp., 2014; Gebel i wsp., 2014; Sellers i wsp., 2015). Badania na zwierzętach wykazały, że NM słabo rozpuszczalne (rozpuszczalność < 100 mg/L) i ziarniste (Granular Biopersistent Particles, GBP) o dużej powierzchni właściwej powodują, że makrofagi nie nadążają z usuwaniem cząstek. Konsekwencją jest upośledzenie procesu oczyszczania się płuc prowadzące do „przeciążenia” płuc nanocząstkami i powstawania stanów zapalnych prowadzących do rozwoju procesów nowotworowych (Braakhuis i wsp., 2016; Drew i Hagen, 2015; ECETOC, 2014). Znamienne jest, że taki mechanizm działania wykazywały cząstki, które w postaci większej (mikro) charakteryzowały się względnie niską toksycznością. Przykładem jest działanie nanocząstek ditlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), w przypadku którego uznano, że istnieje wystarczająca liczba dowodów, by skategoryzować nano- $\text{TiO}_2$  jako substancję o przypuszczalnie rakotwórczym działaniu u człowieka (grupa 2B wg IARC; IARC, 2010; NIOSH, 2011).

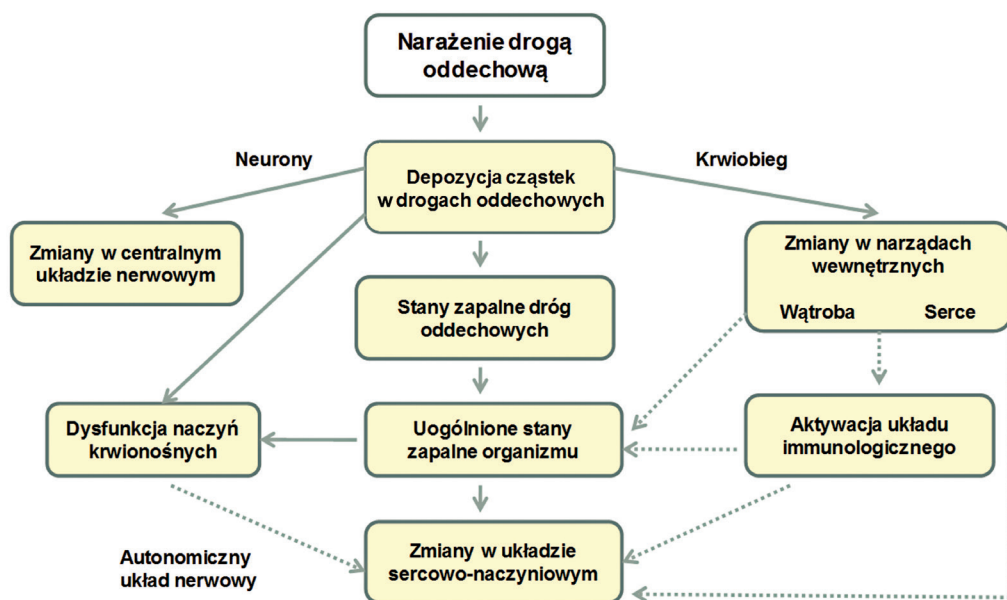
Toksyczność NM dobrze rozpuszczalnych w wodzie (rozpuszczalność > 100 mg/l), tak jak w przypadku substancji konwencjonalnych, zależy przede wszystkim od składu chemicznego. Mogą one jednak działać bardziej toksycznie od substancji macierzystych, gdyż ze względu na rozbudowaną powierzchnię właściwą mogą uwalniać większą liczbę jonów powodujących powstawanie reakcji wolnorodnikowych (Gebel i wsp., 2014; Sellers i wsp., 2015).

Na toksyczne właściwości NM może mieć wpływ także ich ładunek powierzchniowy. Wpływa on na zdolność do tworzenia agregatów i aglomeratów (co ma duże znaczenie w procesie wnikania do komórek) oraz na zdolność do interakcji z białkami w organizmie. Nanomateriały z ujemnym ładunkiem powierzchniowym łatwiej oddziałują z błonami komórkowymi i materiałem genetycznym niż te o ładunku dodatnim lub obojętnym, wywołując tym samym wyższą toksyczność (Drew i Hagen, 2015; ECETOC, 2014).

Niepożądane skutki zdrowotne związane z narażeniem na NM mogą być zlokalizowane w miejscach ich wnikania do organizmu, czyli przede wszystkim w obrębie układu oddechowego, ale także skóry i błon śluzowych oczu. Zmiany te mają najczęściej charakter reakcji drażniących i zapalnych. Stany zapalne w tkance płucnej obserwowano po narażeniu zwierząt doświadczalnych, zarówno na NM włókniste, jak i NM o wysokim współczynniku proporcji (HARNs), a także biotrwałe (GBP; Drew i Hagen, 2015).

Wyniki badań *in vivo* potwierdzają, że nanocząstki mogą przenikać z dróg oddechowych do układu krążenia. Obecność nanocząstek w krwiobiegu stwierdzano po narażeniu inhalacyjnym zwierząt doświadczalnych na nanocząstki, m.in. polistyrenu, wielu metali (srebra, złota), fulerenów C60, ditlenku ceru, ditlenku tytanu i sadzy technicznej. Z krwiobiegiem mogą być rozprowadzane po organizmie. Obserwowano translokację NM do mózgu, wątroby, nerek, śledziony i płuc. Zdolność NM do translokacji, czyli przemieszczania się w organizmie i krwi, i limfą może skutkować powstawaniem zmian układowych i narządowych. Wiele NM może ulegać bioakumulacji. Badania eksperymentalne, prowadzone na zwierzętach narażanych drogą inhalacyjną na nanocząstki metali lub tlenków metali (np. manganu, molibdenu, srebra, żelaza, cynku, miedzi, złota, glinu i tytanu) wykazały, że mogą one gromadzić się nie tylko w drogach oddechowych, ale także w mózgu, wątrobie, śledzionie, nerkach, gruczołach limfatycznych i komórkach układu rozrodczego (WHO, 2017; Drew i Hagen, 2015; Zapór, 2012).

Jedną z teorii wyjaśniających mechanizm toksycznego działania NM za podstawę przyjmuje podobieństwo NM do biologicznego działania frakcji ultradrobnych (*ultrafine*) pyłów środowiskowych (o średnicy równoważnej z rozmiarami nanocząstek 1–100 nm). Dane epidemiologiczne (na przykładzie spalin emitowanych z silników Diesla czy smogu) wskazują, że frakcja ta jest odpowiedzialna za powstawanie stanów zapalnych, prowadzących do zaburzeń w funkcjonowaniu układu oddechowego i układu krążenia człowieka (ECETOC, 2014; EHS-DOC). Zmiany w układzie krążenia mogą być następstwem interakcji nanocząstek z krwinkami (czerwonymi i białymi), płytkami krwi lub komórkami wyściełającymi ściany naczyń krwionośnych (endotelium). Zmiany takie wykazywano głównie w przypadku nanocząstek metali, nanorurek węglowych, fulerenów.



Rycina 1. Szkodliwe działanie nanocząstek po narażeniu inhalacyjnym (opracowano na podstawie: EHS-DOC)

Szkodliwe skutki, których rozmiar w przyszłości trudno przewidzieć, związane są z możliwością oddziaływania NM na układ nerwowy (w tym mózg) oraz z ich wpływem na rozrodczość i układ endokryny człowieka (ryc. 1).

Dane dotyczące narażenia dermalnego na NM są kontrowersyjne. Ta droga narażenia jest postrzegana jako mniej prawdopodobna w środowisku pracy ze względu na skuteczną funkcję bariery zdrowej skóry. Skórę jest też łatwiej zabezpieczyć w warunkach narażenia zawodowego.

