

Centralny Instytut Ochrony Pracy
Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16

00 - 701 Warszawa

www.ciop.pl

PROGRAM SZKOLENIA

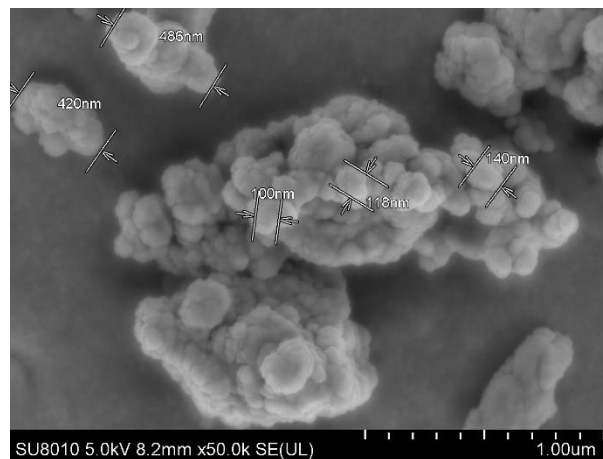
NANOObiekty – Zagrożenia i Metody Badań.

Badania zawartości frakcji nano w środowisku pracy i w powietrzu atmosferycznym

1. CELE SZKOLENIA:	<p>Po ukończeniu szkolenia uczestnik powinien:</p> <ul style="list-style-type: none">• znać podstawowe definicje dotyczące nanomateriałów,• znać skutki szkodliwego działania nanomateriałów na organizm człowieka,• wiedzieć jakie są metody pomiaru parametrów charakteryzujących nanoobiekty pod kątem oceny narażenia zawodowego,• umieć interpretować wyniki uzyskane z badań w celu dokonania oceny narażenia zawodowego na nanoobiekty emitowane z nanomateriałów,• znać wymagania prawne, normy dotyczące zapobiegania narażeniu na nanoobiekty,• znać metody stosowane do oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na nanoobiekty.
2. ORGANIZATOR SZKOLENIA	Centrum Edukacyjne Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego
3. MIEJSCE SZKOLENIA	Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, ul. Czerniakowska 16, sala 216 (budynek A)
4. CZAS ORGANIZACJI SZKOLENIA	21.11.2025 r.
5. FORMA ZAKOŃCZENIA SZKOLENIA	uczestnicy otrzymają zaświadczenia ukończenia szkolenia

NANOBIEKTY – ZAGROŻENIA I METODY BADANIA

Badania zawartości frakcji nano w środowisku pracy i w powietrzu atmosferycznym



Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych
Pracownia Aerozoli, Filtracji i Wentylacji

NANOBIEKTY – ZAGROŻENIA I METODY BADANIA

- Definicje, rodzaje, pochodzenie i zastosowanie nanomateriałów.
- Prawo, legislacja, normalizacja.
- Narażenie zawodowe i skutki zdrowotne.
- Aparatura pomiarowa stosowana do oceny parametrów fizykochemicznych, struktury oraz emisji NOAA.
- Metodyka badania, ocena narażenia oraz ryzyka związanego z NOAA.

DEFINICJE, RODZAJE, POCHODZENIE I ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Definicje – specyfikacja techniczna (ISO 80004-1:2023)

nanoskala – zakres długości w przybliżeniu od 1 nm do 100 nm

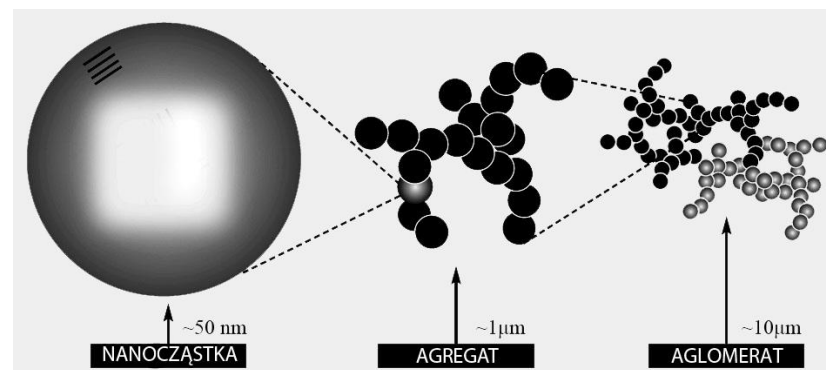
nanobiekt – materiał, którego jeden, dwa lub trzy wymiary zewnętrzne są w nanoskali

