

Zagrożenia wynikające ze stosowania nanomateriałów w środkach smarnych i sposoby ich monitorowania

Obserwowany od lat rozwój nanotechnologii jest niezmiernie korzystny ze względów technologicznych, ale wiąże się z wciąż nie do końca poznanym ryzykiem zdrowotnym. Dziedziną, w której nanotechnologie mogą przynieść szczególnie duże korzyści ekonomiczne, jest tribologia. W artykule omówiono nanomateriały najczęściej stosowane w środkach smarnych, ich niepożądane skutki zdrowotne oraz przedstawiono propozycje referencyjnych wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu, przydatnych w monitoringu środowiska pracy.

Słowa kluczowe: nanomateriały w tribologii, ryzyko zdrowotne nanomateriałów, wartości referencyjne nanomateriałów

Hazards resulting from the use of nanomaterials in lubricants and ways of monitoring them

The development of nanotechnology, observed for years now, is very good for technological reasons, but it is associated with the still not fully-known health risk. Tribology is a field in which nanotechnologies can bring particularly great economic benefits. This article discusses the most common nanomaterials used in lubricants and their possible adverse health effects. It presents proposed reference values for permissible concentrations in the air, useful in monitoring the working environment.

Keywords: nanomaterials in tribology, health risk posed by nanomaterials, reference values for nanomaterials

Wstęp

Rzeczywisty rozwój nanotechnologii należy do priorytetów badawczych w wielu obszarach nauki i techniki, ujętych w długookresowych strategiach rozwoju Polski i reszty krajów członkowskich Unii Europejskiej. Nanotechnologie obejmują zestaw technik wytwarzania struktur, których co najmniej jeden wymiar zewnętrzny jest w skali nano, tj. od 1 do 100 nanometrów ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), charakteryzujących się specyficznymi właściwościami wynikającymi z takiej wielkości. Struktury te są definiowane jako nanoobiekty, nanocząstki lub nanomateriały [1, 2].

Jedną z dziedzin wiedzy, w której nanotechnologie mogą mieć w przyszłości istotne dla gospodarki i środowiska zastosowanie, jest tribologia. Tribologia (gr. *tribos* – tarcie, *logos* – wiedza) obejmuje badania nad tarcieniem,

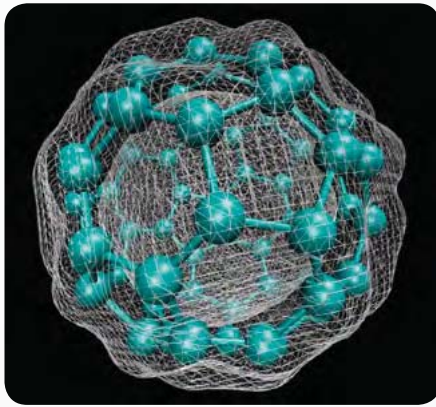
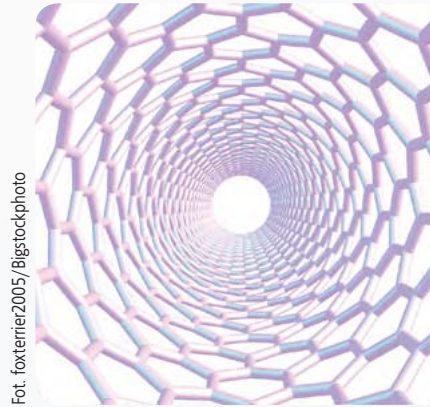
zużyciem i smarowaniem zespołów ruchomych maszyn i urządzeń. Procesy tarcia powodują duże straty ekonomiczne – wywołane zużyciem materiałów i energii – dlatego od lat poszukuje się rozwiązań w dziedzinie inżynierii powierzchni i środków smarnych, które pozwoliłyby na ich ograniczenie. Prognozy rynku środków smarnych zakładają, że do 2020 r. ok. 10-35% smarów będzie zawierało w swoim składzie nanokomponenty [3]. Problem jednak w tym, że zgodnie z wnioskami wypływającymi z raportów toksykologicznych, stosowanie nanomateriałów, niezmiernie korzystne ze względów technologicznych, wiąże się z nie do końca poznanym ryzykiem zdrowotnym [4, 5].