W przypadku oceny narażenia przez skórę istotne znaczenie mają właściwości chemiczne NM. Szczególne ryzyko związane jest z NM metalicznymi lub bazującymi na węglu z metalicznymi pozostałościami, ponieważ w wilgotnym środowisku skóry lub gdy NM w postaci zawiesiny czy emulsji ma kontakt ze skórą, może dojść do uwalniania jonów metalu. Wykazano, że nanocząstki metaliczne wchłaniane są głównie drogą mieszków włosowych, co więcej mogą one stanowić długotrwałe rezerwuary dla nanocząstek metali. Długotrwałe uwalnianie jonów może zwiększać ryzyko alergicznego kontaktowego zapalenia skóry w przypadku NM zawierających metale uczulające, takie jak: nikiel (Ni), pallad (Pd) i kobalt (Co) (Larese i wsp., 2015). Pomimo istniejących danych o absorpcji przez skórę nanocząstek metalicznych (FeO, Ag, ZnO, Au, Pt, Rh) ryzyko wystąpienia zagrożeń jest znikome z uwagi na małą ilość substancji wchłanianych.

W ocenie narażenia na NM nie można wykluczyć drogi pokarmowej, gdyż istnieje możliwość przeniesienia do organizmu NM „osiadłych” na powierzchniach drogą „ręka–usta”. Warto też zauważyć, że znaczny procent wdychanych nanocząstek jest usuwany w wyniku oczyszczania się płuc do jamy ustnej, a następnie przez połykanie może wnikać do układu pokarmowego (Geiser i Kreyling, 2010).

Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (International Organization for Standardization, ISO) opracowała specyfikację techniczną ISO/TS 21623:2017, w której opisano systematyczne podejście do oceny potencjalnych zagrożeń zawodowych związanych z nanoobjektami oraz ich aglomeratami i agregatami (NOAA) powstającymi w wyniku produkcji i stosowania NM i/lub nanotechnologii. Dokument ten zawiera wskazówki dotyczące: identyfikacji dróg narażenia, narażonych części ciała i potencjalnych konsekwencji narażenia w odniesieniu do wchłaniania przez skórę, skutków miejscowych i przypadkowego połyknięcia.

### POTENCJALNE SKUTKI NARAŻENIA NA NANOMATERIAŁY:

- działanie foksyczne na narządy docelowe po wielokrotnym narażeniu
- stany zapalne płuc
- zmiany zwłóknieniowe tkanki miększowej płuc
- zmiany w układzie sercowo-naczyniowym
- zmiany neurologiczne, w tym zmiany patologiczne w mózgu
- akumulacja w narządach wewnętrznych
- działanie mutagenne i genotoksyczne
- działanie rakotwórcze.

# Nanomateriały w produktach smarowych

---

---

Produkty smarowe oparte na nanotechnologii stanowią wysoki udział w ogólnych nanoproductach wprowadzanych na rynek (Vidal-Abarca i wsp., 2018). Zastosowanie nanokomponentów w środkach smarowych przede wszystkim wpływa na zmniejszenie energochłonności procesów tribologicznych przez poprawę funkcjonowania urządzeń przemysłowych, poprawę ich właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych, przez co jest bardzo korzystne pod względem ekonomicznym. Szacuje się, że w krajach uprzemysłowionych, dzięki wynalazkom w dziedzinie tribologii oszczędzającym zużycie energii, można zaoszczędzić nawet ok. 0,4% produktu krajowego brutto (Mang i Dresel, 2007; Vidal-Abarca i wsp., 2018). W samym tylko przemyśle motoryzacyjnym dzięki zastosowaniu NM zmniejszających tarcie powierzchni można osiągnąć nawet 30% oszczędności energii (Cassee i wsp., 2010; Koppula i wsp., 2016; Vidal-Abarca Garrido i wsp., 2018). Niektóre źródła podają, że zastosowanie np. siarczku molibdenu zmniejsza tarcie w silniku aż do 60%, a zużycie paliwa 10%–25%, nanorurki węglowe MWCNT mogą zmniejszyć zużycie elementów silnika nawet o 70–75%, dodanie nanokomponentu CuO do oleju smarowego w ilości 0,5% może zmniejszyć tarcie o 24% i obniżyć zużycie elementów silnika o 53% w porównaniu z olejem bez nanododatku.

Zastosowanie nanokomponentów w smarach stosowanych w motoryzacji i lotnictwie jest też bardzo korzystne dla środowiska z uwagi na obniżenie emisji cząstek stałych, co wpływa na mniejsze skażenie powietrza, wody i gleby. Dodanie nanocząstek CeO<sub>2</sub> (5–25 nm) do paliwa (< 5%) zwiększa co prawda jego stężenie w środowisku, ale obniża o ponad 30% emisję ultradrobnych cząstek spalin Diesla (Cassee i wsp., 2010). Cząstki stałe są odpowiedzialne za powstawanie chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowych i alergicznych, więc ograniczenie ich emisji przekłada się na zmniejszenie zachorowalności wśród ludzi.

Domieszki NM (w ilości 0,5–30% masy smaru) stosuje się zarówno do smarów stałych, jak i ciekłych i plastycznych. Smary ciekłe i plastyczne zawierają substancje bazowe, głównie destylaty ropy naftowej, oleje mineralne, które mogą być w różnym stopniu szkodliwe dla zdrowia i środowiska.

Alternatywą dla klasycznych smarów są suche środki smarowe składające się często w 90% ze związków typu  $MX_2$ , gdzie M – to metale, takie jak molibden (Mo), wolfram (W), a X – to siarka lub selen.

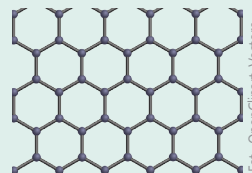
Suche smary są stosowane w postaci proszków i aerozoli, co może prowadzić do znacznej emisji do środowiska (w tym środowiska pracy) cząstek stałych, zawierających NM. Również w przypadku smarów ciekłych i plastycznych podczas tarcia mogą być uwalniane do środowiska nie tylko substancje bazowe, ale i NM.

Najczęściej w badaniach nad poprawą właściwości tribologicznych smarów rozważa się wykorzystanie nanostruktur pochodzenia węglowego, metalicznego, polimerów oraz różnych kombinacji tych składników tworzących układy hybrydowe o wzmożonych właściwościach smarnych (Płaza i wsp., 2005; Krasodomski i wsp., 2003; Zhmud i Pasalskiy, 2013).

Do nanostruktur pochodzenia węglowego należą: fulereny, nanorurki i nanocebulki węglowe, nanodiament, grafen i grafit.

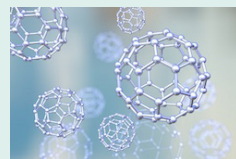
Fulereny składają się z parzystej liczby atomów węgla, tworząc zamkniętą, pustą w środku przestrzenną strukturę. Są stabilne chemicznie i nierozpuszczalne w wodzie. Zdyspergowane w oleju mineralnym poprawiają jego charakterystykę tribologiczną – zmniejszają współczynnik tarcia w stosunku do czystego oleju. Badania wykazały, że im większa zawartość fulerenów w oleju, tym mniejszy jest współczynnik tarcia (Krasodomski i wsp., 2003). Fulereny mają

## NANOMATERIAŁY W SMARACH

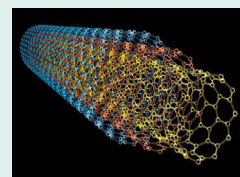
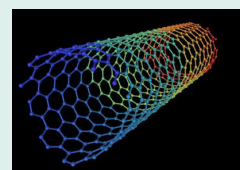


Fot. OpenClipart-Vectors from Pixabay

Grafen

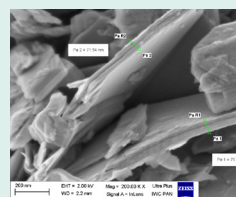


Fulereny C60



Fot. Michael Stock from Wikipedia

Nanorurki węglowe  
jedno- i wielościenne



Fot. Autorzy

Siarczek molibdenu



zdolność wiązania w swojej strukturze metali przejściowych (np. żelaza, molibdenu, wolframu), co również wpływa korzystnie na ich właściwości smarne. Do nanostruktur o podobnej do fulerenów kulistej formie należą nanocebulki węglowe (CNO – *nano-onions*), zbudowane z heksagonalnych monowarstw grafitowych i charakteryzujących się właściwościami podobnymi do kulek łożyskowych. Najbardziej znanym fulerem jest C<sub>60</sub> (*buckyball*). Badania toksykologiczne *in vivo* nie wykazały działania genotoksycznego, mutagennego ani rakotwórczego czystego fulerenu C<sub>60</sub>, natomiast wykazały jego szkodliwy wpływ na płód u myszy po podaniu dootrzewnowym lub dożylnym, co – jak wspomniano – świadczy o migracji cząstek w organizmie i pokonywaniu bariery ochronnej dla płodu, którą tworzy łożysko. W dokumentacji rejestracyjnej zgodnie z rozporządzeniem REACH fuleren został zaklasyfikowany przez rejestrujących jako substancja działająca drażniąco na oczy, a także mogąca powodować podrażnienie dróg oddechowych w następstwie jednorazowego narażenia.

