

# Nanomateriały ceramiczne

## – potencjalne czynniki ryzyka zawodowego

Nanomateriały mają coraz większe zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki, w tym również w przemyśle ceramicznym. W artykule podsumowano ostatnie doniesienia naukowe na temat toksyczności nanomateriałów, w tym surowców ceramicznych. Jako przykład sposobu zapobiegania ewentualnemu narażeniu podczas pracy z nanomateriałami przedstawiono, opracowaną przez HSE strategię doboru środków ograniczających narażenie w zależności od stopnia zagrożenia, jaki stanowi stosowany nanomateriał.

*Słowa kluczowe: nanomateriały, toksyczność nanomateriałów, narażenie podczas pracy, surowce ceramiczne*

### Ceramic nanomaterials – the potential occupational risk factors

Nanomaterials use frequency has been rising in numerous industries, including the ceramic sector. This article summarizes the recent scientific reports on the toxicity of nanomaterials, including nanoceramics. An example of how to prevent potential risk of exposure during work with nanomaterials, is shown in the strategy of selecting protective measures depending on the level of hazard which the specific nanomaterial, drawn up by the HSE.

*Keywords: nanomaterials, toxicity of nanomaterials, exposure during work, nanoceramics*

Fot. GLOCK/Bigstockphoto

### Wstęp

Pojęcie „ceramiki” jest bardzo szerokie i obejmuje trzy podstawowe grupy materiałów: ceramikę gospodarczo-użytkową (porcelana i kamionka stołowa, ceramiczne wyroby artystyczne, armatura sanitarna itp.), budowlaną (cegła budowlana i szamotowa, dachówka, terrakota) oraz techniczną (porcelanowe izolatory elektrotechniczne, świece zapłonowe itp.). W ostatnich latach obserwuje się rozwój ceramiki technicznej o wysokiej jakości, określanej mianem „specjalnej” lub „zaawansowanej”. W zależności od rodzaju i właściwości produktów, ceramikę specjalną dzieli się na: konstrukcyjną (inżynierską), w której najważniejsze znaczenie mają własności mechaniczne oraz funkcjonalną, w której największy nacisk kładzie się na rozwój właściwości

elektrycznych, magnetycznych, optycznych, termicznych oraz tzw. biotolerancji (stąd dalszy podział na podgrupy: elektroceramika, magneto-ceramika, optoceramika, termoceramika, bioceramika), [1].

Surowce wykorzystywane do produkcji ceramiki specjalnej to:

- materiały tlenkowe jak: tlenki glinu, cyrkonu, tytanu, krzemu, magnezu, cynku, żelaza, wapnia, itru ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ )

- materiały glinokrzemianowe, pochodne montmorylonitu, bentonit, kaolinit

- materiały węglowe (nanorurki i nanowłókna węglowe)

- materiały węglkowe (węgliki wolframu, tytanu, krzemu), azotkowe, borkowe, krzemkowe, grafitowe oraz tzw. szkła specjalne, hydroksyapatyty [1].

Szczególne właściwości ceramice specjalnej nadają wymienione surowce o wielkości w skali nanometrycznej (1 – 100 nm, nanomateriały). Zwiększają wytrzymałość mechaniczną, plastyczność i odporność na ścieranie oraz zmniejszają kruchość wyrobów. Z tego względu wzrasta ich wykorzystanie, zarówno pod względem ilości (tonażu), jak i obszarów zastosowań. Dużą perspektywę rozwoju mają zwłaszcza nanomateriały tlenkowe. W ostatniej dekadzie notuje się też intensywny wzrost produkcji i zastosowań jako nanododatków wielowarstwowych glinokrzemianów (nanoglinki, nanoclay) oraz krzemionek [2].

Biorąc pod uwagę szeroki obszar zastosowań nanomateriałów ceramicznych należy się spodziewać, że będzie wzrastać liczba osób potencjalnie narażonych na ich działanie. W wielu raportach naukowych [2-6] podkreśla

się, że zagrożenia związane ze stosowaniem tych nanomateriałów są w niewystarczającym stopniu rozpoznane, w związku z czym rośnie obawa ich wpływu na zdrowie człowieka, zwłaszcza w środowisku pracy, gdzie może wystąpić narażenie przewlekłe lub ekspozycja na wysokie stężenia (np. w sytuacjach awaryjnych).

