

ELŻBIETA JANKOWSKA
PIOTR SOBIECH
BEATA KACZOROWSKA
TOMASZ JANKOWSKI

**OCENA I KONTROLA RYZYKA
W ODNIESIENIU DO NARAŻENIA
NA NANOObIEKTY ORAZ ICH
AGLOMERATY I AGREGATY (NOAA)**

ZALECENIA

**WYDANIE II
ZAKTUALIZOWANE**

**Elżbieta Jankowska, Piotr Sobiech,
Beata Kaczorowska, Tomasz Jankowski**

**Ocena i kontrola ryzyka
w odniesieniu do narażenia na nanoobiekty
oraz ich aglomeraty i agregaty (NOAA)
– zalecenia**

Wydanie II zaktualizowane

CIOP  PIB

Warszawa 2017

Zaktualizowano i wydano w ramach IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2017-2019) finansowanego w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

dr inż. Elżbieta Jankowska, mgr inż. Piotr Sobiech, mgr inż. Beata Kaczorowska,
mgr inż. Tomasz Jankowski – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Anna Antoniszewska

Opracowanie graficzne

Anna Borkowska

Opracowanie redakcyjne

Zespół Redakcji Wydawnictw Naukowych

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2016, 2017

Wydanie II zaktualizowane

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (22) 623 36 98, fax (22) 623 36 93, 623 36 95, www.ciop.pl

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Ryzyko zawodowe związane z narażeniem na NOAA	6
2.1. Ocena narażenia zawodowego	6
2.2. Ocena ryzyka zawodowego	8
2.3. Kontrola ryzyka zawodowego	10
3. Profilaktyka techniczna w odniesieniu do narażenia na NOAA	16
3.1. Wentylacja	16
3.2. Filtry powietrza	20
4. Badanie narażenia na NOAA występujące w powietrzu środowiska pracy	25
4.1. Metodyka badania narażenia	25
4.2. Kryteria oceny narażenia	30
4.3. Przykładowe wyniki badania narażenia w celu oceny ryzyka zawodowego	31
5. Bibliografia	37



1. Wprowadzenie

Ocena ryzyka i wprowadzanie rozwiązań zabezpieczających pracowników przed ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanoobjekty oraz ich aglomeraty i agregaty (NOAA) jest podstawowym obowiązkiem pracodawców. Znaczący wzrost liczby przedsiębiorstw, przede wszystkim małych i średnich, w których są albo będą wytwarzane lub stosowane nanomateriały, obliguje do opracowania metodyki umożliwiającej ocenę ryzyka zawodowego i w konsekwencji właściwe nadzorowanie warunków pracy.

Obecnie nie ma wyników badań na ludziach potwierdzających związek pomiędzy narażeniem na NOAA a negatywnymi skutkami dla zdrowia, lecz na podstawie badań dotyczących innych cząstek (np. azbestu czy krystalicznej krzemionki) wiadomo, że skutki takie mogą wystąpić po długim czasie od okresu narażenia. Z badań na zwierzętach wynika, że w przypadku narażenia na NOAA negatywne skutki występują wcześniej niż po narażeniu na cząstki o większych wymiarach i takim samym składzie chemicznym. Dlatego zalecane jest objęcie nadzorem zdrowotnym osób potencjalnie narażonych na NOAA podczas procesów z nanomateriałami [12].

Określenie sposobu postępowania podczas oceny ryzyka wynikającego z narażenia na NOAA jest zagadnieniem trudnym. Obecnie trwa dyskusja na temat jednolitego podejścia do parametrów istotnych ze względu na ocenę narażenia na NOAA: czy jest to stężenie powierzchniowe i liczbowe oraz rozkład wymiarów cząstek (czyli parametry preferowane ze względu na nanospecyfikę, które znalazły odzwierciedlenie w definicji UE dotyczącej nanomateriału), czy też stężenie masowe (korzystne ze względu na charakterystykę w kontekście biologicznym dawka/odpowiedź).

2. Ryzyko zawodowe związane z narażeniem na NOAA

Ocena ryzyka zawodowego wynikającego z narażenia na NOAA, które występują na stanowiskach pracy, jest procesem złożonym i składa się z następujących etapów:

- ♦ oceny narażenia poprzez:
 - identyfikację rodzaju NOAA występujących na stanowisku pracy
 - oznaczenie podstawowych parametrów NOAA, stężeń i wymiarów cząstek, składu chemicznego itd.
 - określenie wskaźników narażenia na NOAA dla czynności z nanomateriałami lub dla całej zmiany roboczej
 - porównanie uzyskanych wartości wskaźników narażenia z wartościami dopuszczalnymi stężeń, jeśli zostały określone
- ♦ oszacowania ryzyka zawodowego związanego z narażeniem
- ♦ wyznaczenia dopuszczalności ryzyka.

2.1. Ocena narażenia zawodowego

Kluczowym zagadnieniem w ocenie ryzyka zawodowego jest ocena narażenia na NOAA, które występuje na stanowiskach pracy podczas wytwarzania lub stosowania nanomateriałów. Wyniki dyskusji ekspertów nt. zagadnień najistotniejszych ze względu na harmonizację metod oceny narażenia na NOAA są przedstawione w publikacjach [1, 4, 5]. Dyskusja dotyczy przede wszystkim: strategii pomiarowych, sposobów analizy, oceny i raportowania danych dotyczących narażenia na NOAA oraz przedstawiania podstawowych informacji, które są niezbędne do przechowywania danych dotyczących tego narażenia.

Obecnie najwięcej zwolenników ma wielopoziomowe podejście do oceny narażenia na NOAA polegające na uzyskiwaniu informacji na temat procesów i czynności – zarówno podczas wywiadów z pracownikami, służbą BHP itd., jak i w rezultacie przeprowadzonych pomiarów, których wyniki determinują dalsze

działania [6, 9, 19, 21, 25]. Przegląd sposobów podejścia do oceny narażenia na NOAA przedstawiono w dokumencie OECD [16]. Z reguły jest to podejście trzyetapowe, polegające na: uzyskaniu informacji (etap 1), przeprowadzeniu podstawowej oceny ryzyka, np. na podstawie analizy wyników badań wykonanych z użyciem kondensacyjnego licznika cząstek – CPC (etap 2), przeprowadzeniu specjalistycznej oceny ryzyka, np. na podstawie analizy wyników badań wykonanych z użyciem licznika CPC i systemu do określania wymiarów cząstek – SMPS, oraz chemicznej analizy próbek cząstek pobranych z powietrza na stanowiskach pracy (etap 3).

Należy podkreślić, że niezależnie od wymiarów cząstek zawieszonych w powietrzu pomieszczenia pracy najodpowiedniejsze, pod kątem oceny narażenia, jest zastosowanie metody dozymetrii indywidualnej stężeń masowych cząstek występujących w powietrzu podczas całej zmiany roboczej. Jednakże w przypadku procesów, w których są emitowane NOAA, zadanie to jest utrudnione ze względu na małą masę NOAA osadzających się na filtrach, szczególnie w przypadku niewielkich strumieni powietrza zasysanego przez próbki do oznaczania frakcji wdychalnej i/lub frakcji respirabilnej. Obecnie nie ma znormalizowanych metod określania stężeń masowych NOAA metodą grawimetryczną. Zaleca się, w zależności od warunków badań, stosowanie sposobów postępowania przedstawionych w dokumentach US EPA [32] i EN 14907:2006 [27]. Istotne znaczenie ma również fakt, że procesy z zastosowaniem NOAA trwają z reguły bardzo krótko i w przypadku badań w odniesieniu do całej zmiany roboczej mierzone cząstki w znacznej części mogą być cząstkami „tła”, a nie NOAA emitowanymi nawet w dużych ilościach w wyniku procesów z nanomateriałami. Dlatego, w przypadku emitowania NOAA podczas procesów, bardziej racjonalne jest określanie ich stężeń w odniesieniu do czynności, aby scharakteryzować i wyeliminować lub kontrolować źródła emisji NOAA [17, 20]. Wykonywanie pomiarów w czasie rzeczywistym dla czynności jest również bardzo przydatne do modelowania i określania wartości maksymalnych stężeń cząstek podczas trwania poszczególnych czynności z nanomateriałami. Informacje na temat różnych przyrządów pomiarowych do określania stężeń liczbowych, masowych i powierzchniowych NOAA przedstawiono w publikacji [28].

W przypadku NOAA, dla których zostały ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, wskaźniki narażenia obliczone z oznaczonych stężeń powinny być odnoszone do tych wartości. Przy czym obecnie nie ma ogólnie przyjętych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla NOAA, a wartości ustalane dla danego rodzaju nanomateriału przez różne instytucje czasami znacznie się różnią [8, 13-15].

Rozkład wymiarów cząstek zawartych w powietrzu w środowisku pracy i wdychanych przez człowieka ma bardzo istotny wpływ na sposób i miejsce ich osadzenia się w układzie oddechowym i wywołanie negatywnych skutków zdrowotnych. Znając liczbowy rozkład wymiarów cząstek, można obliczyć inne ich parametry, jak np. powierzchnię. Z tego względu rozkład wymiarów cząstek jest uważany za podstawowy parametr charakteryzujący NOAA, co znalazło odzwierciedlenie w definicji nanomateriału rekomendowanej do stosowania w UE [24].

W procesie harmonizacji i normalizacji zagadnień związanych z narażeniem na NOAA dużą rolę przypisuje się Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (Organisation for Economic Co-operation and Development – OECD) oraz międzynarodowym i europejskim organizacjom normalizacyjnym: International Organization for Standardization (ISO) i European Committee for Standardization (CEN). Na stronie internetowej OECD¹ są dostępne przewodniki dotyczące bezpieczeństwa związanego z nanomateriałami.

2.2. Ocena ryzyka zawodowego

Na szczególną uwagę ze względu na ocenę ryzyka związanego z narażeniem na NOAA podczas stosowania nanomateriałów zasługują dwa dokumenty normalizacyjne: ISO/TC 12901-1:2012 [30] i ISO/TC 12901-2:2014 [31].

W dokumencie ISO/TS 12901-1:2012 [30] przedstawiono zasady zarządzania ryzykiem zawodowym i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia. Zasady te obejmują osiem głównych etapów [30]:

¹ (<http://www.oecd.org/science/nanosafety/publicationsintheseriesonthesafetyofmanufacturednanomaterials.htm>).

- 1) identyfikację zagrożeń i ocenę ryzyka
- 2) podjęcie decyzji o koniecznych środkach zapobiegawczych
- 3) zapobieganie narażeniu
- 4) zapewnienie, że środki kontroli są stosowane i nadzorowane
- 5) monitorowanie narażenia
- 6) przeprowadzanie odpowiednich badań lekarskich
- 7) przygotowanie planów i sposobów postępowania w razie wypadków, zdarzeń i sytuacji awaryjnych
- 8) zapewnienie właściwego przeszkolenia i informowania pracowników oraz osób nadzorujących o ryzyku zawodowym.