Celem artykułu jest omówienie nanokomponentów stosowanych najczęściej w środkach smarnych, korzyści technologicznych z tym związanych, jak również skutków

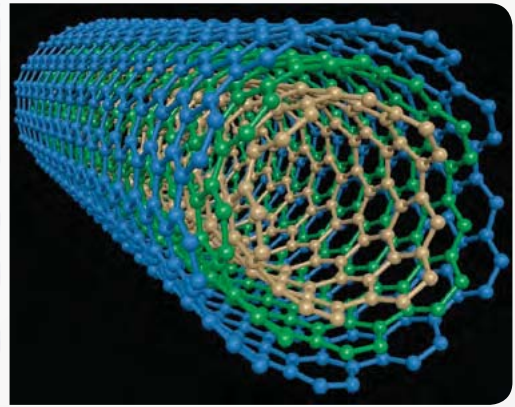
zdrowotnych z tego wynikających oraz przedstawienie szeregu propozycji referencyjnych wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu, przydatnych w monitoringu środowiska pracy, opracowanych w różnych krajach przez różne zespoły badawcze.

Nanomateriały stosowane w środkach smarnych

Najczęściej w badaniach nad poprawą właściwości tribologicznych środków smarnych rozważa się wykorzystanie nanostruktur pochodzenia węglowego, metalicznego, warstwowych glinokrzemianów, polimerów oraz różnych kombinacji tych składników, tworzących układy hybrydowe o wzmożonych właściwościach smarnych [6-9].

Rys. 1. Fuleren C₆₀ (buckyball)Fig. 1. Fullerene C₆₀ (buckyball)

Fot. foxterrier2005/Bigstockphoto



Fot. ogweny/Bigstockphoto

Rys. 2. Nanorurki węglowe. Po lewej: jednościenne (SWCNT), po prawej: wielościenne (MWCNT)

Fig. 2. Carbon nanotubes. Left: Single-walled carbon nanotubes (SWCNT), right: multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)

Wśród nanostruktur pochodzenia węglowego można wyróżnić: fulereny, nanorurki i nanoczebki węglowe, grafit i grafen.

Fulereny są odmianą alotropową węgla występującego w formie cząsteczkowej (w odróżnieniu do odmian alotropowych występujących w postaci atomowej, czyli diamentu i grafitu). Składają się z parzystej liczby atomów węgla, tworząc zamkniętą, pustą w środku, przestrzenną strukturę. Najbardziej znanym fulerem jest C₆₀ (buckyball), (rys.1.).

Fulereny są stabilne chemicznie i nierozpuszczalne w wodzie. Zdypergowane w oleju mineralnym poprawiają jego charakterystykę tribologiczną – wprost proporcjonalnie do ich ilości zmniejsza się współczynnik tarcia oleju, co wykazały badania [7]. Poza tym fulereny mają zdolność do wiązania w swojej strukturze metali przejściowych (np. żelaza), co również wpływa korzystnie na ich właściwości smarne.

Inną odmianą alotropową węgla jest grafit, charakteryzujący się heksagonalną, warstwową strukturą wewnętrzną, decydującą o jego własnościach smarnych. Grafit ma też dużą odporność chemiczną i termiczną – może być stosowany w temperaturze do 550 °C [6-8].

Do nanostruktur opartych na węglu, o podobnej do fulerenów, kulistej formie, należą nanoczebki węglowe (CNO – nano-onions). Zbudowane są z heksagonalnych monowarstw grafitowych i charakteryzują się właściwościami podobnymi do kulek łożyskowych. Zdypergowane w oleju syntetycznym wpływają lepiej na jego właściwości tribologiczne niż grafit [6, 7].

Nanorurki węglowe to jedno- lub wielowarstwowe struktury grafenowe o przekroju kolistym i o dużym stosunku długości do średnicy. Są bardzo zróżnicowane pod względem rozmiarów, kształtów i struktury. Mogą mieć kształt włókniasty 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 Na-

notubes – MWCNT), (rys.2.). Wpływają na wzrost właściwości mechanicznych, zwiększają przewodnictwo cieplne i elektryczne, obniżają współczynnik tarcia oraz szybkość starzenia komponentu olejowego smaru. Zawartość MWCNT w oleju bazowym na poziomie 0,45% powoduje obniżenie jego 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. MWCNT łatwo ulegają modyfikacji powierzchni i mają zdolność do niemal beztarciowego ślizgania się wewnętrznych nanorurek [8].