Grafen jest odmianą alotropową węgla o budowie płytkowej. Atomy węgla tworzą siatkę przypominającą plaster miodu, którego grubość jest rzędu jednego atomu. Smary grafenowe obniżają współczynnik tarcia nawet o 2/3 i zapewniają ochronę elementów maszyn przed szkodliwym działaniem związków chemicznych, nawet gdy grafen stanowi zaledwie 1% masy substancji smarującej. Często jest stosowany w płynnych smarach. W badaniach na zwierzętach grafen i NM z rodziny grafenu (np. tlenek grafenu) wykazywały działanie zapalne i zwłóknieniowe w tkance płuc spowodowane długotrwałym zaleganiem cząstek w płucach. Wykazano również akumulację w wątrobie, śledzionie, nerkach i mózgu. Ponadto grafen wykazywał działanie genotoksyczne. Dodatkowo wszelkie modyfikacje powierzchni grafenu (zwłaszcza związkami metali) mogą zwiększać jego toksyczność (Guo i Mei, 2014; Ou i wsp., 2016).

Nanorurki węglowe to jedno- lub wielowarstwowe struktury grafenowe o przekroju kołowym i o dużym stosunku długości do średnicy. Są bardzo zróżnicowane pod względem rozmiarów, kształtów i struktury. Mogą mieć kształt włóknisty lub tubularny o średnicy kilku nanometrów i długości kilku-, kilkunastu mikrometrów. Ze względu na budowę można je podzielić na: jednościenne (Single Walled Carbon Nanotubes – SWCNT) oraz wielościenne (Multi Walled Carbon Nanotubes – MWCNT). Wpływają na wzrost właściwości mechanicznych, zwiększają przewodnictwo cieplne i elektryczne, obni-

żają współczynnik tarcia oraz prędkość starzenia się komponentu olejowego smaru. Zawartość 0,45% MWCNT w oleju bazowym powoduje obniżenie współczynnika tarcia o 10%, a zużycie może obniżyć się o 30–40% w porównaniu z olejem bazowym. Nanorurki są jednymi z najwytrzymalszych ze znanych materiałów. Wielościenne nanorurki węglowe łatwo ulegają modyfikacji powierzchni i mają zdolność do niemal beztarcowego ślizgania się wewnętrznych nanorurek w wewnętrznej warstwie. Dostępne dane toksykologiczne wskazują, że MWCNT wpływają na układ immunologiczny i powodują zapalenie płuc lub astmę. Modyfikowane metalami działają genotoksycznie (Pietrousti i wsp. 2018). Wiele z typów nanorurek ma charakter sztywnych włókien, spełniających kryteria ustalone dla włókien wg WHO. Mogą one wykazywać działanie toksyczne podobne do włókien azbestu. Zdaniem ekspertów z IARC istnieją wystarczające dowody na działanie rakotwórcze szczególnego typu nanorurek – MWCNT-7, które zaklasyfikowano do grupy 2B (przypuszczalnie rakotwórcze). W przypadku innych typów MWCNT (o podobnych rozmiarach) uznano, że dowody są ograniczone, natomiast w odniesieniu do SWCNT stwierdzono brak wystarczających dowodów działania rakotwórczego, klasyfikując je do grupy 3 (IARC, 2017). Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (*National Institute for Occupational Safety and Health* – NIOSH, USA) uznał za szkodliwe działanie nanorurek i nanowłókien węglowych niezależnie od ich typu (SWCNT, MWCNT) oraz stopnia zanieczyszczenia (NIOSH, 2013). Zarówno SWCNT, jak i MWCNT zostały zaklasyfikowane przez grupę roboczą dokonującą oceny istniejących danych toksykologicznych jako działające mutagennie na komórki rozrodcze (kat. 2) oraz wykazujące toksyczne działanie na narządy krytyczne przy narażeniu przewlekłym (kat. 1; WHO, 2017).

Inną odmianą alotropową węgla jest grafit. Charakteryzuje się heksagonalną, warstwową strukturą wewnętrzną decydującą o jego własnościach smarnych. Ma dużą odporność chemiczną i termiczną. W badaniach toksykologicznych nanopłytki grafitu, jak większość NM pochodzenia węglowego, powodowały zależne od stężenia i wielkości cząstek stany zapalne płuc oraz działały genotoksycznie (Roberts i wsp., 2017).

Nanostruktury metali i związków metali mają zdolności przeciwzatarciowe i przeciwzużyciowe, a przede wszystkim są odporne na działanie wielu czynników fizycznych, co umożliwia ich stosowanie w tzw. trudnych warunkach: przy ekstremalnie wysokim

lub niskim ciśnieniu, w szerokim zakresie temperatur oraz przy dużych obciążeniach. Najczęściej w badaniach nad poprawą właściwości tribologicznych środków smarowych rozważa się wykorzystanie nanocząstek metali (srebro, miedź, nikiel), tlenków (cynku, miedzi, cyrkonu, krzemu, glinu, tytanu), siarczków i selenków (molibdenu, wolframu) oraz pierwiastków ziem rzadkich (cer, cyrkon, itr; Zhmud i Pasalskiy, 2013). Nanocząstki pochodzenia metalicznego stanowią bardzo niejednorodną grupę pod względem toksycznego działania – podobnie jak ich odpowiedniki o większym rozmiarze cząstek. Większość metali w postaci macierzystej stanowi zagrożenie dla zdrowia, gdyż wykazują działanie toksyczne, rakotwórcze, mutagenne, szkodliwe na rozrodczość, neurotoksyczne, alergiczne. Biorąc pod uwagę wysoką reaktywność chemiczną nanocząstek metali na poziomie molekularnym, przypuszcza się, że mogą wykazywać toksyczność na poziomie co najmniej takim jak ich większe odpowiedniki lub większą. Badania eksperymentalne prowadzone na zwierzętach narażonych drogą inhalacyjną na nanocząstki metali lub tlenków metali (np. manganu, molibdenu, srebra, żelaza, cynku, miedzi, złota, glinu, tytanu) wykazały, że mogą one gromadzić się w drogach oddechowych, a także w mózgu, wątrobie, śledzionie, nerkach, gruczołach limfatycznych, komórkach układu rozrodczego (Asadi i wsp., 2016 i 2017).

Szczególną grupę NM stosowanych w smarach stanowią chalcogenki metali przejściowych, czyli siarczki i selenki molibdenu i wolframu. Doskonałe właściwości smarne zawdzięczają strukturze warstwowej, w czym są podobne do grafenu, a dodatkowo mogą być syntetyzowane w postaci struktur podobnych do fulerenów (*inorganic fullerene-like material*, np. IF-MoS<sub>2</sub>, IF-WS<sub>2</sub>; Zhmud i Pasalskiy, 2013). Toksyczność tych nanostruktur jest mało zbadana. Badania, głównie *in vitro*, wskazują na działanie genotoksyczne i dużą zdolność do wywoływania reakcji zapalnych (Appel i wsp., 2016).