### Potencjalne zagrożenia zdrowotne powodowane przez nanomateriały

Specyficzne właściwości morfologiczne i fizykochemiczne nanomateriałów, takie jak: wielkość, kształt (zwłaszcza włóknisty i ziarnisty) i pole powierzchni zwiększają aktywność biologiczną nanocząstek w porównaniu z tymi samymi substancjami o większym wymiarze. Wielkość (w skali 1–100 nm) umożliwia nanocząstkom swobodne przenikanie przez błony komórkowe, oddziaływanie na poszczególne struktury wewnątrz komórek i zaburzenie ich funkcji. Cząstki ziarniste o dużej powierzchni właściwej oraz cząstki włókniste mogą zaburzać działanie naturalnych mechanizmów usuwania cząstek z płuc (klirens).

Wśród mechanizmów działania nanomateriałów wymienia się przede wszystkim ich wpływ na produkcję wolnych rodników tlenowych (RFT), prowadzącą do powstawania stresu oksydacyjnego w komórce. RFT mogą uszkadzać w komórce białka, lipidy wchodzące w skład błon komórkowych oraz bezpośrednio materiał genetyczny (DNA), inicjując zmiany nowotworowe. Stres oksydacyjny może również indukować uwalnianie mediatorów reakcji zapalnych w komórkach, co przekłada się na stany zapalne w tkankach, a w konsekwencji może również prowadzić do procesów nowotworowych [2-6].

Najczęściej opisywane w raportach toksykologicznych skutki narażenia na nanomateriały to [2-6]:

- stany zapalne płuc prowadzące do alergii i astmy, a nawet zmian nowotworowych, powodowane przez nanocząstki słabo rozpuszczalne i ziarniste, które, z uwagi na dużą powierzchnię właściwą, osłabiają wydolność makrofagów odpowiedzialnych za proces fagocytozy, będący podstawowym mechanizmem w usuwaniu cząstek z płuc. W efekcie cząstki te (określane mianem cząstek biotrwałych) spowalniają proces oczyszczania się płuc, ulegają długotrwałej depozycji w pęcherzykach płucnych, wskutek czego dochodzi do tzw. przeładowania płuc. Znamienne jest, że taki mechanizm działania wykazują cząstki, które w postaci większej (mikro) wykazują niską toksyczność. Przykładem jest działanie 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

na człowieka (grupa 2B wg IARC), [7-8]. Badania na zwierzętach wykazały, że mechanizm działania rakotwórczego nano- $\text{TiO}_2$  ma charakter wtórny i jest związany z efektem „przeładowania płuc”, natomiast nie jest właściwy dla  $\text{TiO}_2$  jako substancji chemicznej. Istnieje zatem obawa, że podobne działania mogą wykazywać inne nanomateriały.

- zmiany zwłóknieniowe tkanki mięszkowej płuc, powodowane przede wszystkim przez nanomateriały o tzw. wysokim współczynniku kształtu (HARNs – *High Aspect Ratio Nanomaterials*), czyli te, w których stosunek długości cząstki do jej średnicy jest większy niż 3:1. Należą do nich nanomateriały włókniste, takie jak nanorurki węglowe (CNT – *Carbon Nanotubes*) oraz wiele nanometrycznych struktur metali (nanodruty srebra i tlenku niklu, nanopręty złota i srebra, nanowłókna ditlenku tytanu). Nanomateriały włókniste z jednej strony uszkadzają makrofagi powodując zaburzenia procesu fagocytozy i wpływając na klirens cząstek, z drugiej strony wykazują dużą zdolność do fibrogenyzy (zwłóknienie tkanki), prowadząc do powstawania zmian rakotwórczych (mesothelioma), podobnie jak to ma miejsce w przypadku działania np. włókien azbestu.

- zmiany w układzie sercowo-naczyniowym (zaburzenia rytmu serca, zmiany w układzie krzepnięcia krwi), które mogą być następstwem reakcji zapalnych, wynikających z bezpośredniej interakcji nanocząstek z krwinkami (czerwonymi i białymi), płytkami krwi lub komórkami wyściełającymi ściany naczyń krwionośnych. Zmiany takie wykazywano głównie w przypadku nanocząstek metali, nanorurek węglowych, fulerenów.

