

Lidia Zapór
Jolanta Skowroń
Katarzyna
Miranowicz-Dzierżawska
Maciej Stępnik
Zuzanna Sobańska

NANOMATERIAŁY W ŚRODKACH SMAROWYCH

ZALECENIA
DO OCENY I OGRANICZANIA
RYZYKA ZAWODOWEGO

CIOP  PIB

Materiały informacyjne CIOP-PIB

Nanomateriały w środkach smarowych. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego

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.

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Projekt II.N.11.A. Ocena odpowiedzi prozapalnej w ludzkich komórkach układu oddechowego pod wpływem wybranych nanomateriałów stosowanych w suchych środkach smarnych

Projekt II.N.11.B. Ocena efektów siarczku molibdenu(IV) (MoS_2) stosowanego w suchych środkach smarnych na układ oddechowy u szczura po podaniu dotchawicznym w postaci nano- i mikrometrycznej

Autorzy:

dr Lidia Zapór, dr Jolanta Skowroń, dr Katarzyna Miranowicz-Dzierżawska – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Toksykologii

dr hab. med. Maciej Stępnik, prof. IMP – Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera
mgr Zuzanna Sobańska – Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera

Zdjęcie na okładce: 213157246_fot_ToeyFatboy_Bigstockphoto

© Copyright by

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2019

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (48-22) 623 36 98, www.ciop.pl

Nanomateriały w środkach smarnych

Nanomateriały poprawiające właściwości tribologiczne mają coraz większe zastosowanie przemysłowe i komercyjne. Domieszki nanomateriałów (w ilości 0,5–30% masy smaru) stosuje się zarówno do smarów stałych, jak i ciekłych i plastycznych. Najczęściej w badaniach nad poprawą właściwości tribologicznych smarów wykorzystuje się nanostruktury pochodzenia węglowego (fulereny, nanorurki i nanocebulki węglowe, grafen, grafit), nanomateriały pochodzenia metalicznego (metale i tlenki metali: miedzi, cynku, krzemu, glinu, ceru, tytanu), polimery oraz kombinację tych składników tworzących układy hybrydowe o wzmożonych właściwościach smarnych. Wyniki badań na zwierzętach wskazują, że niektóre z nanokomponentów mogą powodować szkodliwe skutki zdrowotne, między innymi:

- działanie drażniące oczy i drogi oddechowe w następstwie jednorazowego narażenia (fulereny, nanorurki węglowe, grafen)
- działanie zapalne i zwłóknieniowe w tkance płuc (grafen, nanorurki węglowe, ditlenek tytanu)
- działanie genotoksyczne (grafen, nanorurki węglowe)
- działanie mutagenne na komórki rozrodcze (nanorurki węglowe, ditlenek tytanu)
- szkodliwy wpływ na płód (fulereny)
- wpływ na układ immunologiczny (nanorurki węglowe)
- działanie rakotwórcze (ditlenek tytanu, wielościenne nanorurki węglowe typ 7)
- działanie toksyczne na narządy wewnętrzne w wyniku długotrwałego narażenia drogą oddechową, spowodowane akumulacją w wątrobie, śledzionie, nerkach i mózgu (nanorurki węglowe, grafen, ditlenek tytanu, ditlenek ceru, ditlenek krzemu, tlenek cynku).

Szczególną, mało zbadaną pod względem toksyczności, grupę nanomateriałów stosowanych w smarach stanowią chalkogenki metali przejściowych, czyli siarczki i selenki molibdenu i wolframu. Stosowane w suchych smarach w postaci proszków i aerozoli mogą stwarzać możliwość emisji do środowiska nanometrycznych cząstek stałych. Z tego względu mogą stanowić dla użytkowników potencjalne zagrożenie drogą oddechową.

W projektach realizowanych w ramach IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dotyczących toksyczności nanometrycznego disiarczku molibdenu wykazano:

- w badaniach *in vitro* na komórkach płuc – nasilenie uwalniania cytokin uczestniczących w powstawaniu reakcji prozapalnych w organizmie
- w badaniach *in vivo* po wielokrotnym podawaniu nanocząstek drogą inhalacyjną szczurom
- zmiany zapalne w płucach i objawy włóknienia płuc.

Wyniki sugerują potencjalny, negatywny wpływ nanocząstek siarczku molibdenu na tkankę płuc.

Ocena ryzyka zawodowego

Ryzyko zawodowe zależy od stopnia zagrożenia (toksyczności), które powoduje dana substancja, i prawdopodobieństwa narażenia na nią w środowisku pracy.