# Narażenie w miejscu pracy, działania profilaktyczne

Prawdopodobieństwo narażenia na dany NM zależy przede wszystkim od jego zdolności do uwalniania się do środowiska pracy. Największe narażenie pracowników może nastąpić przy czynnościach i procesach przebiegających z możliwością uwalniania swobodnych nanocząstek, np. w postaci pyłów, cieczy i kropli aerozoli. Narażenie na nanocząstki związane w matrycach, zamknięte w kapsułkach, wchodzące w skład powłok jest o wiele mniejsze, o ile nie są one poddawane procesom mechanicznym lub termicznym (NIOSH, 2016; UKNPSG, 2016; Zapór, 2016). Emisja NM może występować na każdym etapie jego „cyklu życia”, począwszy od produkcji, podczas stosowania, kończąc na procesach recyklingu lub niszczeniu jako odpad. Dane pomiarowe powietrza środowisk pracy pozwalają wskazać czynności o największym prawdopodobieństwie uwalniania NM (Pietrouisti i wsp., 2018; Ding i wsp., 2017), które wymieniono w ramce obok.

## CZYNNOŚCI O NAJWIĘKSZYM PRAWDOPODOBIEŃSTWIE NARAŻENIA NA NANOMATERIAŁY:

- sortowanie, pakowanie i rozpakowywanie (otwieranie pojemników, zaworów, zdejmowanie uszczelek, opróżnianie opakowań, przelewanie cieczy)
- ważenie, filtracja, separacja
- sporządzanie zawiesin: mieszanie, wytrząsanie, sonikacja
- przetwarzanie i obróbka
- rozpylanie, natryskiwanie
- czyszczenie wyposażenia procesowego
- pobieranie próbek
- wymiana filtrów
- czyszczenie miejsc pracy, podłóg, ścian
- usuwanie rozlanego materiału
- gromadzenie odpadów.

# Jak kontrolować narażenie na nanomateriały?

---

W przypadku konwencjonalnych substancji chemicznych ocenę narażenia i nadzór nad warunkami pracy umożliwiają pracodawcy wyniki pomiarów stężeń substancji w powietrzu stanowisk pracy w odniesieniu do ustalonych normatywów higienicznych (NDS, NDSCh). Dla NM aktualnie nie ma ustalonych, opartych na kryteriach zdrowotnych wartości normatywów higienicznych, jak również wartości wskaźnikowych. W przypadku NM ocena narażenia wykonywana na podstawie pomiarów dokonanych na podstawie stężeń masowych substancji nie odzwierciedla w pełni wielkości narażenia, gdyż mały rozmiar i duża powierzchnia właściwa NM powodują, że pył nawet o niskim stężeniu masowym może zawierać bardzo dużą liczbę nanocząstek o dużej powierzchni aktywnej. Dlatego też proponuje się wartości referencyjne dla NM (NRV) oparte na stężeniu liczbowym cząstek, co jest zgodne z definicją NM przyjętą przez KE (2011, tabela 1). Mają one charakter wartości granicznych, których przekroczenie powinno skutkować zastosowaniem odpowiednich środków ograniczających narażenie. Są to wartości tymczasowe i mogą ulegać zmianie w miarę postępu wiedzy dotyczącej toksyczności NM. Przeprowadzenie oceny narażenia na podstawie pomiarów środowiska pracy w odniesieniu do ww. wartości NRV wymaga zastosowania odpowiednich przyrządów i metod pomiarowych oraz strategii wykonywania pomiarów (OECD, 2017).

Dla niektórych NM rejestrowanych zgodnie z rozporządzeniem REACH ustalone są wartości DNEL (DNEL – pochodny poziom dawkowania, stężenia, przy którym nie obserwuje się szkodliwych zmian). Przykłady propozycji wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu środowiska pracy dla wybranych NM stosowanych w smarach podano w tabeli 1.

**Tabela 1.** Propozycje referencyjnych wartości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy dla wybranych nanomateriałów stosowanych w smarach (cyt. za WHO, 2017, bez przytaczania piśmiennictwa)

Nanomateriał	Wartość normatywu higienicznego	Odniesienie
MWCNT (Baytubes)	8 h TWA = 0,05 mg/m <sup>3</sup>	Bayer, 2010 (Niemcy)
MWCNT (Nanocyl NC 7000)	8 h TWA = 0,0025 mg/m <sup>3</sup>	Nanocyl, 2009 (Belgia)
CNTs (SWCNT i MWCNT)	8 h TWA = 0,001 mg/m <sup>3</sup>	NIOSH, 2013 (USA)
SWCNT i MWCNT	OEL(PL) = 0,03 mg/m <sup>3</sup>	NEDO, 2011 (Japonia)
SWCNT i MWCNT (nanorurki, dla których nie można wykluczyć działania podobnego do azbestu)	NRV = 0,01 włókien/cm <sup>3</sup>	RIVM (Holandia)
SWCNT i MWCNT (nanorurki węglowe, dla których można wykluczyć działanie podobne do azbestu)	NRV = 40 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	RIVM (Holandia)
SWCNT i MWCNT (nanorurki węglowe spełniające kryteria dla włókien wg WHO)	NRV = 10 000 włókien/m <sup>3</sup>	IFA, 2012 (Niemcy)
MWCNTs	DNEL = 0,02 mg/m <sup>3</sup> (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe, zapalenie płuc) DNEL = 0,004 mg/m <sup>3</sup> (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe, działanie immunotoksyczne)	KE, 2010
MWCNTs	DNEL = 0,034 mg/m <sup>3</sup> (narażenie inhalacyjne przewlekłe, zapalenie płuc) DNEL = 0,0007 mg/m <sup>3</sup> (narażenie inhalacyjne przewlekłe, działanie immunotoksyczne)	KE, 2010
Fulereny	DNEL = 0,044 mg/m <sup>3</sup> (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe)	KE, 2010
Fulereny	<b>DNEL = 0,0003 mg/m<sup>3</sup></b> (narażenie inhalacyjne przewlekłe)	KE, 2010
Fulereny C <sub>60</sub>	NRV = 40 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	RIVM (Holandia)
Fulereny C <sub>60</sub>	OEL(PL) = 0,39 mg/m <sup>3</sup>	NEDO, 2011 (Japonia)

cd. tabela 1.

Nanomateriał	Wartość normatywu higienicznego	Odniesienie
TiO <sub>2</sub> (21 nm)	DNEL = 0,017 mg/m <sup>3</sup> (narażenie inhalacyjne przewlekłe)	KE, 2009
TiO <sub>2</sub> (< 100 nm)	REL = 0,3 mg/m <sup>3</sup>	NIOSH, 2011 (USA)
TiO <sub>2</sub> (> 100 nm)	REL = 2,4 mg/m <sup>3</sup>	NIOSH, 2011 (USA)
TiO <sub>2</sub> (< 100 nm)	OEL(PL) = 0,6 mg/m <sup>3</sup>	NEDO (Japonia)
TiO <sub>2</sub> (< 100 nm)	OEL < 0,5 mg/m <sup>3</sup>	AGS (Niemcy)
TiO <sub>2</sub> (< 100 nm)	NRV = 40 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	RIVM (Holandia)
Sadza techniczna	8h TWA = 3,5 mg/m <sup>3</sup> (PEL)	HSE, 2013 (UK); NIOSH, 2007 (USA)
Sadza techniczna	NRV = 40 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	RIVM (Holandia)
Nano - Ag, Fe, Au, Pb, La, TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , ZnO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FexOy, SnO <sub>2</sub> , CoO, glinokrzemiany (nanoglinki)	NRV = 20 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	RIVM (Holandia)
Metale, tlenki metali i inne biotrwale nanomateriały o gęstości > 6000 kg/m <sup>3</sup>	NRV = 20 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	IFA, 2012 (Niemcy)
Nanomateriały biotrwale, ziarniste, o gęstości < 6000 kg/m <sup>3</sup>	NRV = 40 000 cząstek/cm <sup>3</sup>	IFA, 2012 (Niemcy)