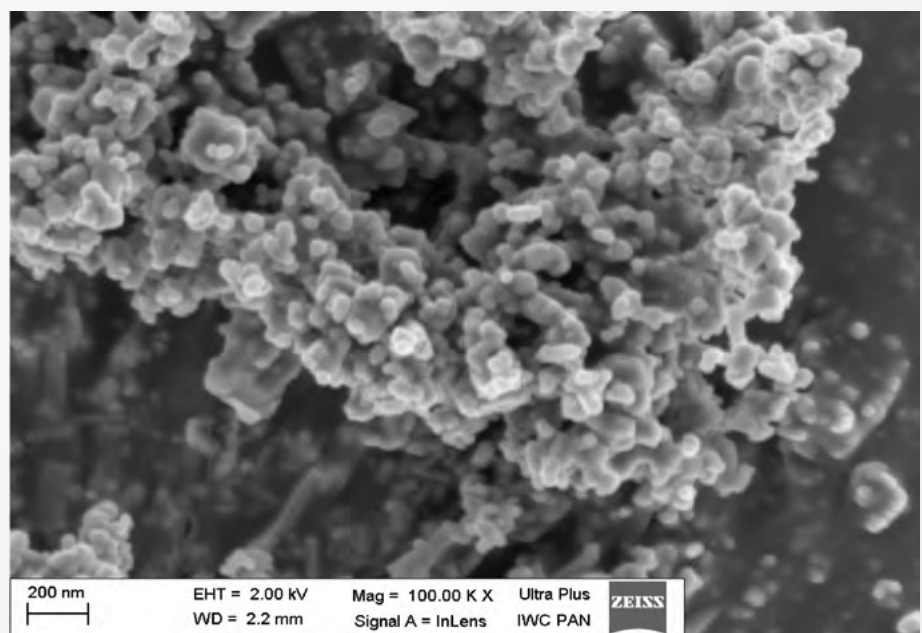
- zmiany neurologiczne w tym zmiany patologiczne w mózgu, powodowane głównie przez metale i tlenki metali.

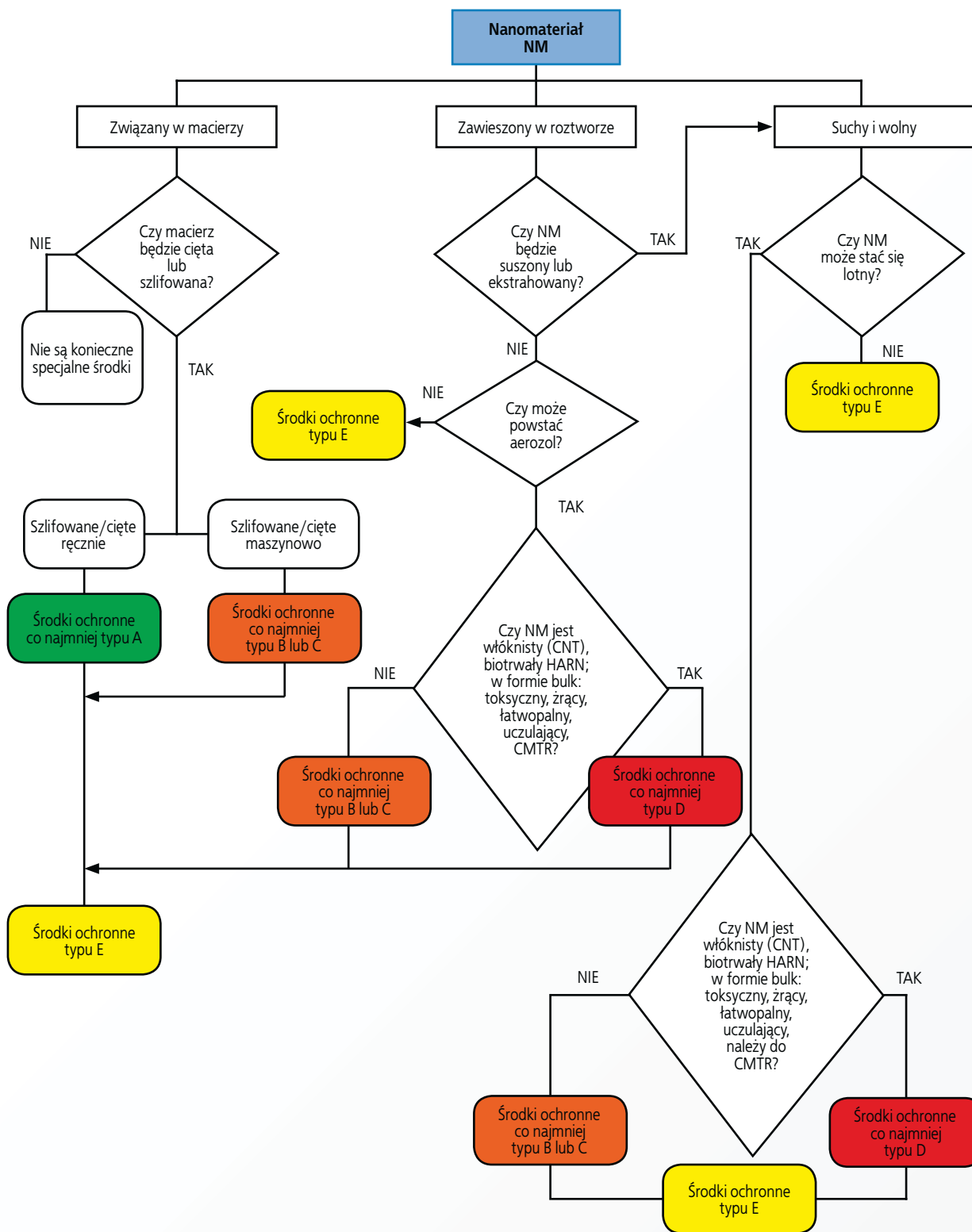
- kumulacja w narządach wewnętrznych, wątrobie, nerkach, śledzionie, gruczołach limfatycznych, komórkach układu rozrodczego. Zmiany obserwowane były w przypadku nanorurek węglowych, metali i tlenków metali, po narażeniu inhalacyjnym zwierząt doświadczalnych.