Biologiczny skutek narażenia na nanomateriały zależy od wielu czynników, wśród których kluczowe znaczenie mają właściwości fizyko-chemiczne nanomateriału, takie jak: rozmiar cząstek, ich kształt, pole powierzchni właściwej, modyfikacja chemiczna powierzchni, ładunek powierzchniowy, stopień agregacji i aglomeracji, rozpuszczalność/roztwarzalność nanomateriału w płynach biologicznych i tłuszczach, a także pylistość. Czynniki te wpływają na sposób zachowania się nanomateriałów w środowisku, wchłanianie nanomateriałów do organizmu oraz na ich toksykokinetykę. Podstawową drogą narażenia w środowisku pracy jest droga oddechowa, ale w ocenie ryzyka zawodowego nie można pomijać narażenia przez skórę i drogą pokarmową. Wskazówki dotyczące identyfikacji dróg narażenia, narażonych części ciała i potencjalnych konsekwencji narażenia w odniesieniu do wchłaniania przez skórę, skutków miejscowych i przypadkowego połknięcia można odnaleźć w specyfikacji technicznej ISO/TS 21623:2017.

Prawdopodobieństwo narażenia zależy od postaci, w której występuje nanomateriał w środowisku pracy, stężenia nanomateriału, czasu trwania narażenia, a także rodzaju wykonywanych czynności zawodowych.

Z uwagi na brak obowiązujących prawnie wartości normatywnych dla nanomateriałów zaleca się stosowanie uproszczonych, jakościowych metod oceny ryzyka. Jedną z nich jest metoda *control banding* (zarządzanie pasmami ryzyka), która polega na zaszeregowaniu nanomateriału do odpowiedniej „kategorii zagrożenia” (ang. *hazard*) i oszacowaniu różnych „poziomów narażenia” (ang. *exposure*). Metoda ta umożliwia dobór środków ochronnych dla różnych kategorii zagrożeń i różnych poziomów narażenia.

Kategorie zagrożenia tworzą nanomateriały o podobnych lub zbliżonych ze względu na podobieństwo strukturalne właściwościach fizykochemicznych, toksykologicznych oraz ekotoksykologicznych, jak np.:

- nierozpuszczalne, sztywne, respirabilne i biotrwałe włókna o określonej geometrii i wysokim współczynniku wydłużenia, spełniające kryteria ustanowione dla włókien przez WHO (długość > 5 µm; średnica < 3 µm, współczynnik wydłużenia, czyli stosunek długości do średnicy > 3:1)
- respirabilne, nierozpuszczalne, biotrwałe, sztywne włókna o wysokim współczynniku proporcji (ang. *High Aspect Ratio Nanomaterials, HARNs*), ale niespełniające kryteriów włókien wg WHO
- cząstki respirabilne, nierozpuszczalne, biotrwałe, ziarniste
- cząstki rozpuszczalne, nietrwałe w środowisku, wykazujące specyficzną toksyczność związaną z ich budową/składem chemicznym, np. uwalniające toksyczne jony.

Natomiast poziom narażenia zależy od wszystkich czynników wpływających na prawdopodobieństwo narażenia, zwłaszcza od możliwości emisji cząstek do środowiska pracy.

Narzędzia do oceny ryzyka zawodowego są dostępne w postaci programów komputerowych i opracowań wielu organizacji, np.:

- ECETOC TRA (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals)
<http://www.ecetoc.org/tools/targeted-risk-assessment-tra/>
- Stoffenmanager Nano
<https://nano.stoffenmanager.com/>
- Nanotool (Denmark) (The Danish Environmental Protection Agency, 2011)
<http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2011/12/978-87-92779-11-3.pdf>

- ISO control banding approach

<http://www.safenano.org/knowledgebase/guidance/banding/iso-2014-occupational-risk-management-applied-to-engineered-nanomaterials-control-banding/>

- French ANSES document on control banding

<https://www.anses.fr/en/system/files/AP2008sa0407RaEN.pdf>

- Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials

<https://www.bag.admin.ch/bag/en/home/gesund-leben/umwelt-und-gesundheit/chemikalien/nanotechnologie/sicherer-umgang-mit-nanomaterialien/vorsorgeraster-nanomaterialien-downloadversion.html>