Istotnym problemem podczas analizowania wymienionych etapów dla danego procesu z nanomateriałem może być brak wiedzy, np. dotyczącej szkodliwości stosowanego nanomateriału czy rzeczywistych stężeń NOAA w powietrzu na stanowiskach pracy. W takich przypadkach należy podjąć szczegółową kontrolę warunków pracy, obejmującą przede wszystkim stosowanie środków ochrony i szkolenie pracowników pod kątem właściwej pracy z nanomateriałami, a także rozważyć potrzebę nadzorowania stanu zdrowia pracowników. Ważne informacje na temat oceny ryzyka są również zawarte w specyfikacji technicznej ISO/TR 13121:2011 [29].

Pierwszym etapem w ocenie ryzyka jest zbieranie informacji [26, 30]. Zebrane informacje należy dokumentować oraz wskazywać obszary, w których nie ma wiedzy niezbędnej do scharakteryzowania nanomateriału. Ocena ryzyka zawodowego powinna być przeprowadzona, na podstawie dostępnych danych, przez ocenę zagrożenia, ocenę narażenia oraz ryzyka dla zdrowia. Podstawą oceny zagrożenia jest przede wszystkim analiza właściwości nanomateriału (np. rozpuszczalny, nierozpuszczalny), możliwych dróg przedostawania się do organizmu człowieka (np. przez układ oddechowy lub przez skórę) lub możliwości stwarzania innych zagrożeń (np. pożaru lub wybuchu). Uzyskane informacje mogą stanowić podstawę do opracowania planu działań zmierzających do udoskonalenia procesu oceny ryzyka, np. do przeprowadzenia kolejnej oceny na podstawie badań narażenia na NOAA wykonanych w warunkach rzeczywistych na stanowisku pracy.

Ocena ryzyka dla zdrowia jest trudnym zagadnieniem i nie wszystkie zagrożenia mogą być natychmiast uwzględnione. Dlatego określa się priorytety działań na podstawie: rodzajów ryzyka najbardziej zagrażających zdrowiu, liczby pracowników potencjalnie narażonych, zagrożeń, które mogą wystąpić najszybciej, niebezpieczeństwa przewlekłej choroby z powodu powtarzającego się narażenia, ryzyka, które może być rozpatrywane w pierwszej kolejności. Najważniejsza jest waga ryzyka. Jeśli jest ono poważne, powinno być rozpatrywane natychmiast. Wyniki oceny ryzyka zawodowego trzeba udokumentować, przeglądać i aktualizować.

Ryzyko związane z nanomateriałami, szczególnie w odniesieniu do narażenia przez drogi oddechowe i przez skórę, powinno być kontrolowane przez podjęcie odpowiednich działań zgodnie z następującą kolejnością: eliminowanie, zastępowanie, obudowywanie, zabezpieczenia techniczne, kontrola proceduralna, środki ochrony indywidualnej.

2.3. Kontrola ryzyka zawodowego

W dokumencie ISO/TS 12901-2:2014 [31] jest przedstawiona metoda kontroli ryzyka zawodowego związanego z inhalacyjnym narażeniem na NOAA – metoda CB (ang. *control banding*). Metoda ta może być stosowana do kontroli ryzyka podczas wytwarzania i stosowania NOAA w normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunkach, w tym podczas konserwacji i sprzątania, a także w przypadkowych sytuacjach. Ogólna struktura metody CB zawiera następujące elementy:

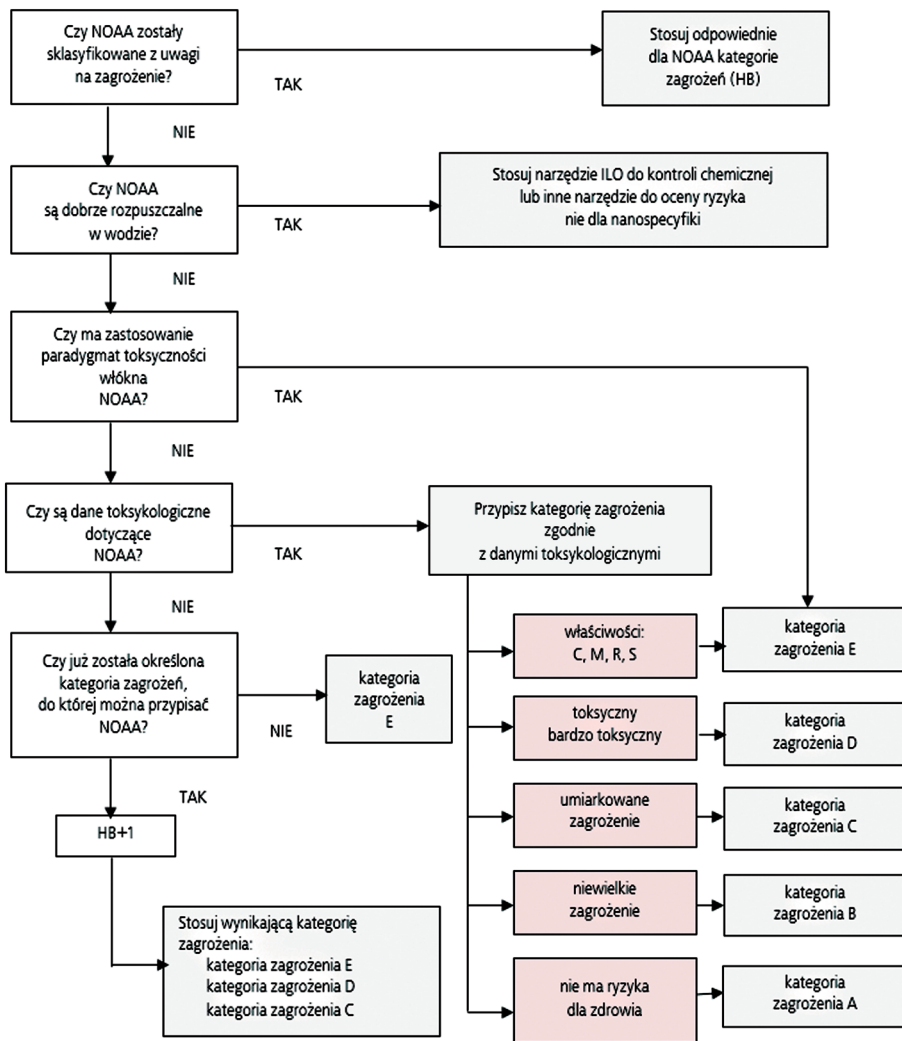
- ♦ zbieranie informacji
- ♦ przypisanie NOAA do kategorii zagrożeń (ang. *hazard banding* – HB)
- ♦ opis cech potencjalnego poziomu narażenia (ang. *exposure banding* – EB)
- ♦ określenie zalecanych praktyk dla środowiska pracy i procesów (metoda CB)
- ♦ ocenę strategii kontroli lub ocenę ryzyka (ang. *risk banding* – RB).

Jeśli informacji na temat zagrożenia lub narażenia na NOAA jest niewiele lub nie ma ich wcale, należy przyjąć zasadę "najgorszego przypadku". Ale zawsze, kiedy jest to tylko możliwe, należy się opierać na wynikach badań wykonanych

w warunkach rzeczywistych, dokumentować informacje na temat warunków pracy i stosowanych środków kontroli. Należy również udokumentować, jakie nanomateriały były stosowane w procesie, szczególnie w odniesieniu do nanomateriałów, dla których nie ma ustanowionych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń.

Przypisanie NOAA do kategorii zagrożeń (HB) powinno być poprzedzone kompleksową oceną wszystkich dostępnych danych na temat danego nanomateriału, z uwzględnieniem jego toksyczności, czynników wpływających na możliwość depozycji cząstek w układzie oddechowym człowieka, wywoływania negatywnych skutków zdrowotnych itd. Trzeba wziąć pod uwagę fizyczne i chemiczne właściwości nanomateriałów, takie jak: powierzchnia, kształt i wielkość cząstek, skład chemiczny itd. Przypisywanie NOAA do kategorii zagrożeń – oparte na klasyfikacji zagrożeń GHS (ang. *Globally Harmonized System*) – jest prezentowane przez Międzynarodową Organizację Pracy (International Labour Organization – ILO) [23]. Na rysunku 1 przedstawiono „drzewo decyzyjne” dotyczące kategoryzacji zagrożeń (od A do E), której podstawą są odpowiedzi na pięć pytań [31]:

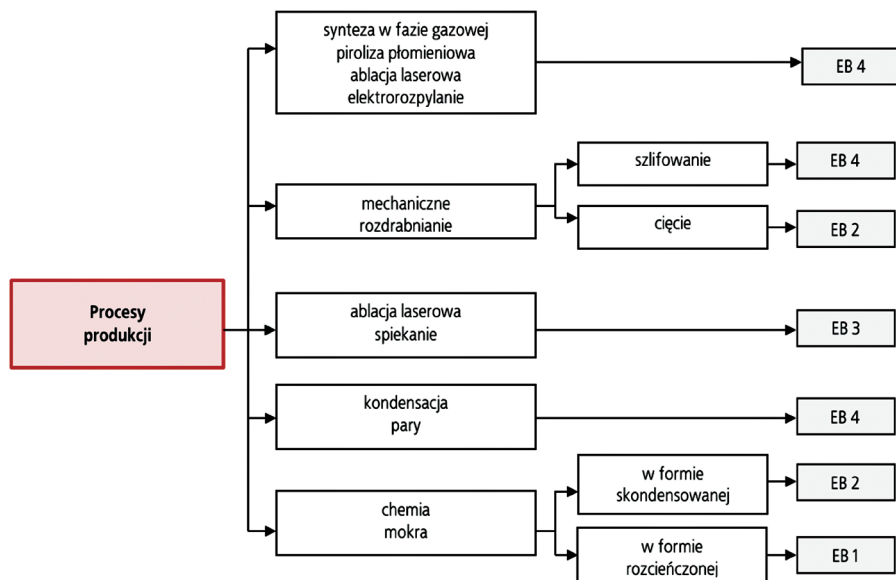
1. Czy NOAA zostały sklasyfikowane i oznakowane zgodnie z prawem krajowym lub GHS?
2. Czy rozpuszczalność NOAA w wodzie jest większa niż $0,1 \text{ g/dm}^3$?
3. Czy NOAA występują w postaci struktury takiej jak włókna? Czy ma zastosowanie paradygmat toksyczności włókna NOAA?
4. Czy istnieją podstawy do określenia stopnia zagrożenia przez NOAA?
5. Czy już została określona kategoria zagrożeń, do której można przypisać NOAA?