- zmiany genotoksyczne (CNT, ZnO,  $\text{SiO}_2$ ).

Dane toksykologiczne wskazują, że wśród surowców stosowanych w ceramice technicznej potencjalnie największe zagrożenie związane jest z nanomateriałami tlenkowymi i metalami [2-6]. Większość metali o wymiarze cząstek większym niż 100 nanometrów (tzw. postać *bulk*) stanowi zagrożenie dla zdrowia (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 one wykazywać poziom toksyczności w stopniu co najmniej takim, jak cząstki większe.

Jednak nie wszystkie nanomateriały należy uważać *a priori* za toksyczne tylko dlatego, że posiadają wymiar w skali nano [2,9]. W stosunku do wielu nanomateriałów nie ma jednoznacznych wyników badań potwierdzających ich szkodliwe działanie (nanogiłki, ditlenek cyrkonu, hydroksyapatyty, materiały węglkowe). Należy również oddzielić narażenie zawodowe od konsumenckiego. W produktach przeznaczonych dla konsumentów nanomateriały są związane w postaci kompozytów, polimerów itp. i nie stanowią zagrożenia w takim stopniu, jak podczas ich produkcji.





Rys. Strategia doboru środków ograniczających narażenie na nanomateriały (opracowano na podstawie [11, 15]  
 Objaśnienia: NM – nanomateriał; CNT – nanorurki węglowe; HARN – nanomateriały o wysokim współczynniku kształtu; CMTR – rakotwórcze, mutagenne, teratogenne, działające szkodliwie na rozrodczość

Fig. The strategy for setting protective measures to reduce the exposure to nanomaterials (compiled on the basis 11, 15).

Explanations: NM – Nanomaterial; CNT – Carbon Nanotubes; HARN – High Aspect Ratio Nanomaterials; CMTR – Carcinogenic, Mutagenic, Toxic to Reproduction

- Typ A** – stosowanie odciągów, wyciągów, okapów chemicznych
- Typ B** – ograniczenie narażenia poprzez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie komór rękawicowych, boksów laminarnych
- Typ C** – ograniczenie narażenia poprzez częściowe zamknięcie systemu, stosowanie wysoko wydajnej filtracji i wentylacji wyposażonych w filtry HEPA
- Typ D** – ograniczenie ekspozycji do minimum przez stosowanie systemów zamkniętych; systemy wentylacyjne wyposażone w filtry HEPA najwyższej klasy
- Typ E** – środki zwykle stosowane do ograniczania narażenia w miejscu pracy w przypadku narażenia na substancje chemiczne (np. wentylacja ogólna pomieszczenia, w razie potrzeby wentylacja miejscowa wyciągowa i/lub obudowa źródła emisji, sprzęt ochrony indywidualnej, organizacyjne środki ograniczania narażenia, stosowanie zasad bhp)

## Potencjalne narażenie zawodowe. Strategia doboru środków zapobiegawczych

Tworzywa ceramiczne wytwarza się głównie z proszków. Narażenie zawodowe może nastąpić przede wszystkim podczas produkcji materiałów ceramicznych na takich etapach, jak: sporządzanie dyspersji nanoprošków, granulowanie, przygotowywanie gęstwy (zawiesiny proszku w cieczy), odlewanie z gęstwy, formowanie wtryskowe, krojenie (cięcie), prasowanie na gorąco, końcowa obróbka mechaniczna spieków (szlifowanie, cięcie, skrawanie, polerowanie), łączenie ceramiki (lutowanie, spawanie).