nanocząstka – nanobiekt o wszystkich wymiarach zewnętrznych w nanoskali

cząstka ultradrobna – cząstka o równoważnym wymiarze mniejszym niż 100 nm; termin ten jest często stosowany w kontekście cząstek wytworzonych w wyniku procesów, np. spawania

agregat – cząstka zawierająca silnie powiązane lub stopione cząstki, których wypadkowa powierzchnia zewnętrzna jest znacznie mniejsza niż suma powierzchni poszczególnych składników

aglomerat – zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w którym ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników



DEFINICJE, RODZAJE, POCHODZENIE I ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Definicje – specyfikacja techniczna (ISO 80004-1:2023)

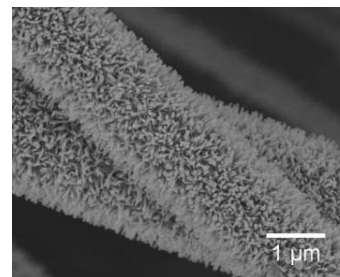
nanopłytk – nanoobiekt o jednym wymiarze zewnętrznym w nanoskali i dwóch pozostałych wymiarach zewnętrznych znacznie większych; większe wymiary zewnętrzne nie muszą być w nanoskali

nanowłókno – nanoobiekt o dwóch wymiarach zewnętrznych w nanoskali i trzecim wymiarze znacznie większym; największy wymiar zewnętrzny nie musi być w nanoskali

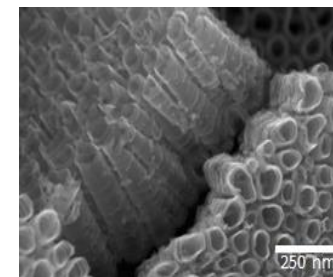
nanopręt – pełne nanowłókno

nanorurka – puste nanowłókno

nanokabel – przewodzące lub półprzewodzące nanowłókno



*Nanopręty ZnO na
mikrowłóknie*



Nanorurki TiO₂

DEFINICJE, RODZAJE, POCHODZENIE I ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Zalecenie KE 2022/C 229/01 z dnia 10.06.2022 r.

1. „Nanomateriał” oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał składający się z cząstek w stanie stałym, które występują albo samodzielnie, albo jako możliwe do zidentyfikowania cząstki składowe w agregatach lub aglomeratach, i w którym co najmniej 50 % takich cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości spełnia co najmniej jeden z poniższych warunków:
 - co najmniej jeden zewnętrzny wymiar cząstki mieści się w zakresie 1–100 nm;
 - cząstka ma wydłużony kształt, taki jak pręt, włókno lub rurka, gdzie dwa wymiary zewnętrzne są mniejsze niż 1 nm, a drugi wymiar jest większy niż 100 nm;
 - cząstka ma kształt płytki, gdzie jeden wymiar zewnętrzny jest mniejszy niż 1 nm, a pozostałe wymiary są większe niż 100 nm.

Podczas określania liczbowego rozkładu wielkości cząstek można nie uwzględniać cząstek o co najmniej dwóch ortogonalnych wymiarach zewnętrznych wynoszących powyżej 100 μm .

Jednakże za nanomateriał nie uznaje się materiału o powierzchni właściwej przypadającej na objętość mniejszej niż 6 m^2/cm^3 .

DEFINICJE, RODZAJE, POCHODZENIE I ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Zalecenie KE 2022/C 229/01 z dnia 10.06.2022 r.