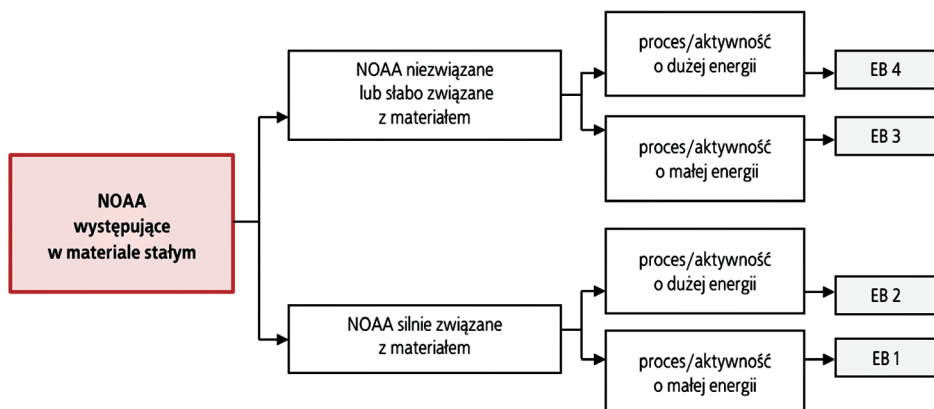
Rys. 1. „Drzewo decyzyjne” dotyczące kategoryzacji zagrożeń [31]; C – rakotwórczy, M – mutagenny, R – działający szkodliwie na rozrodczość, S – uczulający

Kolejnym działaniem jest ustalenie przewidywanych poziomów narażenia pracowników. Są one określane na podstawie oceny potencjalnych emisji NOAA stosowanych w postaci proszków, zawieszonych w cieczy lub występujących w materiałach. Na rysunku 2 przedstawiono poziomy narażenia (EB) odnoszące

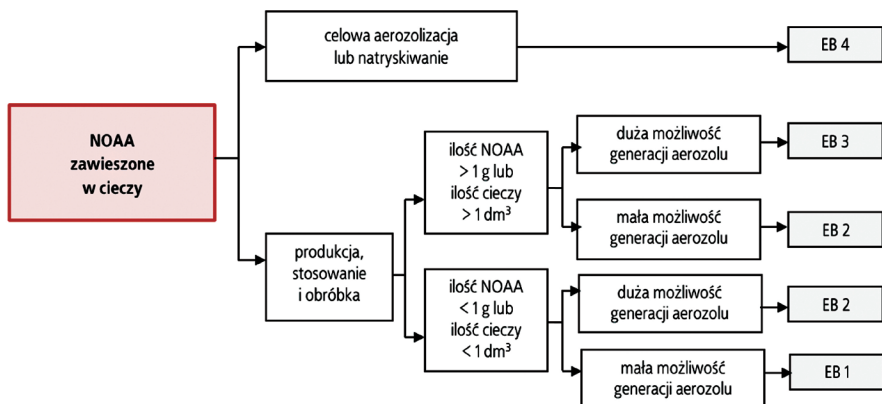
się do procesów produkcji, a na rysunkach 3, 4 i 5 odpowiednio do NOAA występujących w materiałach stałych, zawieszonych w cieczy i występujących w postaci proszków.



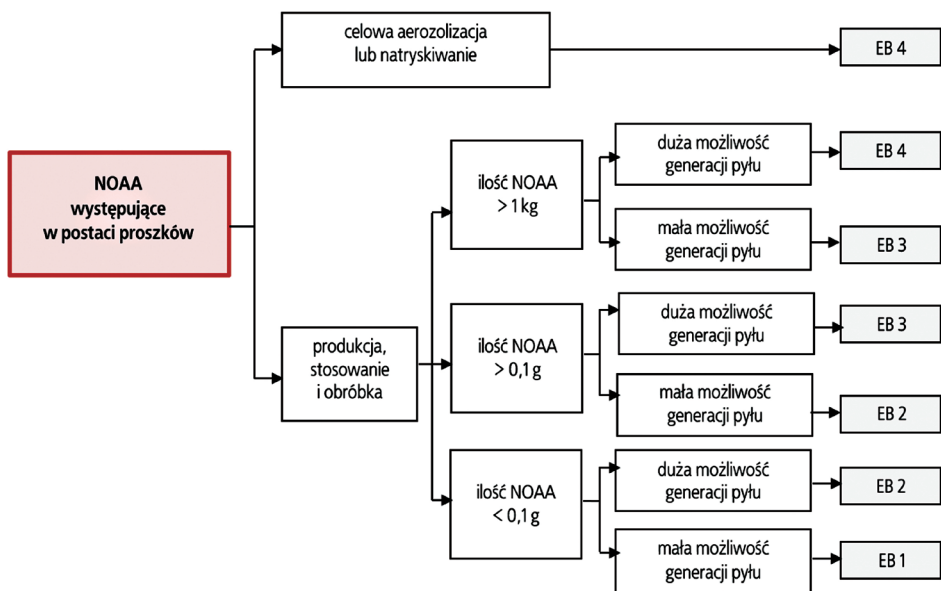
Rys. 2. Przewidywane poziomy narażenia (EB) – procesy produkcyjne [31]



Rys. 3. Przewidywane poziomy narażenia (EB) – NOAA występujące w materiale stałym [31]



Rys. 4. Przewidywane poziomy narażenia (EB) – NOAA zawieszane w cieczy [31]



Rys. 5. Przewidywane poziomy narażenia (EB) – NOAA występujące w postaci proszków [31]

Zalecane kontrole środowiska pracy i procesów (CB) oraz ocena strategii kontroli lub ocena ryzyka (RB) mogą być prowadzone jako:

- ♦ działanie proaktywne, w wyniku analizy podstawowych parametrów środowiska pracy i procesów z nanomateriałami w celu zastosowania właściwych środków kontroli; jednakże takie działanie nie umożliwia określenia aktualnego poziomu ryzyka, jeśli podczas analizy nie były uwzględniane dane dotyczące środków kontroli
- ♦ ocena działania proaktywnego oraz przeprowadzenie badań określających skuteczność wprowadzonych środków kontroli, a następnie określenie poziomu ryzyka.

W dokumencie [31] zaproponowano pięć kategorii kontroli (CB) mającej na celu ochronę przed narażeniem na NOAA, a mianowicie:

- ♦ CB 1: naturalna lub mechaniczna wentylacja ogólna
- ♦ CB 2: wentylacja miejscowa (okapy)
- ♦ CB 3: obudowy częściowe (dygestoria, reaktory z możliwością otwierania)
- ♦ CB 4: obudowy całkowite (systemy zamknięte)
- ♦ CB 5: obudowy całkowite nadzorowane przez specjalistów.

Zalecane środki kontroli służące do ochrony przed narażeniem na NOAA (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB) przedstawiono w tabeli 1, a zalecenia do oceny ryzyka zawodowego (RB) w tabeli 2.

Tabela 1. Środki kontroli (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB)

Kategoria zagrożenia (HB)	Środki kontroli (CB) w odniesieniu do poziomu narażenia (EB)			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
A	CB 1	CB 1	CB 1	CB 2
B	CB 1	CB 1	CB 2	CB 3
C	CB 2	CB 3	CB 3	CB 4
D	CB 3	CB 4	CB 4	CB 5
E	CB 4	CB 5	CB 5	CB 5

Tabela 2. Ocena ryzyka w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB) [31]

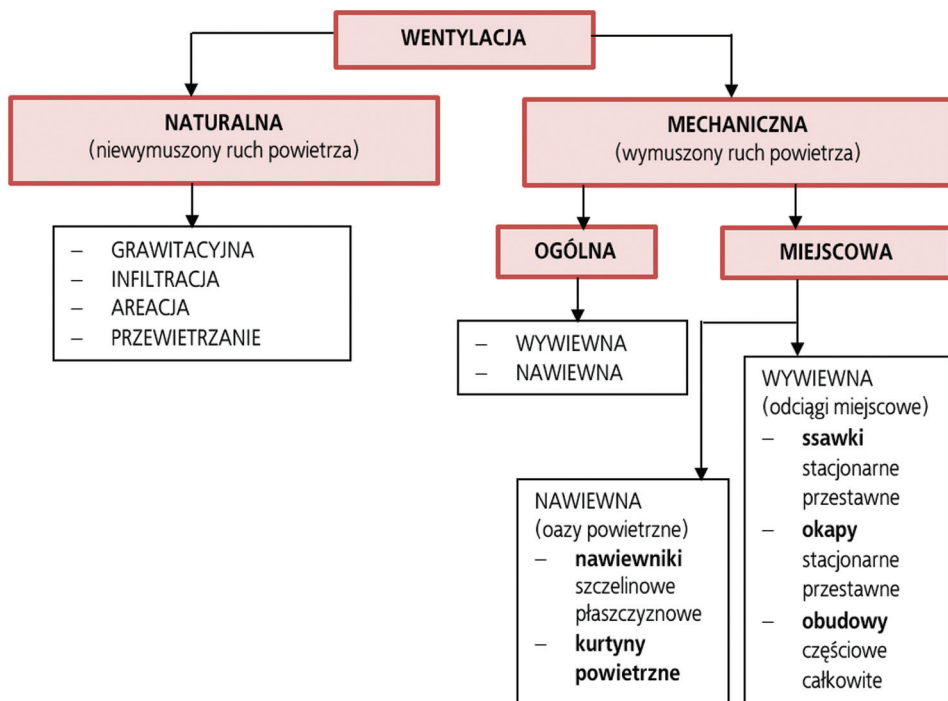
Kategoria zagrożenia (HB)	Ocena ryzyka w odniesieniu do poziomu narażenia (EB)			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
A	małe	małe	małe	średnie
B	małe	małe	średnie	duże
C	małe	średnie	średnie	duże
D	średnie	średnie	duże	duże
E	średnie	duże	duże	duże

3. Profilaktyka techniczna w odniesieniu do narażenia na NOAA

Rozprzestrzenianie się nanoobjektów i ich aglomeratów oraz agregatów emitowanych na stanowiskach pracy można ograniczyć, wykorzystując różne typy środków ochrony zbiorowej, których stosowanie, zgodnie z dyrektywami UE i prawem polskim, jest priorytetowe w stosunku do stosowania środków ochrony indywidualnej.

3.1. Wentylacja

Środki ochrony zbiorowej przed NOAA to przede wszystkim systemy wentylacji mechanicznej ogólnej oraz instalacje i urządzenia wentylacji mechanicznej miejscowej. Schemat podziału wentylacji mechanicznej i wentylacji naturalnej przedstawiono na rysunku 6 [7].



Rys. 6. Rodzaje wentylacji

Jako kryterium podziału przyjęto rodzaj czynnika wywołującego ruch powietrza. Czynnikiem wywołującym naturalną wymianę powietrza jest różnica ciśnień spowodowana różnicą temperatury w budynku i na zewnątrz, energią wiatru i odległością między otworami doprowadzającymi powietrze świeże i odprowadzającymi powietrze zużyte. Natomiast wentylacja mechaniczna jest zorganizowaną wymianą powietrza, którą zapewnia działanie takich środków technicznych, jak np. wentylatory.