Nanostruktury metali i związków metali zapobiegają zatarciom i spowalniają zużywanie się elementów, w odniesieniu do których są stosowane, a co również istotne, są odporne na działanie wielu czynników fizycznych. Umożliwia to 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 (miedź, nikiel), tlenków (cynku, miedzi, cyrkonu, krzemu, glinu, tytanu), siarczków i selenków (molibdenu, wolframu) oraz pierwiastków ziem rzadkich (cer, cyrkon, itr) [6-8]. Siarczki i selenki wolframu i molibdenu doskonale właściwości smarne zawdzięczają strukturze warstwowej, a dodatkowo mogą być syntetyzowane w postaci struktur podobnych do fulerenów (inorganic fullerene-like material, np. IF-MoS₂), [9].

Zastosowanie nanokomponentów jest bardzo korzystne pod względem ekonomicznym. Przede wszystkim wpływa na zmniejszenie energochłonności procesów tribologicznych, poprzez poprawę funkcjonowania urządzeń przemysłowych, poprawę ich właściwości przeciwzużyciowych i przeciwzatarciowych. Szacuje się, że w krajach uprzemysłowionych, dzięki wynalazkom w dziedzinie tribologii oszczędzającym zużycie energii, można za-

oszczędzić środki finansowe odpowiadające wartości nawet ok. 0,4% produktu krajowego brutto [3]. W samym tylko przemyśle motoryzacyjnym, dzięki zastosowaniu nanomateriałów zmniejszających tarcie powierzchni, można osiągnąć nawet 30% oszczędności energii [10]. Niektóre źródła podają, że zastosowanie np. siarczku molibdenu zmniejsza tarcie w silniku nawet o 60%, a zużycie paliwa od 10% do 25%. Nanorurki węglowe MWCNT mogą zmniejszyć zużycie elementów silnika nawet o 70-75%, a dodanie nanokomponentu CuO do oleju smarowego w ilości 0,5% może zmniejszyć tarcie o 24% i obniżyć zużycie elementów układu napędowego pojazdu (skrzyni biegów) o 53% w porównaniu z olejem bez nanododatku [11, 12].

Zastosowanie nanokomponentów w smarach stosowanych w motoryzacji i lotnictwie jest też bardzo korzystne dla środowiska, z uwagi na obniżenie dzięki nim emisji cząstek stałych, co ogranicza skażenie powietrza, wody i gleby. Dodanie nanocząstek CeO₂ (5-25 nm) do paliwa (< 5%) zwiększa co prawda jego stężenie w środowisku, ale obniża o ponad 30% emisję ultradrobnych cząstek spalin Diesla [10]. Cząstki stałe są odpowiedzialne za powstawanie chorób układu oddechowego, sercowo-naczyniowego i alergicznych, więc ograniczenie ich emisji przekłada się na zmniejszenie zachorowalności wśród ludzi.

Domieszki nanomateriałów (w ilości 0,5-30% masy smaru) stosuje się zarówno w odniesieniu 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 smarne, składające się często w 90% ze związków typu MX_n, gdzie „M” to metale, takie jak molibden, czy wolfram, a „X” to np. siarka lub selen. Suche środki smarne są stosowane w postaci proszków i aerozoli, co może prowadzić do znacznej

emisji do środowiska (w tym środowiska pracy) cząstek stałych, zawierających nanomateriały. Również w przypadku smarów ciekłych i plastycznych podczas tarcia mogą być uwalniane do środowiska nie tylko substancje bazowe, ale i nanomateriały.

Substancje, które wykorzystuje się jako dodatki do smarów (m.in. fulereny, nanorurki węglowe, tlenki wielu metali – cynku, glinu, tytanu) zostały uznane przez Międzyrządowy Program Rozważnego Zarządzania Substancjami Chemicznymi (*Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals* – IOMC) jako stwarzające nierozpoznane zagrożenia, jeśli występują w postaci nanometrycznej [4].

Potencjalne zagrożenia dla zdrowia niektórych nanokomponentów środków smarnych

Wiele badań wskazuje, że właściwości biologiczne substancji w formie nanometrycznej mogą się różnić zasadniczo od właściwości substancji w formie standardowej. Przede wszystkim rozmiar (1-100 nm) znacząco wpływa na zmianę właściwości fizykochemicznych substancji, a tym samym – na ich właściwości toksyczne [4, 5, 13].