TWA – średnia ważona czasem (*time-weighted average*); OEL(PL) – dopuszczalny poziom narażenia zawodowego ograniczony czasowo (*occupational exposure limit, period limited*); NRV – poziom referencyjny dla nanomateriałów (*nano reference values*); DNEL – pochodny poziom niepowodujący zmian (*derived no-effect level*); REL – rekomendowany poziom dopuszczalny (*recommended exposure limit*); OEL – dopuszczalny poziom narażenia w środowisku pracy (*occupational exposure limit*); NIOSH – Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (National Institute for Occupational Safety and Health); NEDO – Organizacja Rozwoju Nowych Energii i Technologii Przemysłowych w Japonii (New Energy and Industrial Technology Development Organization in Japan); RIVM – Krajowy Instytut Zdrowia Publicznego i Środowiska w Holandii (National Institute for Public Health and the Environment in the Netherlands); IFA – Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance, AGS – Komisja ds. Substancji Niebezpiecznych w Niemczech (Committee on Hazardous Substances in Germany); KE – Komisja Europejska

Narażenie na substancje chemiczne można również oceniać na podstawie wyników pomiarów markerów narażenia zawodowego na daną substancję obecnych w moczu lub krwi narażonego pracownika. Aktualnie nie ma podstaw naukowych do prowadzenia monitoringu biologicznego przy narażeniu na NM. Do tej pory opublikowano jedynie niewiele bardzo ogólnych zaleceń dotyczących nadzoru medycznego, głównie w przypadku narażenia na nanorurki i nanowłókna węglowe. National Institute for Occupational Safety and Health zaleca wykonywanie u pracowników badań przesiewowych obejmujących badania spirometryczne oraz podstawowe zdjęcia rentgenowskie klatki piersiowej (NIOSH, 2013).



# Jak ocenić ryzyko zawodowe związane z nanomateriałami?

Podstawowym etapem w procesie oceny ryzyka jest właściwa identyfikacja zagrożeń. W przypadku NM, dla których każda zmiana właściwości fizycznych może wpływać na właściwości toksyczne, określenie zagrożeń może być trudne. Dane do-

*Nanomateriały podlegają wszystkim przepisom prawnym dotyczącym substancji i mieszanin chemicznych, w tym również przepisom w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy.*

tyczące zagrożeń powinny wynikać z kart charakterystyki substancji. Zgodnie z rozporządzeniem REACH od 1.01.2020 r. producenci mają obowiązek rejestrować wszystkie nanopostaci, które ma dana substancja wprowadzana do obrotu, z przedłożeniem stosownych dokumentacji, w tym raportu bezpieczeństwa chemicznego i scenariuszy narażenia. Powinny być w nich zawarte środki kontroli ryzyka (REACH, 2018).

Zapisy rozporządzenia dopuszczają, aby substancje, w przypadku których istnieje prawdopodobieństwo podobnych właściwości fizyko-chemicznych, toksykologicznych oraz ekotoksykologicznych lub zbliżonych ze względu na podobieństwo strukturalne, mogły być traktowane jako grupa lub »kategoria« substancji.

Podstawą wielu proponowanych koncepcji grupowania NM są takie aspekty jak: właściwości fizykochemiczne, zachowanie się cząstek w środowisku oraz mechanizm ich działania (Braakhuis i in., 2014; Gebel i in., 2014; Zapór, 2016 b; WHO, 2017).

Na podstawie tych parametrów NM można zaklasyfikować do takich grup jak np.:

- ➔ nierozpuszczalne, sztywne, respirabilne i biotrwale włókna o określonej geometrii i wysokim współczynniku proporcji, spełniające kryteria ustanowione dla włókien przez WHO (2005);
- ➔ cząstki respirabilne, nierozpuszczalne, biotrwale, ale niespełniające kryteriów włókien WHO (np. HARNs);

- ➔ cząstki respirabilne, nierozpuszczalne, biotrwałe, ziarniste (PSP, GPB);
- ➔ cząstki rozpuszczalne, nietrwałe w środowisku, wykazujące specyficzną toksyczność związaną z ich budową / składem chemicznym, np. uwalniające toksyczne jony.

Wytyczne techniczne dotyczące grupowania substancji w celu ich klasyfikacji/kategoryzacji i oznakowania są zawarte w publikacjach Europejskiej Agencji Chemikaliów (*European Chemicals Agency, ECHA; ECHA, 2017*) oraz Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (*Organization for Economic Co-operation and Development, OECD; OECD, 2019*).

Kolejnym etapem w ocenie ryzyka zawodowego jest określenie prawdopodobieństwa narażenia, które ściśle wiąże się z możliwością emisji nanocząstek do środowiska pracy. Prawdopodobieństwo emisji koreluje z postacią fizyczną i stopniem dyspersji NM. Jest największe w przypadku wolnych i niezwiązanych cząstek (zawieszonych w fazie gazowej lub będących w formie pylistej), maleje w przypadku cząstek zawieszonych w cieczy (zawiesiny, emulsje), natomiast najmniejsze – w związanych strukturach (np. w polimerach). Rozporządzenie REACH, w celu umożliwienia skutecznej oceny potencjalnego narażenia przez wdychanie, nakłada na producentów od 1.01.2020 r. obowiązek przedstawiania informacji na temat

### PODSTAWOWE PYTANIA POMOCNE W ANALIZIE RYZYKA ZAWODOWEGO I W OPRACOWANIU PROCEDUR BEZPIECZNEGO POSTĘPOWANIA Z NM:

- Jakie NM ma zastosowanie i w jakich warunkach będzie stosowany (np. wysoka temperatura, procesy otwarte, hermetyzacja itp.)?
- Jaka ilość NM jest stosowana?
- Jak często NM jest stosowany?
- Jak długo trwa praca z NM?
- Jaka jest postać fizyczna NM (suchy proszek, zawiesina, ciecz, roztwór)?
- Czy NM jest tak zaprojektowany, że ma szczególne właściwości (np. strukturę krystaliczną, toksyczne grupy funkcyjne)?
- Jaki ma kształt (włókniasty, ziarnisty, płytkowy, o wysokim współczynniku proporcji)?
- Jaki jest skład chemiczny NM?
- Czy ma zmodyfikowaną powierzchnię?
- Czy ma zanieczyszczenia, które mogłyby wpływać na jego właściwości toksyczne (ekotoksyczne)?
- Czy rozpuszcza się w wodzie?
- Jaki ma rozmiar cząstek (rozkład wielkości cząstek)?
- Czy jest pylisty?
- Czy występuje w wielkości większej niż nano?
- Czy w postaci nie nano jest sklasyfikowany zgodnie z CLP jako rakotwórczy, mutagenny, teratogenny, działający szkodliwie na rozrodczość, uczulający?
- Czy ma w swoim składzie reaktywne metale?

pylistości różnych nanopostaci substancji wprowadzanych do obrotu (REACH, 2018). Na prawdopodobieństwo narażenia ma wpływ również ilość wykorzystywanego NM i czas jego użytkowania.

Do oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na NM zalecane są jakościowe metody oceny ryzyka (Pośniak i wsp., 2012; UKNPSG, 2016). Jednym z proponowanych narzędzi jest adaptowana do specyfiki NM metoda COSHH Essentials (*Control of Substances Hazardous to Health*) opracowana przez brytyjską inspekcję pracy (Health and Safety Executive, HSE), tzw. metoda control banding (zarządzanie pasmami ryzyka). Metoda ta umożliwia dobór środków ochronnych w odniesieniu do różnych kategorii zagrożeń (grup NM) i różnych poziomów narażenia (EC 2014 a, b). Podstawowym kryterium zaszerogowania do odpowiedniej kategorii zagrożeń jest kształt NM (włóknisty, ziarnisty) i jego rozpuszczalność w wodzie, czyli czynniki decydujące o biotrwałości, natomiast o poziomie narażenia decyduje możliwość emisji do środowiska pracy i zdolność utrzymywania się w powietrzu (pylistość, rozkład wymiarowy cząstek) itp. (EC 2014 a, b).