Gdy niezbędne jest stworzenie w pomieszczeniu mikroklimatu spełniającego w sposób ciągły, niezależnie od zewnętrznych warunków atmosferycznych, określone wymagania, musi być zastosowana klimatyzacja, która nie tylko zapewnia odpowiednią ilość powietrza, lecz również jego wymaganą jakość (czystość, wilgotność, temperaturę itp.).

Celem wentylacji i klimatyzacji, polegającej na ciągłej lub okresowej wymianie powietrza w pomieszczeniach, jest zatem:

- ♦ poprawa stanu i składu powietrza na stanowiskach pracy zgodnie z wymaganiami higienicznymi (ochrona zdrowia człowieka) i technologicznymi (konieczność uzyskiwania produktów o określonych właściwościach)
- ♦ regulacja takich parametrów środowiska powietrznego w pomieszczeniach, jak: stężenie zanieczyszczeń, temperatura, wilgotność, prędkość i kierunek ruchu powietrza.

W halach przemysłowych, w których na poszczególnych stanowiskach pracy są emitowane znaczne ilości cząstek, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest szczelne obudowanie rejonu ich emisji. W razie braku możliwości zastosowania całkowitego obudowania procesów technologicznych stosuje się obudowy częściowe lub instalacje wentylacji miejscowej wyposażone w ssawki lub okapy (odciągi miejscowe), połączone z instalacją odpylającą albo urządzeniem filtrowentylacyjnym.

Stosowanie odciągów miejscowych powinno być wspomagane działaniem wentylacji ogólnej. W schemacie układu wentylacji przemysłowej można zatem wyodrębnić trzy elementy uczestniczące w procesie zwalczania emisji NOAA, a mianowicie:

- 1) źródło emisji NOAA w wyniku prowadzenia procesu technologicznego
- 2) odciąg miejscowy, będący elementem wentylacji miejscowej, którego zadanie polega na chwytaniu emitowanych zanieczyszczeń w celu usunięcia ich z pomieszczenia
- 3) urządzenie wentylacji nawiewnej, które ma uzupełnić powietrze usuwane z pomieszczenia w sposób korzystny dla warunków pracy i działania odciągów miejscowych [10].

Podstawowym elementem instalacji odciągów miejscowych jest ssawka. Typy ssawek stosowanych do usuwania zanieczyszczeń są bardzo różne. Przy ich projektowaniu trzeba brać pod uwagę zarówno pęd wszystkich cząstek, jak i ich prędkości opadania pod wpływem siły grawitacji oraz oporu ośrodka gazowego [7]. W celu uzyskania maksymalnej skuteczności działania ssawka powinna być umieszczona na drodze wyrzucanych zanieczyszczeń. Skuteczność działania ssawki w dużym stopniu zależy od właściwego dobrania jej odległości od

źródła emisji i prędkości porywania zanieczyszczeń. Zasięg skutecznego działania ssawki jest zwykle nieznaczny i wynosi kilkadziesiąt centymetrów. Wartości minimalnej prędkości umożliwiającej porywanie zanieczyszczeń emitowanych podczas różnych procesów produkcyjnych podano w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości minimalnej prędkości porywania w przykładowych procesach produkcyjnych

Warunki wytwarzania, rozprzestrzeniania się lub wydobywania zanieczyszczeń	Minimalna prędkość porywania, m/s	Przykładowe procesy lub operacje produkcyjne
Wydobywanie się zanieczyszczeń z niezłączną prędkością w powietrzu stosunkowo spokojnym	0,5	parowanie lub uchodzenie par gazów i wyziewów z otwartych naczyń, odtłuszczanie, trawienie, galwanizacja
Wydobywanie się zanieczyszczeń z małą prędkością początkową w przeciętnie spokojnym powietrzu	0,5 – 1,0	malowanie natryskowe w komorach, kabinach i przeznaczonych do tego pomieszczeniach, okresowe zasypywanie suchych materiałów do pojemników, spawanie
Wydobywanie się zanieczyszczeń ze znaczną prędkością lub w powietrzu poruszającym się z dużą prędkością	1,0 – 2,5	malowanie natryskowe w małych komorach i pod dużym ciśnieniem, napełnianie beczek i pojemników – duża szybkość przebiegu tej operacji, ładowanie na przenośniki
Wydobywanie się zanieczyszczeń z dużą prędkością lub w powietrzu poruszającym się z dużą prędkością	2,5 – 10,0	szlifowanie, piaskowanie, śrutowanie itp., obróbka powierzchniowa kamienia

Gdy nie ma możliwości hermetyzacji źródła emisji zanieczyszczeń powietrza (obudowania go) lub ustawienia odciągu stałego, używane są odciągi przestawne. Odciąg przestawny może być w miarę potrzeb w prosty sposób ustawiany przez pracownika w różnych miejscach stanowiska pracy, jak najbliższej źródła zanieczyszczeń. Może być umieszczany blisko punktu wydzielania się zanieczyszczeń

w wielu położeniach, a klasyczną ssawkę można za pomocą giętkich przewodów umieszczać w pozycji umożliwiającej odciąganie zanieczyszczeń powietrza z maksymalną skutecznością [7].

3.2. Filtry powietrza

Zarówno w systemach wentylacji ogólnej, jak i w urządzeniach wentylacji miejscowej elementami decydującymi o jakości powietrza odprowadzanego z pomieszczeń lub do nich doprowadzanego są układy oczyszczające jedno- lub wielostopniowe, w zależności od wymagań higienicznych lub technologicznych.

Podstawowymi wskaźnikami użytkowymi filtrów powietrza są: skuteczność filtracji i opory przepływu. Parametry te zależą od:

- ♦ właściwości cząstek (rozkładu ich wymiarów, stężenia, kształtu, właściwości chemicznych)
- ♦ właściwości przepływającego powietrza (temperatury, wilgotności, prędkości przepływu)
- ♦ parametrów strukturalnych filtru (konstrukcji filtru, właściwości zastosowanego materiału filtracyjnego).

Skuteczność filtru jest parametrem określającym jego zdolność do oczyszczania powietrza z cząstek zanieczyszczeń o danym rozkładzie wymiarów. Natomiast opory przepływu filtru mają istotny wpływ na dobór urządzeń wprowadzających w ruch powietrze przepływające przez przegrodę filtrującą.

W zależności od wymaganego stopnia czystości powietrza doprowadzanego do pomieszczeń lub z nich odprowadzanego przez systemy wentylacyjne stosuje się różne układy filtracyjne projektowane na podstawie danych o parametrach użytkowych filtrów powietrza określonych podczas badań znormalizowanymi metodami stosowanymi do ich klasyfikacji.

Wymagania dotyczące metod badania i zasad klasyfikacji filtrów powietrza stosowanych w systemach wentylacji są określone w normach europejskich, które zostały wdrożone jako normy polskie.

Zgodnie z normami serii PN-EN 1822-1:2009 [34-38] i PN-EN 779:2012 [33] ustanowionymi w ramach prac Komitetu Technicznego TC 195 Europejskiego

Komitetu Normalizacyjnego, ze względu na klasy filtry powietrza dzieli się na:

- ♦ wstępne typu G, pośrednie typu M, dokładne typu F
- ♦ wysokoskuteczne typu EPA (E), HEPA (H) i typu ULPA (U).

W normie PN-EN 779:2012 [33] opisano metody oraz stanowiska badawcze do pomiaru parametrów filtrów wstępnych (klasy G1-G4), filtrów średnich (klasy M5-M6) oraz filtrów dokładnych (klasy F7-F9), a w normach PN-EN 1822-1:2009 [34], PN-EN 1822-2:2009 [35], PN-EN 1822-3:2009 [36], PN-EN 1822-4:2009 [37] i PN-EN 1822-5:2009 [38] procedury i stanowiska badawcze do badania filtrów wysokoskutecznych (EPA, HEPA i ULPA).

Filtry wstępne (klasy G1-G4) zwykle są stosowane w systemach wentylacji pomieszczeń o przeciętnych wymaganiach co do czystości powietrza (takich jak hotele, restauracje, domy towarowe, sale koncertowe) i w systemach pomieszczeń o dużych wymaganiach co do czystości powietrza jako filtr wstępny przed filtrami o większej skuteczności filtracji.

Filtry średnie (klasy M5-M6) i filtry dokładne (klasy F7-F9) są stosowane jako ostatni stopień filtracji w systemach wentylacji pomieszczeń o dużych wymaganiach dotyczących czystości powietrza (np. szpitale, kabiny lakiernicze, pomieszczenia czyste klasy 9, czy klasy 8 [39]) i w systemach pomieszczeń o bardzo dużych wymaganiach odnoszących się do czystości powietrza przed filtrami wysokoskutecznymi.

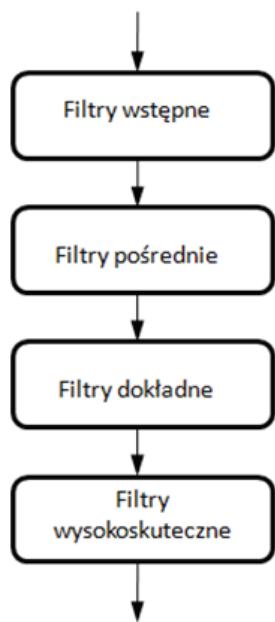
W 2017 r. Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ISO) przygotowała serię nowych norm dotyczących badania i klasyfikowania filtrów powietrza stosowanych w wentylacji ogólnej (PN-EN ISO 16890-1:2017; PN-EN ISO 16890-2:2017; PN-EN ISO 16890-3:2017; PN-EN ISO 16890-4:2017) [41-44]. Wdrożenie serii norm PN-EN ISO 16890 w Polsce spowodowało wycofanie normy PN-EN 779:2012 [33]. W związku z potrzebą dostosowania aerozolu testowego do rzeczywistego aerozolu atmosferycznego oraz ze względu na skutki zdrowotne wdychania przez człowieka zanieczyszczonego powietrza w normach zamieszczono nowy sposób testowania filtrów powietrza. Nowe zasady badania omawianych filtrów odniesiono do trzech różnych zakresów wymiarów cząstek pyłu PM (ang. *particulate matter*):

- ♦ PM_{10} dla cząstek o wymiarach 0,3 – 10 μm
- ♦ $PM_{2,5}$ dla cząstek o wymiarach 0,3 – 2,5 μm
- ♦ PM_1 dla cząstek o wymiarach 0,3 – 1 μm .