Podstawową drogą narażenia na nanomateriały jest układ oddechowy. Jedną z teorii wyjaśniających mechanizm ich toksycznego działania za podstawę przyjmuje podobieństwo nanomateriałów do biologicznego działania frakcji ultradrobnych pyłów środowiskowych (o średnicy równoważnej z rozmiarami nanocząstek). Dane epidemiologiczne wskazują, że frakcja ta jest odpowiedzialna za powstawanie stanów zapalnych, prowadzących do zaburzeń w funkcjonowaniu układu oddechowego i układu krążenia człowieka [13]. Teorię tę potwierdzają zarówno badania nanomateriałów wykonywane na zwierzętach, jak i wyizolowanych komórkach (*in vitro*). Reakcje zapalne w komórkach mogą powodować zmiany genotoksyczne i prowadzić do śmierci komórkowej (w wyniku apoptozy i nekrozy), co przekłada się na zmiany w całym organizmie w postaci uogólnionych stanów zapalnych, zwłóknień tkanek i procesów nowotworzenia.

Szczególną rolę w powstawaniu reakcji zapalnych przypisuje się makrofagom. Komórki te mają zdolność fagocytozy (pochlania) i wchodzi w skład układu siateczkowo-śródbłonkowego (fagocytarnego) płuc, który jest naturalnie przystosowany do eliminacji zanieczyszczeń środowiskowych, wnikających do dróg oddechowych. W przypadku nanomateriałów słabo rozpuszczalnych i ziarnistych o dużej powierzchni właściwej, makrofagi stają się zbyt mało „wydolne” i nie nadążają z usuwaniem cząstek, wskutek czego mogą one długo zalegać w komórkach płuc i w kon-

sekwencji powodować tzw. „przeładowanie płuc” nanocząstkami [5, 13]. W badaniach na zwierzętach wykazano znaczne różnice w procesie oczyszczania się płuc w zależności od wielkości cząstek. Połowiczny czas retencji nanocząstek TiO_2 w pęcherzykach płucnych wynosił w przypadku cząstek o wielkości 250 nm – 117 dni, natomiast w przypadku cząstek o wielkości 20 nm – 541 dni [14]. Długi czas depozycji nanocząstek w płucach sprzyja ich penetracji do komórek nabłonka dróg oddechowych, krwiobiegu lub układu limfatycznego. Poza tym nanocząstki zalegające w płucach powodują powstawanie reakcji zapalnych i, w konsekwencji, prowadzą do uszkodzenia tkanki płucnej. Badania na zwierzętach wykazały, że efekt „przeładowania płuc” jest odpowiedzialny za mechanizm działania rakotwórczego nanometrycznego ditlenku tytanu (TiO_2) i sadzy technicznej (*carbon black*). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (*International Agency for Research on Cancer* – IARC) skategoryzowała te substancje jako „przypuszczalnie rakotwórcze” u ludzi przy narażeniu drogą oddechową (grupa 2B wg IARC), [15]. Nie można zatem wykluczyć, że podobne działania mogą wykazywać inne nanomateriały.

Duże obawy związane są zwłaszcza z nanomateriałami o tzw. wysokim współczynniku kształtu (*High Aspect Ratio Nanomaterials* – HARNs), których stosunek długości cząstki do jej średnicy jest większy niż 3:1. Należą do nich nanomateriały włókniste, takie jak nanorurki węglowe oraz wiele nanometrycznych struktur metali. Nanomateriały włókniste z jednej strony uszkodzają makrofagi, powodując zaburzenia procesu fagocytozy i wpływając na proces eliminacji cząstek z organizmu, a z drugiej – wykazują dużą zdolność do fibrogenyzy (zwłóknienia tkanki), prowadząc do powstawania zmian rakotwórczych (mesothelioma), podobnie jak to ma miejsce w przypadku działania np. włókien azbestu [5, 13]. Zdaniem ekspertów z IARC istnieją wystarczające dowody na działanie rakotwórcze szczególnego typu nanorurek – MWCNT-7, które zaklasyfikowano do grupy 2B. 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. [16]. 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 [17].

Nanocząstki pochodzenia metalicznego stanowią bardzo niejednorodną grupę pod względem toksycznego działania – podobnie jak ich odpowiedniki o większym rozmiarze

cząstek (*bulk*). Większość metali w postaci macierzystej stanowi zagrożenie dla zdrowia: wykazują działanie toksyczne, rakotwórcze, mutagenne, szkodliwe na rozrodczość, neurotoksyczne, alergiczne. Dlatego też, biorąc pod uwagę wysoką reaktywność chemiczną nanocząstek metali na poziomie molekularnym, przypuszcza się, że mogą wykazywać toksyczność na poziomie, co najmniej takim jak forma *bulk* lub większą. Badania eksperymentalne, prowadzone na zwierzętach narażanych 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, ale także w mózgu, wątrobie, śledzionie, nerkach, gruczołach limfatycznych, komórkach układu rozrodczego [4, 5, 18].