2. Na potrzeby pkt. 1 stosuje się następujące definicje:
 - "cząstka" oznacza drobinę materii o określonych granicach fizycznych; za "cząstki" nie uznaje się pojedynczych cząsteczek;
 - "agregat" oznacza cząstkę zawierającą silnie powiązane lub stopione cząstki
 - "aglomerat" oznacza zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w którym ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników.
3. Zaleca się, aby w odniesieniach do materiałów lub kwestii dotyczących produktów nanotechnologii stosowano definicję terminu "nanomateriał" określoną w najnowszym zaleceniu lub innym akcie zawierającym definicję nanomateriału na potrzeby polityki horyzontalnej i w prawodawstwie przyjętym przez Komisję lub prawodawcę Unii:
 - w przypadku Komisji - podczas przygotowywania prawodawstwa, programów polityki lub programów badawczych oraz podczas wdrażania takiego prawodawstwa lub realizacji takich programów, również we współpracy z innymi instytucjami i agencjami Unii;
 - w przypadku państw członkowskich – podczas przygotowywania prawodawstwa, programów polityki lub programów badawczych oraz podczas wdrażania takiego prawodawstwa lub realizacji takich programów;
 - w przypadku podmiotów gospodarczych – podczas przygotowywania i prowadzenia ich działań i badań.
4. Niniejsze zalecenie stanowi aktualizację zalecenia 2011/696/UE.

DEFINICJE, RODZAJE, POCHODZENIE I ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Definicje SCENIHR* (03.2010)

SCENIHR: naukowe podstawy do definicji nanomateriałów na podstawie zakresu wymiaru nano, tzn. $1 \div 999$ nm (8.12.2010r.), przyjmując jako:

- wyższą wartość graniczną 500 nm,
- niższą wartość graniczną 100 nm.

Kategoria 1: 500 nm < wymiar cząstek

Można przypuszczać, że rozkład wymiarowy w dolnym zakresie będzie powyżej niższej górnej wartości granicznej 100 nm. Powinno to jednak być potwierdzone przez określenie rozkładu wymiarowego cząstek.

Kategoria 2: 100 nm < wymiar cząstek < 500 nm

Bardziej prawdopodobne, że część rozkładu wymiarowego cząstek będzie w obszarze wymiarowym poniżej 100 nm i taki materiał może być uznawany za nanomateriał. Ocenę ryzyka specyficzną dla nanomateriałów należy przeprowadzić, jeżeli $> 0,15\%$ liczbowego rozkładu wymiarowego stanowią cząstki o wymiarach < 100 nm.

Kategoria 3: 1 nm < wymiar cząstek < 100 nm

Materiał jest uznawany za nanomateriał. Dodatkowa wartość graniczna - wskaźnik stosowany do kwalifikowania cząstek o wymiarach poniżej 100 nm, np. stosunek powierzchni do objętości > 60 m²/cm³.

* *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks (Komitet Naukowy ds. Pojawiających się i Nowo Rozpoznanych Zagrożeń dla Zdrowia)*

DEFINICJE, RODZAJE, POCHODZENIE I ZASTOSOWANIE NANOMATERIAŁÓW

Przykłady zastosowania nanomateriałów:

- medycyna: nośniki leków, powierzchnie samoczyszczące, produkcja narzędzi chirurgicznych, urządzeń i testów diagnostycznych, biomateriały, biomarkery
- ochrona środowiska: w procesach oczyszczania ścieków, uzdatniania wody, zmniejszenie emisji zanieczyszczeń, filtracji, sensory monitorujące środowisko
- energetyka: bardziej wydajne i opłacalne technologie produkcji energii, ogniw słonecznych, ogniw paliwowych, baterii, biopaliw, energia odnawialna
- inne: zastosowania konstrukcyjne, komercyjne, funkcjonalne materiały gradientowe, materiały do stosowania w ekstremalnych warunkach, cienkie warstwy, produkcja farb, różnego rodzaju powłoki antybakteryjne i/lub superhydrofobowe, katalizatory, filtry słoneczne, komunikacja światłowodowa, materiały inteligentne, itd.