Klasyfikację filtrów powietrza zgodnie z normą PN-EN ISO 16890-1:2017 przedstawiono w tabeli 4. Są one klasyfikowane na podstawie początkowego grawimetrycznego zatrzymania, skuteczności filtracji ePM_{10} , $ePM_{2,5}$, ePM_1 oraz minimalnej skuteczności $ePM_{1,min}$ i $ePM_{2,5,min}$. Filtrów o małej skuteczności filtracji określonej w wyniku testu zatrzymania pyłu syntetycznego L2 o składzie zgodnym z ISO 15957 nie nadaje się klasy ePM_x .

Tabela 4. Klasyfikacja filtrów powietrza zgodnie z PN-EN ISO 16890-1:2017 [41]

Oznaczenie grupy filtrów	Wymagania			Wartość odniesienia dla klasy filtra
	$ePM_{1,min}$ %	$ePM_{2,5,min}$ %	ePM_{10} %	
ISO filtr wstępny	–	–	< 50	początkowe grawimetryczne zatrzymanie
ISO ePM_{10}	–	–	≥ 50	ePM_{10}
ISO $ePM_{2,5}$	–	≥ 50		$ePM_{2,5}$
ISO ePM_1	≥ 50	–		ePM_1



Wysokoskuteczne filtry powietrza EPA (klasy E10-E12), HEPA (klasy H13-H14) i ULPA (klasy U15-U17) są stosowane jako ostatni stopień filtracji w instalacjach wentylacji pomieszczeń czystych o klasach czystości wyższych niż ISO 7 [39] (np. sterylne sale operacyjne, produkcja leków i surowic, produkcja taśm filmowych i magnetycznych, pomieszczenia produkcji mikroelektroniki). W przypadku bardzo dużych wymagań stawianych czystości powietrza wykorzystuje się wielostopniowe układy filtracyjne (rys. 7).

Rys. 7. Wielostopniowy układ filtracyjny

Klasy czystości pomieszczeń, wg PN-EN ISO 14644-1:2016 [39], przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Klasy czystości pomieszczeń wg PN-EN ISO 14644-1:2016 [39]

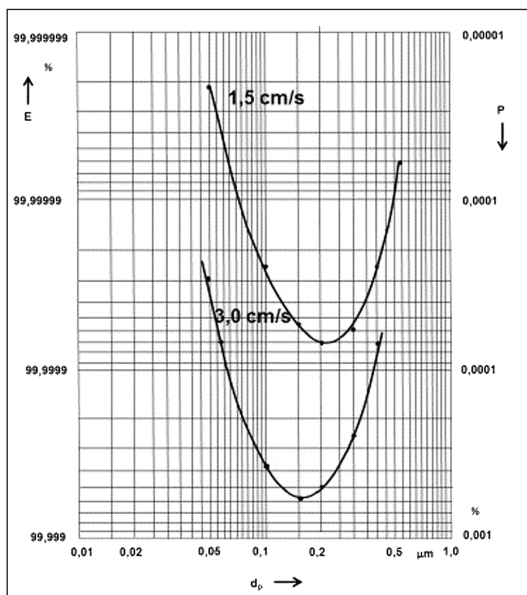
Numer klasy ISO (M)	Maksymalne dopuszczalne stężenie (cząstki/m ³ powietrza) dla cząstek o wielkości równej lub większej od podanych:					
	0,1 μm	0,2 μm	0,3 μm	0,5 μm	1 μm	5 μm
1	10	–	–	–	–	–
2	100	24	10	–	–	–
3	1 000	237	102	35	–	–
4	10 000	2 370	1 020	352	83	–
5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	–
6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
7	–	–	–	352 000	83 200	2 930
8	–	–	–	3 520 000	832 000	29 300
9	–	–	–	35 200 000	8 320 000	293 000

Badania filtrów wysokoskutecznych typu EPA, HEPA i ULPA powinny obejmować następujące pomiary:

- ♦ określenie minimalnej skuteczności materiału filtracyjnego, czyli dla cząstek najbardziej penetrujących przez badany materiał filtracyjny (MPPS) – rysunek 8, przykładowa zależność dla materiału filtracyjnego stosowanego w filtrze typu ULPA [34]
- ♦ określenie przecieku filtru dla cząstek MPPS (wartości miejscowej skuteczności lub penetracji) [37]
- ♦ określenie skuteczności filtru dla cząstek MPPS (wartości całkowitej skuteczności) [38].

Przy czym każdy z wymienionych pomiarów może być wykonywany jako niezależny.

Na podstawie wartości miejscowych skuteczności i penetracji [37], a także wartości całkowitych skuteczności i penetracji [34, 38], jest określana klasa filtru zgodnie z tabelą 6 [34].



Rys. 8. Przykładowa zależność skuteczności filtracji (E) i penetracji (P) materiału filtracyjnego stosowanego w filtrze powietrza typu ULPA jako funkcja średnicy cząstek, d_p , dla dwóch różnych prędkości przepływu [34]

Analizując krzywe przedstawione na rysunku 11, można stwierdzić, to co zostało również potwierdzone badaniami dla wybranych NOAA [3, 22], że cząstki o wymiarach większych i mniejszych od MPPS są zatrzymywane w filtrach powietrza z większą skutecznością niż cząstki MPPS. Na przykład filtr klasy H13 o skuteczności całkowitej 99,95% dla cząstek MPPS zatrzymuje cząstki o mniejszych i większych wymiarach ze skutecznością powyżej 99,95%.

Oprócz instalowania w systemach wentylacji filtrów powietrza o dużej skuteczności oczyszczania z NOAA należy zapewnić, aby praca tych filtrów była nadzorowana i aby były one wymieniane w odpowiednich odstępach czasu, tak by nie dopuścić do reemisji NOAA z filtrów, zarówno do powietrza w pomieszczeniach jak i do środowiska naturalnego. Należy również zapewnić, aby filtry były usuwane z instalacji w taki sposób, by nie było możliwe uwalnianie się z nich cząstek, szczególnie NOAA. Filtry usunięte z instalacji powinny być utylizowane w sposób właściwy dla odpadów zawierających substancje niebezpieczne.

Tabela 6. Klasyfikacja filtrów powietrza typu EPA, HEPA i ULPA zgodnie z PN-EN 1822-1:2009 [34]

Klasa filtru	Całkowita		Miejscowa	
	skuteczność, %	penetracja, %	skuteczność, %	penetracja, %
E10	≥ 85	≤ 15	–	–
E11	≥ 95	≤ 5	–	–
E12	≥ 99,5	≤ 0,5	–	–
H13	≥ 99,95	≤ 0,05	≥ 99,75	≤ 0,25
H14	≥ 99,995	≤ 0,005	≥ 99,975	≤ 0,025
U15	≥ 99,999 5	≤ 0,000 5	≥ 99,997 5	≤ 0,002 5
U16	≥ 99,999 95	≤ 0,000 05	≥ 99,999 75	≤ 0,000 25
U17	≥ 99,999 995	≤ 0,000 005	≥ 99,999 9	≤ 0,000 1

4. Badanie narażenia na NOAA występujące w powietrzu środowiska pracy

4.1. Metodyka badania narażenia

Dalej opisano metodykę opracowaną w CIOP-PIB², stosowaną do badania narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy w pomieszczeniach, w których występowały źródła emisji.

Metodyka obejmuje badanie parametrów cząstek trzema technikami badawczymi (z użyciem przyrządów, które mogą być wykorzystane w dozymetrii indywidualnej), a mianowicie:

- ♦ metodą pomiaru w czasie rzeczywistym, do określania stężeń liczbowych cząstek o nanowymiarach – istotnych ze względu na nanospecyfikę narażenia (określanie wzrostu stężeń podczas procesów z nanomateriałami

² Zadanie 2.Z.04. Opracowanie metodyki oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanoobiekty – w ramach programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” – III etap.

w stosunku do stężeń cząstek „tła” lub stężeń określonych bezpośrednio przed danym procesem) oraz identyfikowanie okresów możliwego największego narażenia pracowników i w konsekwencji zastosowania w tych okresach zwiększonej ochrony pracowników przed emitowanymi NOAA

- ♦ metodą mikroskopową z detektorem EDS, do określania kształtu i składu chemicznego cząstek o nanowymiarach pobranych w środowisku pracy – istotnych ze względu na możliwość potwierdzenia, że w powietrzu na stanowiskach pracy występują cząstki o nanowymiarach pochodzące z procesów z nanomateriałami
- ♦ metodą grawimetryczną, do określania stężenia masowego cząstek – istotnego ze względu na możliwość porównania z wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń lub wartościami referencyjnymi, jeśli zostały ustalone.

Zastosowana metodyka polega na jednoczesnym pobraniu próbek powietrza do ich bezpośredniego (metodą pomiaru stężenia liczbowego) lub dalszego (metodą mikroskopową z detektorem EDS i metodą grawimetryczną) analizowania. Próbkę są pobierane w taki sposób, aby były reprezentatywne dla okresów, kiedy czynności są wykonywane z użyciem nanomateriałów (przed, podczas, pomiędzy i po wykonywaniu tych czynności). Widok i opis przyrządów pomiarowych stosowanych do pobierania próbek: miernika DiscMini do pobierania powietrza w celu określania w czasie rzeczywistym stężeń liczbowych cząstek; zestawu pomiarowego z próbnikiem MPS i pompką GilAir Plus do pobierania próbek powietrza w celu określania ich kształtu i składu chemicznego; zestawu pomiarowego z próbnikiem FSP10 i pompką SG 10-2 do pobierania próbek powietrza w celu oznaczenia stężenia masowego frakcji respirabilnej cząstek oraz przyrządów stosowanych podczas analizowania pobranych próbek, przedstawiono odpowiednio w tabelach 7-9.

Bardzo istotnym parametrem podczas pobierania próbek jest strumień objętości zasysanego powietrza. Do sprawdzania (DiscMini) lub regulowania (zestawy pomiarowe: MPS + GilAir Plus i FSP10+SG10-2) strumieni objętości zasysanego powietrza stosowano przepływomierz firmy TSI, który umożliwia pomiar przepływu powietrza w zakresie 0,01 – 20 dm³/min z dokładnością ±2%.

W przypadku mierników DiscMini (tab. 7) stosowano standardową, rekomendowaną przez producenta procedurę przygotowania przyrządów do pomiarów.

Przed wszystkim „zerowano” je, co ma istotny wpływ na dokładność wyników pomiaru stężeń liczbowych cząstek. Pomiary wykonywano, stosując zalecany przez producenta strumień objętości powietrza wynoszący 1 dm³/min.