Największe zagrożenie stanowią czynności i procesy otwarte, przebiegające z możliwością uwalniania dużej ilości pyłów i aerozoli, takie jak: pakowanie i rozpakowywanie surowców (otwieranie naczyń, zaworów, uszczelek, opróżnianie worków); ważenie, mielenie, mieszanie proszków i ich przenoszenie; czyszczenie instalacji, wymiana filtrów; czyszczenie miejsc pracy, podłóg, ścian; usuwanie awarii [9,10].

Ryzyko wystąpienia szkodliwych skutków zdrowotnych zależy od rodzaju nanomateriału oraz prawdopodobieństwa i poziomu jego emisji do środowiska pracy. Prawdopodobieństwo emisji koreluje z postacią fizyczną i stopniem dyspersji nanomateriału. Jest większe w przypadku wolnych, niezwiązanych cząstek (zawieszonych w fazie gazowej lub będących w formie pylistej), natomiast maleje w przypadku cząstek zawieszonych w cieczy (zawiesiny, emulsje) i związanych w strukturach (np. w polimerach). W sytuacji, gdy istnieje duży stopień niepewności naukowej co do zagrożeń, a jednocześnie dostępne dane wskazują, że skutki narażenia mogą być bardzo poważne, należy eliminować lub ograniczać emisję do możliwie najniższego poziomu, za pomocą odpowiednich środków zapobiegawczych [9,10].

W 2013 r. brytyjski Inspektorat Zdrowia i Bezpieczeństwa Pracy (*Health and Safety Executive* – HSE) zaproponował strategię doboru środków ograniczających narażenie w zależności od stopnia zagrożenia, jaki stanowi stosowany nanomateriał. Strategia ta ma na celu zapewnienie bezpiecznej pracy z nanomateriałami, ze szczególnym uwzględnieniem nanorurek węglowych (CNT) i innych biotrwiałych nanomateriałów o wysokim współczynniku kształtu (HARNs) [11], (rys.).

Kontrola emisji nanomateriałów do środowiska pracy jest obecnie wciąż trudna w realizacji z uwagi na brak obowiązujących prawnie wartości odniesienia, którymi są wartości normatywnych higienicznych lub wartości wskaźnikowe oraz różnorodność stosowanych metod pomiarowych. Podstawą zapewnienia bezpiecznych warunków pracy z nanomateriałami jest ocena ryzyka zawodowego i dobór odpowiednich do jego poziomu środków zapobiegawczych.

## Ocena ryzyka zawodowego

Ocenę ryzyka zawodowego związanego ze stosowaniem nanomateriałów należy rozpatrywać indywidualnie, po dokładnej analizie właściwości danego nanomateriału oraz jego konkretnego zastosowania [3].

Obecnie nie ma wystarczającej wiedzy do przeprowadzenia ilościowej (bazującej na pomiarach środowiska pracy) oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanomateriały. Z uwagi na brak obowiązujących prawnie wartości normatywnych oraz trudności związane z doбором metod pomiarowych zaleca się stosowanie uproszczonych, jakościowych metod oceny ryzyka. Narzędzia stosowane do oceny ryzyka są sukcesywnie publikowane i aktualizowane w miarę postępu wiedzy o nanomateriałach w literaturze wydawanej przez najważniejsze w dziedzinie bezpieczeństwa i higieny pracy organizacje i instytuty badawcze [9-10, 12-15].

Jednym z proponowanych i ostatnio aktualizowanych narzędzi jest adaptowana do specyfiki nanomateriałów metoda *control banding* (zarządzanie pasmami ryzyka), [10, 12]. Umożliwia ona dobór środków ochronnych w odniesieniu do różnych kategorii zagrożeń i różnych poziomów narażenia w przypadku, gdy dane o toksyczności są niepewne oraz nie ma ustalonych wartości dopuszczalnych stężeń substancji w powietrzu środowiska pracy. Podstawowym kryterium zaszeregowania do odpowiedniej kategorii zagrożeń jest kształt nanomateriału (włóknisty, HARN, ziarnisty) i jego rozpuszczalność w wodzie, czyli czynniki decydujące o biotrwałości, natomiast o poziomie narażenia decyduje możliwość jego emisji do środowiska pracy i zdolność do utrzymywania się w powietrzu (pylistość, rozkład wymiarowy cząstek) itp. [10, 2].