Metoda control banding znalazła także odzwierciedlenie w specyfikacjach technicznych Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (*International Organization for Standardization, ISO*): ISO/TS 12901-1:2012 i ISO/TS 12901-2:2014.

Narzędzia do oceny ryzyka zawodowego prezentowane są również w publikacjach OECD (2018).

# W jaki sposób ograniczać ryzyko związane z nanomateriałami?

W 2017 r. WHO opublikowała wytyczne dotyczące ochrony pracowników przed potencjalnymi skutkami NM promujące przede wszystkim podejście zapobiegawcze. Ponieważ istnieją dane wskazujące, że skutki narażenia mogą być bardzo poważne, należy stosować **zasadę ostrożności** i traktować NM jako potencjalnie niebezpieczny.

Należy opracować i stosować środki zapobiegawcze niezbędne do zredukowania narażenia lub też ograniczać ryzyko przez utrzymanie ekspozycji na tak niskim poziomie, jak to racjonalnie możliwe.

Ograniczenie narażenia powinno przebiegać już na etapie projektowania całego procesu pracy. Stanowiska pracy powinny być tak zaprojektowane, aby ograniczyć lub, jeśli to możliwe, wyeliminować wdychanie aerozoli. Podstawowe i niezbędne minimum to przestrzeganie ogólnych zasad bezpieczeństwa i higieny pracy (bhp) ustalonych w odniesieniu do zagrożeń chemicznych oraz zasad zawartych w dobrych praktykach laboratoryjnych i produkcyjnych.

Dobór środków ochronnych powinien być stosowany zgodnie z hierarchią, począwszy od eliminacji szkodliwego czynnika lub jego zastąpienia innym (mniej szkodliwym), przez opracowanie środków inżynierjno-technicznych, wdrożenie środków organizacyjno-administracyjnych, kończąc na zapewnieniu środków ochrony indywidualnej (NIOSH, 2013; NIOSH, 2018; EC, 2014; NIOSH, 2016).

## STOP

### S (Substitution)

- zastąpienie

### T (Technical protection)

- środki techniczno-inżynierjne

### O (Organisation)

- środki organizacyjno-administracyjne

### P (Personal precaution)

- środki ochrony indywidualnej

*Stosowanie systemów zamkniętych nie zwalnia z obowiązku zapewnienia procedur postępowania oraz stosowania ochron indywidualnych przy czynnościach wymagających otwarcia systemu, jak: czyszczenie, napełnianie, opróżnianie i zbieranie odpadów.*

## Zastąpienie

Zastąpienie lub eliminacja są często niewykonalne w przypadku wykonywania pracy z NM. Jednak w celu ograniczenia jego uwalniania możliwa jest zmiana niektórych form fizycznych danego NM lub też zmiana procesu pracy, np.:

- ➔ stosowanie materiału zwilżonego, który jest mniej pylisty;
- ➔ związanie NM pylistego (proszku) przez stosowanie emulsji, żelu, zawiesin, roztworów dyspersyjnych i past;
- ➔ stosowanie tzw. wilgotnych metod obróbki, generujących mniejsze ilości pyłu.

## Środki inżynierijno-techniczne

- ➔ hermetyzacja procesów;
- ➔ ograniczenie czynności wykonywanych ręcznie przez stosowanie automatyzacji;
- ➔ stosowanie wysokowydajnej filtracji i wentylacji – stosowanie systemów wentylacyjnych, odciągów, wyciągów; okapów chemicznych, komór rękawicowych i boksów laminarnych;
- ➔ izolowanie procesów lub części wyposażenia przez stosowanie osłon;
- ➔ stosowanie odpowiednich podajników (plastikowe tuleje lub rękawy);
- ➔ tworzenie barier pomiędzy operatorem a strefami niebezpiecznymi (stosowanie osłon i kurtyn).

## Środki administracyjno-organizacyjne

- ➔ ograniczenie dostępu tylko osobom upoważnionym (np. stosowanie kodowanych wejść);
- ➔ ograniczenie obszaru roboczego do pracowników bezpośrednio zaangażowanych przy pracach z NM;

- ➔ ograniczenie liczby pracowników mających kontakt z NM przez stosowanie pracy zmianowej;
- ➔ stosowanie oznakowań miejsc o dużym ryzyku tworzenia pyłów i aerozoli;
- ➔ zakaz stosowania większej ilości NM niż jest to konieczne (wykorzystywanie gotowych do użycia NM w celu uniknięcia dalszego przygotowywania do użycia w miejscu pracy);
- ➔ wybór metod pracy, które generują możliwie najmniej aerozoli;
- ➔ wyznaczenie strefy czystej i brudnej (odzież osobista musi być przechowywana oddzielnie);
- ➔ szkolenia pracowników, podczas których pracodawca powinien:
  - poinformować pracownika o rodzaju stosowanego NM, a także zagrożeniach, które może powodować, i procesach, w których może wystąpić narażenie,
  - zapoznać z wynikami przeprowadzonej oceny ryzyka/narażenia,
  - zapoznać z wprowadzonymi środkami zapobiegawczymi oraz procedurami bezpiecznej pracy, postępowaniem awaryjnym (w przypadku rozlania, rozsypania NM);

Pracownik powinien być pouczony o obowiązku zgłaszania wszelkich usterek i niedociągnięć w środkach ograniczających narażenie.

Szkolenia powinny obejmować naukę prawidłowego mycia rąk oraz prawidłowego zdejmowania odzieży i rękawic, co ma zapobiegać kontaminacji skóry.

*Nie należy zmiatać za pomocą szczotek, miotł i innych narzędzi powodujących wzbudzenie pyłu.*

*Nie należy stosować do czyszczenia powierzchni sprężonego powietrza.*

*Nie należy używać do sprzątnięcia zwykłych odkurzaczy (bez odpowiednich filtrów).*

- ➔ opracowywanie i wdrożenie pisemnych procedur i instrukcji bezpiecznej pracy z NM:
- a) procedura czyszczenia stanowisk pracy minimalizująca narażenie,  
Należy zapewnić regularne czyszczenie miejsc pracy (co najmniej po każdej zmianie roboczej) za pomocą urządzeń odkurzających wyposażonych w filtry HEPA lub metodą „na mokro” za pomocą wilgotnych ścierek. ZABRONIONE powinno być sprzątanie na sucho. Należy czyścić wnętrza komór laminarnych i okapów chemicznych. Zanieczyszczone ścierki powinny być składowane jako odpad. Czyszczenie należy wykonywać w sposób bezpieczny, zapobiegający kontaktowi z odpadami. Personel wykonujący czynności powinien być pouczony o zagrożeniach oraz wyposażony w środki ochrony indywidualnej. Powinien być wprowadzony i dokumentowany szczegółowy plan czyszczenia wszystkich obszarów pracy.
  - b) procedury postępowania w razie awarii lub wypadku albo narażenia,
  - c) procedury postępowania z odpadami:
    - zamykanie w szczelnych pojemnikach na odpady
    - stosowanie podwójnych opakowań
    - unieruchamianie odpadów w żywicy lub cieczy,
  - d) instrukcje prawidłowego użytkowania i obsługi oraz konserwacji sprzętu ochrony indywidualnej i technicznych środków bezpieczeństwa,
  - e) procedury odpowiedniej obsługi i okresowej konserwacji systemów wentylacji wyciągowej;
- ➔ zapewnienie urządzeń do mycia rąk na stanowiskach pracy;
- ➔ zapewnienie zmywalnych powierzchni (powierzchnie robocze, ściany, podłogi) łatwych w utrzymaniu czystości (w przypadku NM należących do najwyższych grup ryzyka – podłogi z tworzywa lub żywicy);

- ➔ bezwzględny zakaz jedzenia i picia na stanowisku pracy;
- ➔ personel powinien być pouczony o konieczności mycia rąk po pracy z NM, przed spożyciem posiłku, paleniem papierosów czy korzystaniem z toalety;
- ➔ stosowanie przewozu/transportu NM w zamkniętych opakowaniach;
- ➔ umieszczenie na opakowaniach znaku ostrzegawczego i ostrzeżenia że produkt powinien być rozpakowywany w kontrolowanym środowisku;
- ➔ przechowywanie NM w zamkniętych opakowaniach, jeśli nie są używane;
- ➔ stosowanie dobrych praktyk zawodowych, np.:
  - stosowanie mat klejących przy wejściach i wyjściach z pomieszczeń, w których przebiega praca z NM,
  - zabezpieczanie stołów, na których wykonuje się czynności manualne, sorpcyjnym papierem zapobiegającym skażeniu powierzchni itp.