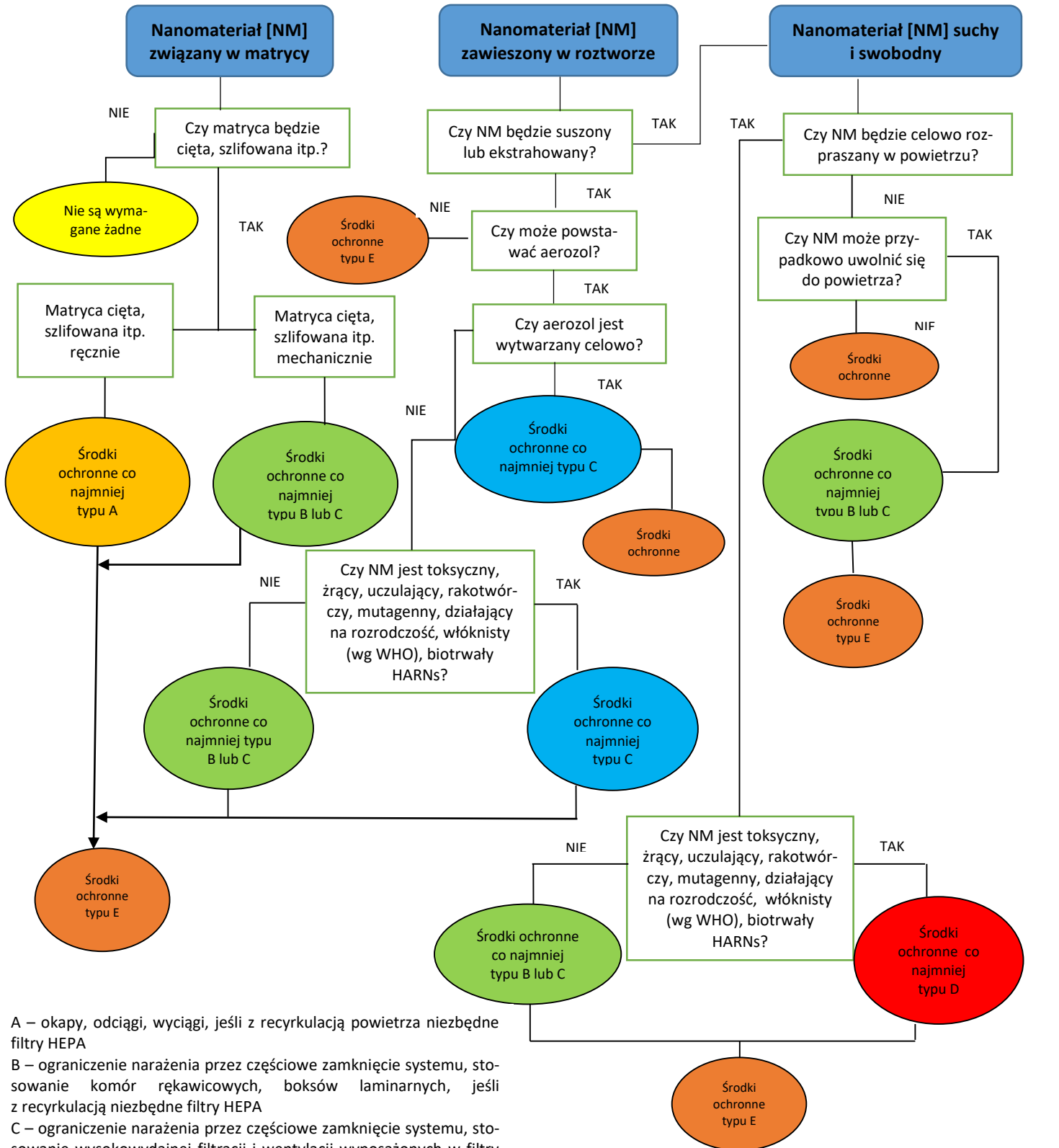
Ograniczanie ryzyka zawodowego

Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization – WHO) zaleca, aby do czasu uzyskania jednoznacznych informacji odnośnie do bezpieczeństwa danego nanomateriału, stosować „zasadę ostrożności”, traktując ten nanomateriał jako potencjalnie niebezpieczny. Należy opracować i stosować środki zapobiegawcze niezbędne do zredukowania narażenia lub też ograniczać ryzyko, utrzymując ekspozycję na tak niskim poziomie, jak jest to racjonalnie możliwe. Przykłady środków zapobiegawczych podano poniżej w tabeli.

| Przykłady środków zapobiegawczych przy pracy z nanomateriałami | |
|--|---|
| Zastąpienie | <ul style="list-style-type: none"> – stosowanie materiału zwilżonego i „wilgotnych” metod obróbki, generujących mniejsze ilości pyłu – związanie nanomateriału pylistego (proszku) w emulsji, żelu, zawiesinie lub paście |
| Środki inżyniersko-techniczne | <ul style="list-style-type: none"> – hermetyzacja i automatyzacja procesów – stosowanie wysokowydajnej filtracji i wentylacji oraz systemów wentylacyjnych, takich jak: odciągi, wyciągi, okapy chemiczne, komory rękawicowe, boksy laminarne – izolowanie procesów lub części wyposażenia przez stosowanie osłon, kurtyn itp. – stosowanie podajników (plastikowe tuleje lub rękawy) |
| Środki administracyjno-organizacyjne | <ul style="list-style-type: none"> – ograniczenie dostępu osobom nieupoważnionym (np. stosowanie kodowanych wejść) – ograniczenie liczby pracowników mających kontakt z nanomateriałem przez stosowanie pracy zmianowej – oznakowanie miejsc o dużym ryzyku tworzenia pyłów i aerozoli |