Metoda *control banding* znalazła również odzwierciedlenie w specyfikacjach technicznych ISO: ISO/TS 12901-1:2012 i ISO/TS 12901-2:2014 [16-18].

## Podsumowanie

Nanomateriały ceramiczne mają coraz szersze zastosowanie w przemyśle przetwórczym, w związku z tym należy się spodziewać, że będzie wzrastać liczba osób potencjalnie narażonych na ich działanie. Wobec niepokojących danych dotyczących szkodliwych skutków zdrowotnych, które mogą powodować, zwłaszcza nanomateriały tlenkowe i włókniste, należy zapobiegać ewentualnemu narażeniu podczas pracy, poprzez odpowiedni dobór środków zapobiegawczych. Uwzględnianie nanomateriałów w zarządzaniu ryzykiem zawodowym powinno być integralną częścią systemu zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy w przedsiębiorstwach, w których są one stosowane.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Kurzydłowski K., Lewandowska M. *Nanomateriały inżynierski konstrukcyjne i funkcjonalne*. PWN 2011, s. 280
- [2] Commission Staff Working Paper: *Types and uses of nanomaterials, including safety aspects*. Accompanying the Communication from the Commission to the European

Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee on the Second Regulatory Review on Nanomaterials. Brussels, 3.10.2012, SWD (2012) 288 final. [http://ec.europa.eu/nanotechnology/index\\_en.html](http://ec.europa.eu/nanotechnology/index_en.html)

[3] *Risk Assessment of Products of Nanotechnologies*. Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. SCENIHR 2009 [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scenihr/docs/scenihr\\_o\\_023.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scenihr/docs/scenihr_o_023.pdf)

[4] IRSST Report R-656. Engineered Nanoparticles. Current Knowledge about OHS Risks and Prevention Measures. Second Edition, 2010 <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-656.pdf>

[5] *Poorly Soluble Particles/Lung Overload* ISSN-2079-1526-122 (online), ECETOC Technical Report No. 122. 2013

[6] *Engineered Nanomaterials: An Update on the Toxicology and Work Health Hazards*. ISBN 978-1-76028-042-0 [PDF], Safe Work Australia 2015 <http://www.safeworkaustralia.gov.au/sites/SWA/about/Publications/Documents/899/engineered-nanomaterials-update-toxicology.pdf>

[7] IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 2010, Vol. 93 Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol93/index.php>

[8] NIOSH. 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>, 2011

[9] OECD. 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

[10] *Working safely with engineered nanomaterials and nanoproducts. A guide for employers and employees*. (version 4.2). EU OSH publication. [http://www.ivam.uva.nl/fileadmin/user\\_upload/PDF\\_documenten/Artikelen\\_en\\_Publicaties/NANO/Guidance%20version%204%202.pdf](http://www.ivam.uva.nl/fileadmin/user_upload/PDF_documenten/Artikelen_en_Publicaties/NANO/Guidance%20version%204%202.pdf) 2012

[11] HSE. *Using nanomaterials at work. Including carbon nanotubes (CNTs) and other biopersistent high aspect ratio nanomaterials (HARNs)*, (HSG272). Health and Safety Executive, UK 2013

[12] *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*. EU 2014

[13] Pośniak M., Dobrzyńska E., Szewczyńska M. *Projektowane nanomateriały w środowisku pracy. Narzędzia do oceny ryzyka*. „Przemysł Chemiczny” 2012, 91, 4:588-593

[14] Zapor L. *Zagrożenia nanomateriałami w przemyśle tworzyw sztucznych. Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego*. CIOP-PIB 2013, s. 40. ISBN 978-83-7373-143-1

[15] Zapor L. *Nanometryczne struktury metali i tlenków metali w środowisku pracy. Potencjalne zagrożenia. Zasady bezpiecznej pracy*. CIOP-PIB 2013, s. 31

[16] ISO/TS 12901-1:2012 – Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches

[17] ISO/TS 12901-2:2014 – Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Use of the control banding approach

[18] Jankowska E. *Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanoobjekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA)*. „Podstawy i Metody Środowiska Pracy” 2015, 2, 84:17-37

*Publikacja opracowana na podstawie wyników III etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2014-2016 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.*