## Środki ochrony indywidualnej

- ➔ Ochrony indywidualne dróg oddechowych (maski, półmaski z filtrami klasy nie niższej niż FFP3) lub w przypadku pracy dłuższej – sprzęt ze wspomaganiem przepływu powietrza wyposażony w maski, półmaski skompletowane z filtrem klasy P3.
- ➔ Ochrony indywidualne dróg oddechowych: maski, półmaski o wskaźniku efektywności APF (APF – assigned protection factor) co najmniej 20, a w przypadku NM o dużej toksyczności (nanorurki, nanocząstki biotrwałe) zalecany jest APF = 40.
- ➔ Ochrona oczu: okulary ochronne jako podstawowe wyposażenie.
- ➔ Odzież ochronna powinna być dobierana w zależności od stopnia zagrożenia:
  - do pracy krótkotrwałej, np. fartuch laboratoryjny (nie bawełniany), zalecany z polietylenu (UK NanoSafety Group, 2016), koniecznie z regulowanymi mankietami na nadgarstkach; ubranie dwuczęściowe (spodnie bez



mankietów); obuwiu z materiałów o niskiej przenikalności (skóra). Odzież ochronna wykonana z nieprzepuszczającego powietrza polietylenu jest bardziej odporna na penetrację nanocząstek niż bawełna lub poliestr (NIOSH, 2018);

- do prac długotrwałych lub przebiegających z dużym ryzykiem pylenia NM odzież ochronna typ 5, kombinezony z tworzywa o właściwościach barierowych, np. TYVEC/TYCHEM.

Odzież zanieczyszczona NM pylistymi powinna być natychmiast wymieniana na czystą i przechowywana w zamkniętych (oznakowanych) pojemnikach lub workach – do czasu oddania jej do prania.

- ➔ Stosowanie rękawic jednorazowych odpornych na działanie innych czynników chemicznych i formy macierzystej substancji (zalecany nitril).

Rękawice powinny obejmować dłonie i nadgarstki oraz powinno się je zakładać „na zakładkę” z rękawami fartucha. Zalecane jest również zakładanie rękawic podwójnych, gdy praca przebiega z nanocząstkami, których formy „bulk” są niebezpieczne (CMR – rakotwórcze, mutagenne i działające na rozrodczość) lub HARNs. Należy myć ręce wodą z mydłem natychmiast po zdjęciu rękawic. Rękawice należy wymieniać w każdym przypadku, gdy są widoczne ślady ich zużycia. Zużyte rękawice powinny być przechowywane w zamkniętych, plastikowych workach, w obszarze roboczym aż do przekazania ich do likwidacji w formie odpadu.

Nanomateriały mogą stanowić potencjalne zagrożenie w środowisku pracy. Wiele procesów tribologicznych przebiega z użyciem proszków i aerozoli (np. smary suche i ciekłe). Wobec wciąż niewystarczającej wiedzy o wpływie tych czynników na człowieka istotne jest stosowanie zasady daleko idącej ostrożności i podejmowanie działań zapobiegawczych ukierunkowanych na kontrolowanie i ograniczanie tych czynników ryzyka zawodowego. Celem autorów było ułatwienie pracodawcom i służbom bhp opracowanie planu bezpiecznej pracy z NM.

1. Appel J.H., Li D.O., Podlevsky J.D., Debate A., Green A.A., Wang Q.H., Chae J.: Low Cytotoxicity and Genotoxicity of Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016, 2(3), 361–367. DOI: 10.1021/acsbomaterials.5b00467.
2. Asadi F., Mohseni M., Dadashi Noshahr K., Soleymani F.H., Jalilvand A., Heidari A.: Effect of Molybdenum Nanoparticles on Blood Cells, Liver Enzymes, and Sexual Hormones in Male Rats. *Biol Trace Elem Res.* 2017, 175(1): 50–56. DOI: 10.1007/s12011-016-0765-5.
3. Assadi F., Amirmoghadami R.H., Shamseddin M., Nedaei K., Heidari A.: Effect of Molybdenum Trioxide Nanoparticles (MoO<sub>3</sub> NPs) on Thyroid Hormones in Female Rats. *J. Hum. Environ. Health Promot.* 2016, 1(4): 189–195.
4. Braakhuis H.M., Oomen A.G., Cassee F.R.: Grouping nanomaterials to predict their potential to induce pulmonary inflammation. *Toxicology and Applied Pharmacology.* 299, 3–7. DOI: 10.1016/j.taap.2015.11.009.
5. Braakhuis H.M., Park M.V.D.Z., Gosens I., De Jong W.H., Cassee F.R.: Physico-chemical characteristics of nanomaterials that affect pulmonary inflammation. Part. *Fibre Toxicol.* 2014, 11:18.
6. Cassee F.R., Van Balen E.C., Singh C., Green D., Muijser H., Weinstein J., Dreher K.: Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive. *Crit. Rev Toxicol.* 2010, 41, 213–229.
7. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (Text with EEA relevance), L 275/38 Official Journal of the European Union 20.10.2011. (2011/696/EU).
8. Ding Y., Kuhlbusch T.A., Van Tongeren M., Jiménez A.S., Tuinman I., Chen R., Riediker M.: Airborne engineered nanomaterials in the workplace – a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes. *Journal of Hazardous Materials* 2017, 322, 17–28.
9. Drew R. and Hagen T.: Engineered Nanomaterials: an Update on the Toxicology and Work Health Hazards. Safe Work Australia. 2015. <http://www.safeworkaustralia>.

gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/899/engineered-nanomaterials-update-toxicology.pdf

10. EC, 2014 a. Guidance on the protection of the health and safety of workers from the potential risks related to nanomaterials at work. Guidance for employers and health and safety practitioners. Employment, Social Affairs & Inclusion.
11. EC, 2014 b. Working Safely with Manufactured Nanomaterials. Guidance for workers. Employment, Social Affairs & Inclusion.
12. ECETOC Technical Report No. 122. (2014). Poorly Soluble Particles / Lung Overload. <http://www.ecetoc.org/wp-content/uploads/2014/08/ECETOC-TR-122-Poorly-Soluble-Particles-Lung-Overload.pdf>
13. ECHA (2017). Guidance on information requirements and chemical safety assessment. Appendix R. 6–1 for nanomaterials applicable to the Guidance on QSARs and Grouping of Chemicals. Version 1.0. May 2017. [https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/appendix\\_r6\\_nanomaterials\\_en.pdf/71ad76f0-ab4c-fb04-acba-074cf045eaaa](https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/appendix_r6_nanomaterials_en.pdf/71ad76f0-ab4c-fb04-acba-074cf045eaaa)
14. EHS-DOC-035 v.3. *Nanomaterials Safety Guidelines. Environmental Health and Safety*. Concordia University. [https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035\\_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf](https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf)
15. Gebel T., Foth H., Damm G., Freyberger A., Kramer P.J., Lilienblum W., Rohl C., Schupp T., Weiss C., Wollin K.M., Hengstler J.G.: Manufactured nanomaterials: categorization and approaches to hazard assessment, *Arch. Toxicol.* 2014, 88, 2191–2211. DOI: 10.1007/s00204-014-1383-7.
16. Geiser M., & Kreyling W.G. Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles. *Particle and Fibre Toxicology* 2010, 7, 2.
17. Guo X., Mei N.: Assessment of the toxic potential of graphene family nanomaterials. *Journal of Food and Drug Analysis* 2014, 22, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.009>
18. IARC Monographs 93 (2010) Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>
19. IARC (2018). International Agency for Research on Cancer. Volume 111: Some nanomaterials and some fibres. IARC Working Group; Lyon: 2017. IARC Monographs Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono111.pdf>