| | |
|------------------------------|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> – zapewnienie zmywalnych powierzchni (powierzchnie robocze, ściany, podłogi łatwe w utrzymaniu czystości; w przypadku nanomateriałów należących do najwyższych grup ryzyka – podłogi z tworzywa lub żywicy) – właściwa konserwacja systemów zamkniętych – zakaz stosowania większej ilości nanomateriałów niż jest to konieczne – wybór metod pracy, które generują możliwie najmniej aerozoli – szkolenia pracowników w zakresie zwiększenia świadomości zagrożeń i ich unikania – opracowywanie i wdrażanie pisemnych procedur i instrukcji bezpiecznej pracy z nanomateriałem – procedura czyszczenia stanowisk pracy (urządzenia odkurzające wyposażone w filtry HEPA lub metodą „na mokro”, zakaz sprzątania na sucho) – procedura postępowania z odpadami (zamykanie w szczelnych pojemnikach na odpady, stosowanie podwójnych opakowań, unieruchamianie odpadów w żywicy lub cieczy) – stosowanie dobrych praktyk zawodowych (stosowanie mat klejących przy wejściach i wyjściach z pomieszczeń, zabezpieczanie stołów, na których wykonuje się czynności manualne, sorpcyjnym papierem zapobiegającym skażeniu powierzchni itp.) |
| Środki ochrony indywidualnej | <ul style="list-style-type: none"> – ochrony indywidualne dróg oddechowych (maski, półmaski z filtrami klasy nie niższej niż FFP3) lub w przypadku pracy dłuższej – sprzęt ze wspomaganym przepływem powietrza, wyposażony w maski i półmaski skompletowane z filtrem klasy P3 – ochrona oczu (okulary, osłona twarzy) – ochrona rąk (rękawice jednorazowe, stosowanie podwójnych rękawic) – odzież ochronna (fartuchy lub odzież dwuczęściowa dla narażenia krótkotrwałego, kombinezony dla narażenia długotrwałego) |

Poniżej (rys. 1) zaproponowano strategię doboru środków ograniczających narażenie (w zależności od prawdopodobieństwa narażenia i stopnia zagrożenia, które może stwarzać stosowany nanomateriał), opracowaną przez brytyjski Inspektorat Zdrowia i Bezpieczeństwa Pracy (Health and Safety Executive – HSE).



A – okapy, odciąg, wyciągi, jeśli z recyrkulacją powietrza niezbędne filtry HEPA

B – ograniczenie narażenia przez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie komór rękawicowych, boksów laminarnych, jeśli z recyrkulacją niezbędne filtry HEPA

C – ograniczenie narażenia przez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie wysokowydajnej filtracji i wentylacji wyposażonych w filtry HEPA, powietrze odprowadzane do bezpiecznego miejsca na zewnątrz

D – ograniczenie ekspozycji do minimum przez stosowanie systemów zamkniętych. Systemy wentylacyjne wyposażone w filtry HEPA najwyższej klasy

E – środki zwykle stosowane do ograniczenia narażenia (wentylacja ogólna, sprzęt ochrony indywidualnej, organizacyjne środki ograniczania narażenia, dobre praktyki zawodowe, stosowanie zasad bhp)

Rys. 1. Strategia doboru środków ograniczających narażenie w zależności od prawdopodobieństwa narażenia i stopnia zagrożenia, źródło: brytyjski Inspektorat Zdrowia i Bezpieczeństwa Pracy

Więcej informacji o przedstawionych strategiach zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanomateriały oraz o zasadach bezpiecznej pracy z nanomateriałami można uzyskać w następujących publikacjach:

1. ISO/TS 21623:2017. Workplace exposure – Assessment of dermal exposure to nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAA).
2. Nanomaterials Safety Guidelines – Concordia University, EHS-DOC-035 v. 4. https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf (data dostępu: 22.04.2020).
3. 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.
4. 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. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2018-122/pdfs/2018-122.pdf?id=10.26616/NIOSH PUB2018122> (data dostępu: 25.05.2020 r.)
5. OECD (2018). Series on Testing and Assessment Number 88. 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) (data dostępu: 22.05.2020).
6. OECD (2019). Series on Testing and Assessment Number 90. 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) (data dostępu: 22.05.2020).
7. Using nanomaterials at work. Including carbon nanotubes (CNTs) and other biopersistent high aspect ratio nanomaterials (HARNs). HSE 2013. <http://www.hse.gov.uk/pubns/books/hsg272.pdf> (data dostępu: 22.04.2020).
8. WHO (2017). WHO guidelines on protecting workers from potential risks of manufactured nanomaterials. Geneva: World Health Organization; 2017. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.