Tabela 7. Informacje dotyczące miernika DiscMini (Miniature Diffusion Size Classifier), Matter Aerosol, do pobierania powietrza w celu określenia stężeń liczbowych cząstek w czasie rzeczywistym

Pobieranie próbek/ mierzone parametry	Opis przyrządu pomiarowego
<p>Pobieranie próbek powietrza i określanie w czasie rzeczywistym:</p> <ul style="list-style-type: none"> – stężeń liczbowych cząstek z zakresu 10 – 700 nm 	<p>DiscMini jest przyrządem umożliwiającym określenie stężenia liczbowego cząstek 10 – 700 nm w zakresie 10³ – 10⁶ cząstek/cm³ oraz średniego wymiaru cząstek z zakresu 10 – 300 nm.</p> <p>Jest urządzeniem przenośnym (wagi 700 g).</p> <p>Zasada działania przyrządu jest oparta na elektryzowaniu aerozoli. Dodatkowo jony wytwarzane w wyładowaniach koronowych mieszają się z aerozolem. Naładowane cząstki są następnie wykrywane w dwóch etapach przez elektrometry. W pierwszym etapie jako detektor służą siatki stalowe, na których małe cząstki są deponowane w wyniku dyfuzji. W drugim etapie filtr cząstek stałych o dużej wydajności wychwytuje wszystkie inne cząstki. Średni wymiar cząstek można uzyskać przez analizę prądów mierzonych na dwóch etapach. Stężenie liczbowe cząstek jest określane na podstawie wartości prądu całkowitego.</p> <p>Dokładność pomiaru zależy od kształtu, wielkości cząstek, stężenia liczbowego i zwykle wynosi ok. 10 – 15%.</p>

Pobieranie próbek powietrza z wykorzystaniem zestawu pomiarowego MPS + GilAir Plus (tab. 8), do ich dalszej analizy z użyciem mikroskopu z detektorem EDS, jest nową metodą do zastosowania indywidualnego. Z analizy rezultatów badań przedstawionych w publikacji [18] wynika, że optymalnymi strumieniami objętości podczas pobierania próbek powietrza w tej metodzie są strumienie z zakresu 0,3 – 1,6 dm³/min. Do pobierania próbek zastosowano siatki TEM Cu Quantifoil 1.2/1.3, 400 mesh. W celu zapewnienia szczelności podczas zasysania

powietrza przez próbnik MPS pod siatkami TEM umieszczano podkładki Agar Grids 2000 μm Hole Copper 3.05 mm. Analizę kształtów i składu chemicznego cząstek wykonano z użyciem mikroskopu Ultra High Resolution FE-SEM z systemem EDS-Bruker Quantacs 400 w Laboratorium Nanostruktur dla Fotoniki i Nanomedycyny, Instytutu Wysokich Ciśnień PAN. Stwierdzono, że siatki TEM się bardzo dobrym podłożem do wykonywania badań z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorem EDS, przede wszystkim ze względu na możliwość wykonywania badań bez konieczności napyłania pobranych próbek.

Tabela 8. Informacje dotyczące zestawu pomiarowego: próbnik MPS (Mini-Particle Sampler), Ecomeasure i pompka GilAir Plus (Personal Air Sampling Pump), Sensidyne, do pobierania próbek powietrza w celu określania ich kształtu i składu chemicznego





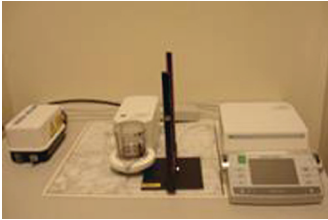
Pobieranie próbek/ mierzone parametry	Opis zestawu pomiarowego
<p>Próbnik MPS</p> 	<p>Przenośny i łatwy w użyciu próbnik przeznaczony do pobierania próbek powietrza na siatki TEM. Jakkolwiek w publikacji [18] są przedstawione wyniki analizowania cząstek zebranych na siatkach TEM z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego, to w ramach badań własnych udowodniono, że próbki pobrane na siatki TEM mogą być analizowane z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z detektorem EDS.</p>
<p>Pompka GilAir Plus</p> 	<p>Pompka (aspirator osobisty) GilAir Plus umożliwia pobieranie próbek powietrza z małymi przepływami w zakresie 0,2 – 0,499 dm^3/min i z dużymi przepływami w zakresie 0,5 – 5 dm^3/min. Wbudowany system umożliwia stabilizowanie przepływu w granicach $\pm 5\%$. Czas ciągłej pracy pompki wynosi minimum 8 godz.</p>
<p>Próbki powietrza pobierano w celu określenia:</p> <ul style="list-style-type: none"> – kształtu cząstek z użyciem mikroskopu Ultra High Resolution FE-SEM – składu chemicznego cząstek za pomocą systemu EDS-Bruker Quantacs 400 	<p>Pomiary z użyciem mikroskopu z detektorem EDS wykonano w Laboratorium Nanostruktur dla Fotoniki i Nanomedycyny, Instytutu Wysokich Ciśnień PAN.</p>

Tabela 9. Informacje dotyczące zestawu pomiarowego: próbnik FSP10 (Cyclone Sampler) i pompka SG 10-2 (Personal Air Sampling Pump), GSA, do pobierania próbek powietrza w celu oznaczenia stężenia masowego frakcji respirabilnej cząstek

Pobieranie próbek/ mierzone parametry	Opis zestawu pomiarowego
<p>Próbnik FSP10</p> 	<p>Przenośny próbnik cyklonowy przeznaczony do pobierania frakcji respirabilnej cząstek, przy dużym strumieniu objętości zasysanego powietrza wynoszącym 10 dm³/min.</p>
<p>Pompka SG 10-2</p> 	<p>Pompka (aspirator osobisty) SG 10-2 umożliwia pobieranie próbek powietrza z przepływami w zakresie 3,5 – 10 dm³/min, z kompensacją przepływu w granicach ± 5%. Maksymalny czas pracy urządzenia zależy od zadanego strumienia objętości pobierania próbki oraz oporu wytwarzanego przez filtr pomiarowy. Dla nominalnych strumieni objętości i po zastosowaniu typowych filtrów (o wymiarze porów 8 µm) czas pracy pompki jest dłuższy niż 8 godz.</p>
<p>Próbki pobierano w celu określenia:</p> <ul style="list-style-type: none"> – stężenia masowego frakcji respirabilnej cząstek metodą grawimetryczną (filtracyjno-wagową) 	<p>Ważenie filtrów pomiarowych przed pobraniem próbek powietrza i po pobraniu przeprowadzono z użyciem wagi Mettler Toledo typu UMX2.</p> 

Stężenia masowe NOAA określano z zastosowaniem aparatury pomiarowej umożliwiającej pobieranie próbek dla frakcji respirabilnej (tab. 9). Masa cząstek o wymiarach w nanoskali, często pomimo znacznej ich liczby w powietrzu środowiska pracy, może być stosunkowo mała, więc do pobierania próbek stosowano zestawy pomiarowe: próbki FSP10 z pompkami SG 10-2, umożliwiające pobieranie próbek powietrza z dużym strumieniem objętości wynoszącym 10 dm³/min.

Podczas przepływu powietrza przez zestawy pomiarowe cząstki o nanowymiarach osadzano na filtrze membranowym z azotanu celulozy (ang. *cellulose nitrate membrane filter*) o średnicy 37 mm i porowatości 8 μm (CHMLAB GROUP). W celu określenia stężeń masowych cząstek o nanowymiarach filtry pomiarowe ważono przed pobraniem próbek i po pobraniu na mikrowadze Mettler Toledo typu UMX2 (tab. 9). Przed pobraniem próbek powietrza i po pobraniu filtry pomiarowe, przed ich zważeniem, kondycjonowano do uzyskania stałej masy. Stężenia masowe (C_m) mierzonych frakcji respirabilnych cząstek o nanowymiarach obliczano jako stosunek masy cząstek zatrzymanych na filtrach pomiarowych do objętości zassanego powietrza, korzystając ze wzoru:

$$C_m = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000$$

w którym:

m_2 – masa filtru po pobraniu próbki, mg

m_1 – masa filtru przed pobraniem próbki, mg

V – objętość próbki powietrza obliczona jako iloczyn strumienia objętości pobieranego powietrza i czasu pobierania, dm^3 .

Podczas badania emisji cząstek istotne są parametry powietrza, w którym te cząstki są zawieszone. Dlatego w trakcie badań określano podstawowe parametry powietrza, tzn. jego temperaturę, wilgotność względną i prędkość.

4.2. Kryteria oceny narażenia

Badania narażenia na NOAA w rzeczywistych warunkach prowadzono z zastosowaniem trzech następujących metod:

- ♦ pomiaru w czasie rzeczywistym, do określania stężenia liczbowego cząstek o nanowymiarach
- ♦ mikroskopowej z detektorem EDS, do określania kształtu i składu chemicznego cząstek o nanowymiarach występujących w środowisku pracy
- ♦ grawimetrycznej, do określania stężenia masowego cząstek o nanowymiarach.

Uzyskane wyniki badań oceniano w odniesieniu do opracowanych kryteriów, które przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Kryteria oceny poziomów narażenia (EB) na podstawie analizy wyników badań przeprowadzonych w warunkach rzeczywistego narażenia na NOAA

Parametr/metoda	Poziomy narażenia			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
Stężenie liczbowe/ metoda pomiaru w czasie rzeczywistym	$W_{L,n}^*$ poniżej 1,1	$W_{L,n}^*$ pomiędzy 1,1 – 1,5	$W_{L,n}^*$ pomiędzy 1,5 – 2	$W_{L,n}^*$ powyżej 2
	lub	lub	lub	lub
Stężenie masowe/ metoda grawimetryczna	poniżej krotności 0 – 1 WD lub WR**	pomiędzy krotnościami 0,1 – 0,5 WD lub WR**	pomiędzy krotnościami 0,5 – 1 WD lub WR**	powyżej krotności 1 WD lub WR**
Potwierdzenie występowania NOAA stosowanych nano- materiałów (kształt i skład chemiczny)/metoda mikro- skopowa z detektorem EDS	nie występują/ występują	nie występują/ występują	nie występują/ występują	nie występują/ występują

* Wskaźnik narażenia, czyli stosunek stężenia liczbowego określonego podczas czynności z nanomateriałami do stężenia „tła” lub stężenia przed danym procesem.

** Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia lub wartość referencyjna.

Kryteria dotyczące stężeń liczbowych przyjęto na podstawie wyników prezentowanych w publikacji [2], natomiast kryteria dotyczące stężeń masowych zgodnie z prawem polskim (rozporządzenia w sprawie wykonywania badań i pomiarów oraz w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy) oraz zaleceniami zawartymi w normie PN-N 18002:2011 [40]. Potwierdzanie występowania NOAA w powietrzu jest obecnie rekomendowane do stosowania jako badanie przesiewowe.

4.3. Przykładowe wyniki badania narażenia w celu oceny ryzyka zawodowego

Przeprowadzono badania narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy podczas realizacji 26 procesów. W zaleceniach przedstawiono przykładowe wyniki badań dotyczące dwóch procesów. Wyniki badań związane z pozostałymi

procesami będą przedstawione w innych publikacjach naukowych i popularno-naukowych.