20. ISO TS/27687:2008 Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
21. ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials.
22. ISO/TR 19601:2017 Nanotechnologies – Aerosol generation for air exposure studies of nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAA).
23. ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches.
24. ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Use of the control banding approach.
25. ISO/TS 21623:2017 Workplace exposure – Assessment of dermal exposure to nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAA).
26. Koppula S.B., Sudheer, N. V. V. S.: A Review on Effect of Adding Additives and Nano Additives on Thermal properties of Gear Box Lubricants. *International Journal of Applied Engineering Research* 2016, 11, 5: 3509–3526.
27. Krasodowski W., Rembiesa-Śmiszek A., Skibińska A.: Nanocząstki w środkach smarowych. *Nafta-Gaz* 2003, 3220–3226.
28. Larese F.F., Mauro M., Adami G., Bovenzi M., Crosera M.: Nanoparticles skin absorption: New aspects for a safety profile evaluation. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2015, 72 (2), 310–322.
29. Mang T. and Dresel W.: *Lubricants and Lubrication*. Viley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2007, sec. ed. pp. 837.
30. Muhlfeld C., Gehr P., Rothen-Rutishauser B.: Translocation and cellular entering mechanisms of nanoparticles in the respiratory tract. *Swiss Med. Wkly.* 2008, 138(27–28), 387–391.
31. NIOSH (2011). Current intelligence bulletin 63: Occupational exposure to titanium dioxide. United States National Institute for Occupational Safety and Health, Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>.
32. NIOSH [2013]. Current strategies for engineering controls in nanomaterial production and downstream handling processes. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health

and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2014–102.

33. NIOSH [2016]. Building a safety program to protect the nanotechnology workforce: a guide for small to medium-sized enterprises. By Hodson L., Hull M. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2016–102.
34. NIOSH [2018]. Protecting workers during intermediate and downstream processing of nanomaterials. By Dunn KH, Topmiller JL, McCleery T, Whalen J. DHHS (NIOSH) Publication No. 2018–122. DOI: <https://doi.org/10.26616/NIOSH-PUB2018122>
35. OECD (2018). Series on Testing and Assessment Number 90. *Investigating the Different Types of Risk Assessments of Manufactured Nanomaterials*. ENV/JM/MONO(2018)24. [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2018\)24&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2018)24&doclanguage=en)
36. OECD (2019). Series on Testing and Assessment Number 88. *Physical-chemical decision framework to inform decisions for risk assessment of manufactured nanomaterials*. ENV/JM/MONO(2019)12. [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono\(2019\)12&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=env/jm/mono(2019)12&doclanguage=en)
37. OECD (2015). Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emissions of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials No. 55. ENV/JM/MONO(2015)19.
38. Ou L., Song B., Liang H., Liu J., Feng X., Deng B., Sun T., Shao L.: Toxicity of graphene-family nanoparticles: a general review of the origins and mechanisms. *Particle and Fibre Toxicology* 2016, 13:5. DOI: 10.1186/s12989-016-0168-y.
39. Pietroiusti A., Stockmann-Juvala H., Lucaroni F., Savolainen K.: Nanomaterial exposure, toxicity, and impact on human health. *WIREs Nanomed Nanobiotechnol.* 2018; 10:e1513. <https://doi.org/10.1002/wnan.1513>
40. Płaza S., Margielewski L., Celichowski G.: Wstęp do tribologii i trybochemia. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego. Łódź 2005.
41. Pośniak M., Dobrzyńska E., Szewczyńska M.: Projektowane nanomateriały w środowisku pracy. Narzędzia do oceny ryzyka. *Przemysł Chemiczny* 2012, 91/4, 588–593.

42. Roberts J.R., Mercer R.R., Stefaniak A.B., Seehra M.S., Geddam U.K. i wsp.: Evaluation of pulmonary and systemic toxicity following lung exposure to graphite nanoplates: a member of the graphene based nanomaterial family. *Particle and Fibre Toxicology* 2016, 13:34.
43. REACH (2018). Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/1881 z dnia 3 grudnia 2018 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) w odniesieniu do załączników I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI i XII w celu uwzględnienia nanopostaci substancji. *Dziennik Urzędowy UE*, L 308/1 z dn. 4.12.2018.
44. Sellers K., Deleebeeck N.M.E., Messiean M., Jackson M., Bleeker E.A.J., Sijm D.T.H.M., van Broekhuizen F.A.: Grouping nanomaterials: a strategy towards grouping and read-across. In RIVM Report 2015–0061. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM). Bilthoven 2015.
45. UKNPSG (2016). Working Safely with Nanomaterials in Research & Development. Second edition. The UK NanoSafety Group. [http://www.gla.ac.uk/media/media\\_259466\\_en.pdf](http://www.gla.ac.uk/media/media_259466_en.pdf)
46. Van Duuren-Stuurman B., Vink S.R., Verbist K.J., Heussen H.G., Brouwer D.H., Kroese D.E., Van Niftrik M.F., Tielemans E., Fransman W.: Stoffenmanager Nano version 1.0: a web-based tool for risk prioritization of airborne manufactured nano objects. *Ann. Occup. Hyg.* 2012, 56, 525–541.
47. Vidal-Abarca G. et al.: Revision of the European Ecolabel Criteria for Lubricants. Final Technical Report: Criteria proposal for revision of EU Ecolabel criteria. 2018. EUR 29491 EN. DOI: 10.2760/58736, JRC114383, [http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC114383/final\\_report\\_eu\\_ecolabel\\_lubricants-pubsy-identifiers.pdf](http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC114383/final_report_eu_ecolabel_lubricants-pubsy-identifiers.pdf)
48. WHO (2005). World Health Organization. Air quality guidelines for Europe, 2nd edition. [http://www.euro.who.int/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0005/74732/E71922.pdf](http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf).
49. WHO (2017). WHO guidelines on protecting workers from potential risks of manufactured nanomaterials. World Health Organization. Geneva 2017. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/259671/9789241550048-eng.pdf;jsessionid=9DA485E8D1187B556A5B782ACCFB91AE?sequence=1>
50. Yang Z., Liu Z.W., Allaker R.P., Reip P., Oxford J., Ahmad Z., Ren G.: A review of nanoparticle functionality and toxicity on the central nervous system. *J. R. Soc.*

Interface 2010, 7, S411–S422. DOI: 10.1098/rsif.2010.0158.focus , <https://royalsocietypublishing.org/doi/full/10.1098/rsif.2010.0158.focus>.

51. Zapór L. Nanododatki w materiałach kompozytowych jako potencjalny czynnik narażenia zawodowego. *Przemysł Chemiczny* 2016, 95(7), 1342–1347.
52. Zapór L. Strategia grupowania nanomateriałów. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* 2016, 3(89).
53. Zapór L.: Toksyczność nanocząstek metali. Wybrane zagadnienia. *Przemysł Chemiczny* 2012, 91(6), 1000–1003.
54. Zhmud B., Pasalskiy B.: Nanomaterials in Lubricants: an Industrial Perspective on Current Research. *Lubricants* 2013, 1, 95–101. DOI: 10.3390/lubricants1040095.