Kontrola środowiska pracy

Do oceny ryzyka stwarzanego przez nanomateriały istotna jest wiedza, czy i w jakiej ilości uwalniają się one do środowiska pracy i czy mogą stanowić realne zagrożenie dla zdrowia. Jednym ze sposobów zapobiegania szkodliwym oddziaływaniom substancji chemicznych w środowisku pracy jest ustalanie i przestrzeganie limitów narażenia zawodowego, czyli stężeń substancji chemicznych, poniżej których nie wystąpią niekorzystne skutki zdrowotne. W Polsce i na świecie nie ma ustalonych przepisami prawa wartości normatywnych higienicznych w odniesieniu do nanomateriałów. Do oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nie zaleca się stosowanie bezpomiarowych metod oceny ryzyka [19-21]. Niemniej jednak, w związku z rozwojem metod pomiarowych, wzrostem ilości danych dotyczących toksykologii oraz emisji nanomateriałów do środowiska w wyniku różnych procesów technologicznych, a także wymagań rozporządzenia REACH dotyczących rejestracji nanomateriałów, wartości referencyjne dopuszczalnych stężeń dla niektórych nanomateriałów są opracowywane zarówno przez instytuty badawcze, jak i przemysłowe (tab.).

Podsumowanie

Rozwój nowoczesnych środków smarnych, do składu których dodawane są nanomateriały, ma ogromne znaczenie ekonomiczne dla gospodarki narodowej, indywidualnej i ochrony środowiska. Z drugiej strony stwarza nowe zagrożenia wynikające z nieznanymi w dużej mierze właściwościami biologicznymi nanomateriałów. Nanomateriały poprawiające właściwości tribologiczne (m.in. fulereny, nanorurki węglowe, siarczki i selenki wolframu i molibdenu) będą miały w najbliższym czasie coraz większe zastosowanie przemysłowe i komercyjne, w związku z tym należy się

Tabela. Propozycje referencyjnych wartości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy dla wybranych nanomateriałów (cyt. za [5])

Table. Proposed reference values for permissible concentrations of selected nanomaterials in the working environment (cited after [5])

Nanomateriał	Wartość normatywu higienicznego	Źródło
MWCNT (Baytubes)	8 h TWA = 0,05 mg/m ³	Bayer, 2010 (Niemcy)
MWCNT (Nanocyl NC 7000)	8 h TWA = 0,0025 mg/m ³	Nanocyl, 2009 (Belgia)
CNTs (SWCNT i MWCNT)	8 h TWA = 0,001 mg/m ³	NIOSH, 2013 (USA)
SWCNT i MWCNT	OEL(PL) = 0,03 mg/m ³	NEDO, 2011 (Japonia)
SWCNT i MWCNT (nanorurki dla których nie można wykluczyć działania podobnego do azbestu)	NRV = 0,01 włókien/cm ³	RIVM (Holandia)
SWCNT i MWCNT (nanorurki węglowe dla których można wykluczyć działanie podobne do azbestu)	NRV = 40 000 cząstek/cm ³	RIVM (Holandia)
SWCNT i MWCNT - nanorurki węglowe spełniające kryteria dla włókien wg WHO	NRV = 10.000 włókien/m ³	IFA, 2012 (Niemcy)
MWCNTs	DNEL = 0,02 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe, zapalenie płuc) DNEL = 0,004 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe, działanie immunotoksyczne)	KE, 2010
MWCNTs	DNEL = 0,034 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne przewlekłe, zapalenie płuc); DNEL = 0,0007 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne przewlekłe, działanie immunotoksyczne)	KE, 2010
Fulereny	DNEL = 0,044 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne krótkotrwałe)	KE, 2010
Fulereny	DNEL = 0,0003 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne przewlekłe)	KE, 2010
Fulereny C ₆₀	NRV = 40 000 cząstek/cm ³	RIVM (Holandia)
Fulereny C ₆₀	OEL(PL) = 0,39 mg/m ³	NEDO, 2011 (Japonia)
TiO ₂ (21 nm)	DNEL = 0,017 mg/m ³ (narażenie inhalacyjne przewlekłe)	KE, 2009
TiO ₂ (< 100 nm)	REL = 0,3 mg/m ³	NIOSH, 2011 (USA)
TiO ₂ (> 100 nm)	REL = 2,4 mg/m ³	NIOSH, 2011 (USA)
TiO ₂ (< 100 nm)	OEL(PL) = 0,6 mg/m ³	NEDO (Japonia)
TiO ₂ (< 100 nm)	OEL < 0,5 mg/m ³	AGS (Niemcy)
TiO ₂ (< 100 nm)	NRV = 40 000 cząstek/cm ³	RIVM (Holandia)
Sadza techniczna	8h TWA = 3,5 mg/m ³ (PEL)	HSE, 2013 (UK); NIOSH, 2007 (USA)
Sadza techniczna	NRV = 40 000 cząstek/cm ³	RIVM (Holandia)
Nano - Ag, Fe, Au, Pb, La, TiO ₂ , CeO ₂ , ZnO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , SnO ₂ , CoO, glinokrzemiany (nanoglinki)	NRV = 20 000 cząstek/cm ³	RIVM (Holandia)
Metale, tlenki metali i inne biotrwale nanomateriały o gęstości > 6.000 kg/m ³	NRV = 20 000 cząstek/cm ³	IFA, 2012 (Niemcy)
Nanomateriały biotrwale, ziarniste, o gęstości < 6.000 kg/m ³	NRV = 40 000 cząstek/cm ³	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 wobec nanomateriałów (*nano reference values*); DNEL - pochodny poziom niepowodujący zmian (*derived no-effect level*); REL – rekomendowany poziom narażenia (*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.