Obecnie nie ma danych odnośnie do kategorii zagrożenia (HB) nanomateriałami stosowanymi podczas badanych procesów, dlatego nie było możliwe przeprowadzenie pełnej oceny ryzyka zawodowego, natomiast określono poziomy narażenia (EB) w odniesieniu do stężeń liczbowych NOAA. Ze względu na brak danych na temat wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w odniesieniu do stężeń masowych określonych metodą gravimetryczną dla badanych nanomateriałów dalej podano wartość wskaźnika masowego narażenia, dla tzw. „najgorszego przypadku”, tzn. odniesionego nie do całej zmiany roboczej, lecz do okresu pobierania próbek (360 min), podczas którego były prowadzone procesy P-1 i P-2.

Jako przykładowe przedstawiono wyniki badania narażenia na NOAA, gdy procesy były prowadzone w przestrzeni komory dygestorium i polegały na wysypywaniu badanego nanoprozku ($ZrO_2 + 8\%CaO$) do otwartego bębna obrotowego: 2 g w procesie P-1 i 6 g w procesie P-2, a następnie przeprowadzeniu procesu z nanomateriałem w hermetycznie zamkniętym bębnie, wysypywaniu nanoprozku z otwartego bębna i usuwaniu pozostałości za pomocą pędzelka. Strumień objętości powietrza odciąganego z dygestorium wynosił ok. $1000\text{ m}^3/\text{h}$.

Badania narażenia na NOAA wykonano w rzeczywistych warunkach stosowania nanomateriałów. Układ pomiarowy był umiejscowiony w pomieszczeniu, poza komorą dygestorium, w obszarze obejmującym strefę oddychania personelu obsługującego prowadzone procesy (aparaturę pomiarową).

Dalej przedstawiono wyniki badania i oceny narażenia na NOAA – pod kątem oceny ryzyka zawodowego – wykonane trzema metodami: pomiaru w czasie rzeczywistym stężeń liczbowych, mikroskopową z detektorem EDS i gravimetryczną.

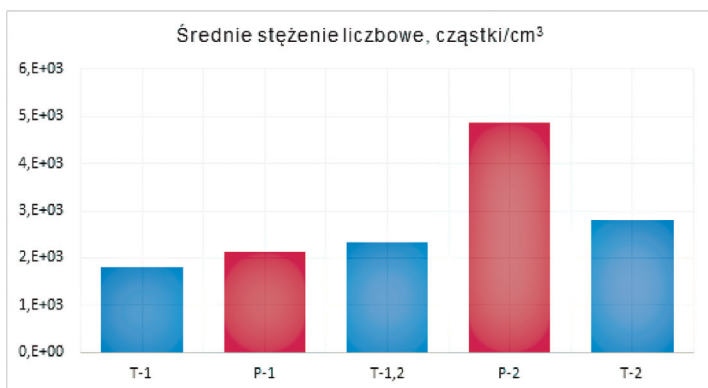
Liczbowe wskaźniki narażenia na NOAA – ocena ryzyka zawodowego

Stężenia liczbowe określano (z użyciem urządzenia DiscMini) przed, podczas, pomiędzy i po procesach P-1 i P-2, które trwały odpowiednio 7 min i 24 min. Pomędzy procesami pomiary wykonywano przez ponad 20 min, co umożliwiło uniknięcie wpływu procesu P-1 na stężenie przyjmowane jako stężenie odniesienia przed procesem P-2. Program wykonywania badań wraz z wynikami bada-

nia parametrów powietrza przedstawiono w tabeli 11. Temperatura powietrza podczas badań w pomieszczeniu zawierała się w zakresie 24,3 – 26,8 °C, wilgotność względna powietrza wynosiła 22,9 – 24,7%, a prędkość ruchu powietrza 0,00 – 0,02 m/s. Na rysunku 9 zobrazowano średnie wartości stężeń liczbowych przed, podczas, pomiędzy i po procesach P-1 i P-2.

Tabela 11. Program wykonywania badań wraz z wynikami badania parametrów powietrza

Oznaczenie	Informacja o badaniach	Czas trwania badania	Temperatura, wilgotność względna i prędkość ruchu powietrza
T-1	tłó w dygestorium	10:20 – 10:58 (38 min)	24,3 – 25,0 °C 24,0 – 24,7% 0,00 m/s
P-1	wsypywanie nanoproszku ZrO ₂ + 8%CaO do otwartego bębna obrotowego (2 g), przeprowadzenie procesu z nanomateriałem w hermetycznie zamkniętym bębnie, wysypywanie nanoproszku z otwartego bębna i usuwanie pozostałości za pomocą pędzelka	10:59 – 11:06 (7 min)	25,0 °C 24,0% 0,00 m/s
T-1,2	badania pomiędzy procesami P-1 i P-2	11:07 – 11:29 (22 min)	25,0 – 25,1 °C 23,5 – 24,0% 0,00 – 0,01 m/s
P-2	wsypywanie nanoproszku ZrO ₂ + 8%CaO do otwartego bębna obrotowego (6 g). Wykonywanie prac w celu zapewnienia hermetyczności bębna. W tym czasie bęben z proszkiem w środku był z reguły otwarty	11:30 – 12:54 (24 min)	25,1 – 25,8 °C 22,9 – 23,5% 0,00 m/s
T-2	badania po procesie P-2	12:55 – 15:10 (135 min)	25,2 – 26,8 °C 22,9 – 23,2% 0,00 – 0,02 m/s



Rys. 9. Średnie wartości stężeń liczbowych cząstek uzyskanych z użyciem przyrządu DiscMini przed, podczas, pomiędzy i po procesach P-1 i P-2

W tabeli 12 przedstawiono wskaźniki narażenia na NOAA w odniesieniu do procesów, określone jako stosunki średnich stężeń liczbowych cząstek podczas procesów do średnich stężeń liczbowych „tła” lub stężenia przed procesem P-2.

Tabela 12. Liczbowe wskaźniki narażenia na NOAA w odniesieniu do procesów P-1 i P-2

Informacja o badaniach*	Średnie stężenie liczbowe DiscMini1, cząstki/cm ³	Liczbowe wskaźniki narażenia na NOAA
Tło w dygestorium (T-1)	1 808	$W_{p-1} = 1,18$
Wsypanywanie nanoproszku ZrO ₂ + 8%CaO do otwartego bębna obrotowego (2 g), przeprowadzenie procesu z nanomateriałem w hermetycznie zamkniętym bębnie, wysypywanie nanoproszku z otwartego bębna i usuwanie pozostałości za pomocą pędzelka (P-1)	2 136	
Badania pomiędzy procesami (T-1,2)	2 330	$W_{p-2} = 2,09$
Wsypanywanie nanoproszku ZrO ₂ + 8%CaO do otwartego bębna obrotowego (6 g). Wykonywanie prac w celu zapewnienia hermetyczności bębna (w tym czasie bęben z proszkiem w środku był z reguły otwarty), (P-2)	4 864	

Liczbowe wskaźniki narażenia na NOAA podczas procesów P-1 i P-2 wynosiły odpowiednio: 1,18 i 2,09. Oznacza to, że poziomy narażenia były następujące: EB 2 dla procesu P-1 i EB-4 dla procesu P-2 (tab. 13). W zależności od kategorii zagrożenia (od A do E – obecnie nie ma danych na temat kategorii zagrożenia badanego nanomateriału) w przypadku procesu P-1 (poziom narażenia EB 2) ryzyko może być małe do dużego (patrz tab. 13). Dla procesu P-2 (poziom narażenia EB 4) ryzyko może być średnie do dużego (patrz tab. 13).

Tabela 13. Ryzyko zawodowe odpowiadające liczbowym wskaźnikom narażenia na NOAA w odniesieniu do procesów P-1 i P-2

Informacja o badaniach*	Poziomy narażenia EB	Ryzyko w zależności od kategorii zagrożenia (HB) zgodnie z tabelą 2	
		HB	ryzyko
Wsypywanie nanoproszku $ZrO_2 + 8\%CaO$ do otwartego bębna obrotowego (2 g), przeprowadzenie procesu z nanomateriałem w hermetycznie zamkniętym bębnie, wsypywanie nanoproszku z otwartego bębna i usuwanie pozostałości za pomocą pędzelka (P-1)	EB 2	A	małe
		B	małe
		C	średnie
		D	średnie
		E	duże
Wsypywanie nanoproszku $ZrO_2 + 8\%CaO$ do otwartego bębna obrotowego (6 g). Wykonywanie prac w celu zapewnienia hermetyczności bębna (w tym czasie bęben z proszkiem w środku był z reguły otwarty), (P-2)	EB 4	A	średnie
		B	duże
		C	duże
		D	duże
		E	duże

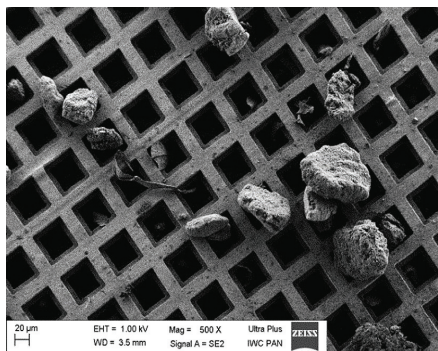
* P – procesy z nanoproszkiem $ZrO_2 + 8\%CaO$.

Potwierdzenie lub wykluczenie występowania cząstek NOAA w powietrzu

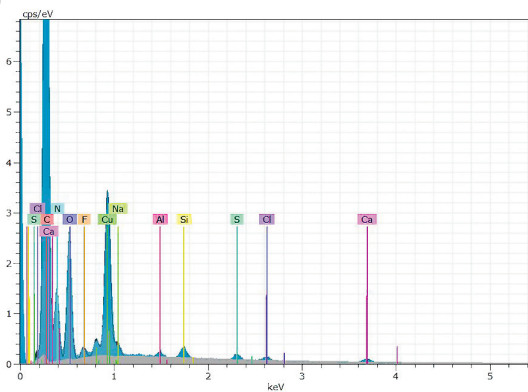
Próbki powietrza z użyciem zestawów pomiarowych (MPS + GilAir Plus) pobrano ze strumieniem objętości wynoszącym $1 \text{ dm}^3/\text{min}$. Poddano je analizie w Laboratorium Instytutu Wysokich Ciśnień z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego Ultra High Resolution FE-SEM z systemem EDS-Bruker Quantacs 400. Na rysunkach 10 i 11 przedstawiono odpowiednio przykładowe zdjęcia mikroskopowe oraz skład chemiczny cząstek pobranych z powietrza przed („tło” T-1) oraz podczas i pomiędzy procesami (P-1, P-2) z $ZrO_2 + 8\%CaO$.