spodziewać, że może wzrastać liczba osób potencjalnie narażonych na skutki ekspozycji na nie. Z tego względu należy podejmować działania w kierunku określenia toksyczności nanomateriałów oraz szeroko rozumianych środków prewencyjnych, uwzględniających

nie tylko rozwiązania technologiczne, ale i wzrost świadomości zagrożeń u pracowników. Takie działania są m.in. podejmowane w CIOP-PIB w ramach IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”.

BIBLIOGRAFIA

- [1] 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)
- [2] ISO TS /27687:2008 Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects - Nanoparticle, nanofibre and nanoplate
- [3] Chandler B. Nanolubricants. Presentation for THECIS. <https://pl.scribd.com/document/143271650/Chandler-Nanolubricants-Presentation-for-THECIS>
- [4] OECD (2012), Environment, Health and Safety Publications. Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials. Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials. No. 33. ENV/JM/MONO(2012)8
- [5] Drew R. and Hagen T. (2015). Engineered Nanomaterials: An Update on the Toxicology and Work Health Hazards. Safe Work Australia, ISBN 978-1-76028-042-0
- [6] Płaza S., Margielewski L., Celichowski G. *Wstęp do tribologii i trybochemia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego. Łódź 2005. ISBN 83-7171-909-4
- [7] Krasodomski W., Rembiesa-Śmiszek A., Skibińska A. *Nanocząstki w środkach smarowych*. „Nafta-Gaz” 2003,3:220-226
- [8] Krasodomski M., Krasodomski W., Ziemiański L. *Nanotechnologia a przemysł naftowy*. „Nafta-Gaz” 2009, 1: 83-92
- [9] Zhmud B., Pasalskiy B. Nanomaterials in Lubricants: An Industrial Perspective on Current Research. *Lubricants* 2013, 1, 95-101; doi:10.3390/lubricants1040095
- [10] Cassee F.R., Van Balen E.C., Singh C., Green D., Muijser H., Weinstein J., Dreher K. 2010. Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive. *Crit. RevToxicol.* 41, 213-229
- [11] http://www.silkony.elub.pl/dwusiarczek_molibdenu.php
- [12] 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
- [13] ECETOC Technical Report No. 122. (2014). Poorly Soluble Particles / Lung Overload ISSN-2079-1526-122 (online)
- [14] Oberdörster G., Ferin J., Lehnert B.E. Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *EnvironHealthPerspect.* 1994, 102,173-179
- [15] IARC Monographs 93 (2010). Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>
- [16] IARC Monographs 111 (2017). Some nanomaterials and some fibres. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol111/mono111.pdf>
- [17] 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
- [18] Zapór L. *Toksyczność nanocząstek metali. Wybrane zagadnienia*. „Przemysł Chemiczny” 2012, 91 (6), 1000-1003
- [19] ISO /TS 12901-1:2012 – Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches
- [20] ISO /TS 12901-2:2014 – Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Use of the control banding approach
- [21] Pośniak M., Dobrzyńska E., Szewczyńska M. *Projektowane nanomateriały w środowisku pracy: Narzędzia do oceny ryzyka*. „Przemysł Chemiczny” 2012, 91, 4:588-593

Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.