Wyniki analizy składu chemicznego próbek pobranych podczas procesów z nanoproškami $ZrO_2 + 8\%CaO$ potwierdziły, że w powietrzu oprócz cząstek „tła” były zawieszone nieliczne cząstki nanoprošków stosowanych w procesach (rys. 11). Natomiast w próbkach pobranych przed procesami z nanoproškami nie stwierdzono zawartości cząstek $ZrO_2 + 8\%CaO$ (rys. 10).

a)

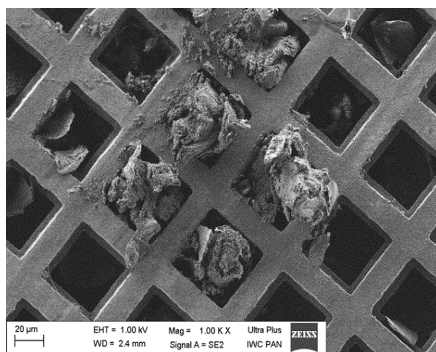


b)

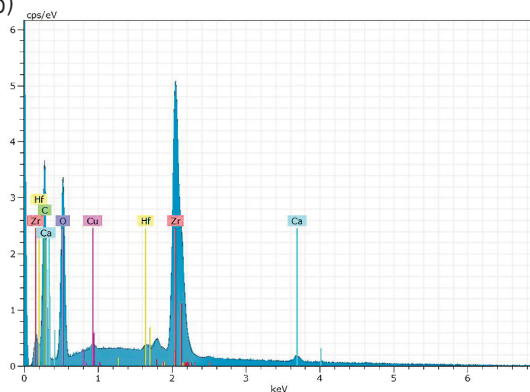


Rys. 10. Zdjęcia mikroskopowe o powiększeniu 500X (a) oraz skład chemiczny: S, Cl, C, Ca, N, O, F, Cu, Na, Al., Si (b) cząstek pobranych z powietrza przed („tło”) procesem z nanoproškem $ZrO_2 + 8\%CaO$

a)



b)



Rys. 11. Zdjęcia mikroskopowe o powiększeniu 1.00KX (a) oraz skład chemiczny: Zr, Hf, C, Ca, O, Cu (b) cząstek pobranych z powietrza podczas i pomiędzy procesami (P-1 i P-2) z nanoproškem $ZrO_2 + 8\%CaO$

Wskaźnik masowego narażenia

Stężenie masowe NOAA określano dla całego cyklu pomiarowego (przed procesem P-1, podczas i pomiędzy procesami P-1 i P-2, po procesie P-2). Pobieranie próbek wykonano z użyciem zestawu pomiarowego (FSP10 + SG10-2) do pobierania frakcji respirabilnej z dużym strumieniem objętości powietrza, a mianowicie 10 dm³/min. Oznaczona masa cząstek na filtrze pomiarowym, w odniesieniu do strumienia objętości i czasu pobierania próbki (360 min), stanowiły podstawę do określenia wskaźnika narażenia dla badanego cyklu pomiarowego. Masowy wskaźnik narażenia dla frakcji respirabilnej podczas cyklu pomiarowego z procesami P-1 i P-2 wyniósł 0,0175 mg/m³.

5. Bibliografia

1. Brouwer D., Berges M., Virji MA., Fransman W., Bello D., Hodson L., Gabriel S., Tielemans E.: *Harmonization of Measurement Strategies for Exposure to Manufactured Nano-Objects*. Report of a Workshop. Ann. Occup. Hyg. 2012, Vol.56, No. 1, 1-9.
2. Brouwer D., van Duuren-Stuurman B., Berges M., Bard D., Jankowska E., Moehlmann C., Pelzer J., Mark D.: *Workplace air measurements and likelihood of exposure to manufactured nano-objects, agglomerates, and aggregates*. J. Nanopart. Res. 2013, 15:2090. DOI 10.1007/s11051-013-2090-7.
3. Heim M., Mullins B., Wild M., Meyer J., Kasper G.: *Filtration efficiency of aerosol particles below 20 nanometers*. Aerosol Science and Technology, 39, 2005, 782-789.
4. Jankowska E.: *Harmonizacja strategii pomiarowych do oceny narażenia na: nanoobjekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA)*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2014, nr 4(82), 7-21.
5. Jankowska E.: *Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanoobjekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA)*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2015, nr 2(84), 17-36.
6. Jankowska E., Łukaszewska J.: *Potencjalne narażenie na nanocząstki srebra podczas rozpylania preparatu do czyszczenia klimatyzacji*, Medycyna Pracy, 2013, 64 (1), 57-6.

7. Jankowska E., Więcek E., Brzozowski A., Majchrzycka K.: *Aerozole występujące w środowisku pracy. Moduł 5*. [W]: Bezpieczeństwo i ochrona człowieka w środowisku pracy. Warszawa, CIOP 2001.
8. Kaluza S., Balderhaar J., Orthen B., Honnert B., Jankowska E., Pietrowski P., Rosell MG., Tanarro C., Tejedor J., Zugasti A.: *Workplace exposure to nanoparticles*. European Agency for Safety and Health at Work. EN 2. 2009.
9. Methner M., Hodson L., Geraci C.: *Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – part A*. J Occup Environ Hyg 2010;7:127-132.
10. Mierzwiński S.: *Aerodynamika wentylacji ogólnej*. Gliwice, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej 2007.
11. Mierzwiński S. i in.: *Kształtowanie przepływów powietrza wentylacji ogólnej i miejscowej dla ograniczenia narażenia pracowników na pyły w pomieszczeniach przemysłowych. Zadanie badawcze nr II-5.04 zrealizowane w ramach wieloletniego programu pn.: Dostosowanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej*. Gliwice, Politechnika Śląska 2002-2004 [Praca niepublikowana].
12. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Current intelligence bulletin 60: *Interim Guidance for Medical Screening and Hazard Surveillance for Workers Potentially Exposed to Engineered Nanoparticles*. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, Publication No. 2009-116. 2009.
13. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Current intelligence bulletin 63: *Occupational exposure to titanium dioxide*. Cincinnati, OH, Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention. Publication No. 2011-160.
14. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Current intelligence bulletin 65: *Occupational exposure to carbon nanotubes and nanofibers*. Cincinnati, OH, Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention. Publication No. 2013-145.
15. *New Energy and Industrial Technology Development Organization of Japan (NEDO)*. Guide to measuring airborne carbon nanotubes in workplace. October 2013.
16. *OECD. Harmonized tiered approach to measure and assess the potential exposure to airborne emission of engineered nano-objects and their agglomerates and aggregates at workplaces*. ENV/JM/MONO, 2015, 19.

17. Ramachandran G.: *Toward better exposure assessment strategies – the new NIOSH Initiative*. Ann Occup Hyg 2008, 52:297-301.
18. R'mili B., Le Bihan O.L.C., Dutouquet C., Aguerre-Charriol O., Frejafon E.: *Particle Sampling by TEM Grid Filtration*. Aerosol Science and Technology, 2013, 47:767-775.
19. Smith T.J., Kriebel D.: *A biologic approach to environmental assessment and epidemiology*. New York, NY, Oxford University Press 2010.
20. Smith RW., Sahl JD., Kelsh MA.i in.: *Task based exposure assessment: analytical strategies for summarizing data by occupational groups*. Am Ind Hyg Assoc J 1997;58:402-412.
21. Virji MA., Woskie SR., Waters M.i in.: *Agreement between task-based estimates of the full-shift noise exposure and the full-shift noise dosimetry*. Ann Occup Hyg 2009, 53:201-214.
22. Wang J., Chen D., Pui D.: *Modeling of filtration efficiency of nanoparticles in standard filter media*. Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9, 109-115.
23. http://www.ilo.org/legacy/english/protection/safework/ctrl_banding/index.htm.
24. COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. (Text with EEA relevance) (2011/696/EU). OJ, L 275/38 z 20.10.2011.
25. BSI. PD 6699-3:2010 *Nanotechnologies – Part 3: guide to assessing airborne exposure in occupational settings relevant to nanomaterials*.
26. BSI. PD 6699-2:2007 *Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials*.
27. EN 14907:2006 *Ambient air quality – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM_{2,5} mass fraction of suspended particulate matter*.
28. ISO/TR 27628:2007 *Workplace atmospheres – Ultrafine, nanoparticle and nano-structured aerosols – Inhalation exposure characterization and assessment*.
29. ISO/TR 13121:2011 *Nanotechnologies – Nanomaterial risk evaluation*.
30. ISO/TS 12901-1:2012 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials - Part 1: Principles and approaches*.
31. ISO/TS 12901-2:2014 *Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Used of the control banding approach*.
32. US EPA. US Code of Federal Regulations Title 40, Part 50 Appendix L. *Reference method for the determination of fine particulate matter as PM_{2.5} in the atmosphere*. 1998.

33. PN-EN 779:2012 *Przeciwpyłowe filtry powietrza do wentylacji ogólnej. Określanie parametrów filtracyjnych.* (norma wycofana i zastąpiona PN-EN ISO 16890).
34. PN-EN 1822-1:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 1: Klasyfikacja, badanie parametrów, znakowanie.*
35. PN-EN 1822-2:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 2: Wytwarzanie aerozolu, przyrządy pomiarowe, statystyka zliczania cząstek.*
36. PN-EN 1822-3:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 3: Badanie płaskiego materiału filtracyjnego.*
37. PN-EN 1822-4:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 4: Określanie przecieku filtru (metoda przeszukiwania).*
38. PN-EN 1822-5:2009 *Wysokoskuteczne filtry powietrza (EPA, HEPA i ULPA). Część 5: Określanie skuteczności filtru.*
39. PN-EN ISO 14644-1:2016 *Pomieszczenia czyste i związane z nimi środowiska kontrolowane. Część 1: Klasyfikacja czystości powietrza na podstawie stężenia cząstek.*
40. PN-N-18002:2011 *Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy. Ogólne wytyczne do oceny ryzyka zawodowego.*
41. PN-EN ISO 16890-1:2017-01 *Przeciwpyłowe filtry powietrza do wentylacji ogólnej – Część 1: Specyfikacje techniczne, wymagania i system klasyfikacji skuteczności określony na podstawie wielkości cząstek pyłu (ePM).*
42. PN-EN ISO 16890-2:2017-01 *Przeciwpyłowe filtry powietrza do wentylacji ogólnej – Część 2: Pomiar skuteczności filtracji w funkcji wymiaru cząstek oraz oporu przepływu powietrza.*
43. PN-EN ISO 16890-3:2017-01 *Przeciwpyłowe filtry powietrza do wentylacji ogólnej – Część 3: Określanie skuteczności filtracji metodą grawimetryczną i oporu przepływu powietrza w zależności od masy zatrzymywanego pyłu.*
44. PN-EN ISO 16890-4:2017-01 *Przeciwpyłowe filtry powietrza do wentylacji ogólnej – Część 4: Metoda kondycjonowania mająca na celu wyznaczenie minimalnej badawczej skuteczności filtracji w funkcji wymiaru cząstek.*