PRAWO, LEGISLACJA, NORMALIZACJA

ISO – Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ang. *International Organization for Standardization*);

- Komitet ISO/TC - 229 Nanotechnologies
- Komitet ISO/TC - 146/SC2 „Workplace atmospheres”

CEN – Europejski Komitet Normalizacyjny (ang. *European Commission for Standardization*);

- Komitet techniczny CEN/TC 352 - Nanotechnologies
- Komitet techniczny CEN/TC 137 - Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents

IEC – Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna (ang. *International Electrotechnical Commission*);

- Komitet TC 113 - Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems

PKN – Polski Komitet Normalizacyjny;

- KT 314 - ds. Nanotechnologii

PRAWO, LEGISLACJA, NORMALIZACJA

Wytyczne związane z ochroną i bezpieczeństwem człowieka w kontekście nanoobjektów są zawarte w głównych przepisach Unii Europejskiej: Dyrektywy: 89/391/EWG, 89/655/EWG, 98/24/WE, 99/92/WE, 2004/37/WE, a także w przepisach dotyczących systemu REACH.

W państwach członkowskich UE obowiązują obecnie przepisy zawarte w Rozporządzeniu (WE) **1907/2006**, rozporządzeniu Komisji **2018/1881** z 3 grudnia 2018 r. zmieniające rozporządzenie 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady **w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH)** w odniesieniu do załączników I, III, VI, VII, VIII, IX, X, XI i XII **w celu uwzględnienia nanopostaci substancji** oraz Rozporządzenie Komisji (UE) **2020/878** z dnia 18 czerwca 2020 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH, ang. *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*).



<https://reach.gov.pl>

Zgodnie z REACH i rozporządzeniem CLP (ang. *Classification, Labelling and Packaging*), nanomateriały podlegają odpowiedniej klasyfikacji, oznakowaniu i pakowaniu.

PRAWO, LEGISLACJA, NORMALIZACJA

Rozporządzenie 2018/1881 wprowadza m.in. obowiązek przeprowadzania oceny ryzyka zdrowotnego stwarzanego przez nanocząstki (nanopostacie substancji).

„**Nanopostacie mogą mieć określone profile toksykologiczne i schematy narażenia**, mogą w związku z tym wymagać szczególnej oceny ryzyka i odpowiednich zestawów środków kontroli ryzyka”.

„W celu umożliwienia skutecznej oceny potencjalnego narażenia przez wdychanie nanopostaci, w szczególności w miejscach pracy, należy przedstawić informacje na temat **pylistości różnych nanopostaci**”.

„**Należy zawsze uwzględnić szybkość rozpuszczania się nanopostaci w wodzie oraz w odpowiednich nośnikach o charakterze biologicznym i środowiskowym**, gdyż jest to ważna informacja uzupełniająca informację o ich rozpuszczalności w wodzie, a ta podstawowa właściwość fizyczno-chemiczna nanopostaci może decydować o podejściu do ich testowania i do oceny ryzyka”.

(...)

<https://reach.gov.pl>

PRAWO, LEGISLACJA, NORMALIZACJA

Rozporządzenie (WE) Nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. – tekst skonsolidowany (stan na 01.12.2023 r.). Dostępne pod adresem:

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:02006R1907-20231201>

Rozporządzenie Komisji (UE) 2018/1881 z dnia 3 grudnia 2018 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dostępne pod adresem:

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?qid=1545225466697&uri=CELEX%3A32018R1881>

Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/878 z dnia 18 czerwca 2020 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 . Dostępne pod adresem:

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0878&from=DE>

Rozporządzenie 2018/1881 stosuje się od dnia **1 stycznia 2020** roku.

<https://reach.gov.pl>

NARAŻENIE ZAWODOWE I SKUTKI ZDROWOTNE

Ekspozycja na nanoobiekty, ich agregaty i/lub aglomeraty może wystąpić np. podczas ich:

- wytwarzania, przetwarzania, obróbki,
- transportu, sortowania, pakowania, rozpakowywania,
- Pobierania próbek, wymianie filtrów, odważania,
- Czyszczenia miejsc pracy i wyposażenia procesowego.

Grupami zawodowymi, które mogą być narażone na NOAA są m.in:

- **pracownicy** zatrudnieni w obszarach związanych z dostarczaniem, produkcją i przetwarzaniem nanoobiektów,
- **pracownicy** uczelni i instytutów badawczych,
- **użytkownicy nanotechnologii** (np. zakłady produkcyjne, usługowe, itd.) i konsumenci.

NOAA mogą być również generowane przypadkowo podczas procesów termicznych, wycieków z „clean roomów”, dygestoriów, procesów technologicznych, mieszania czy ścierania materiałów.

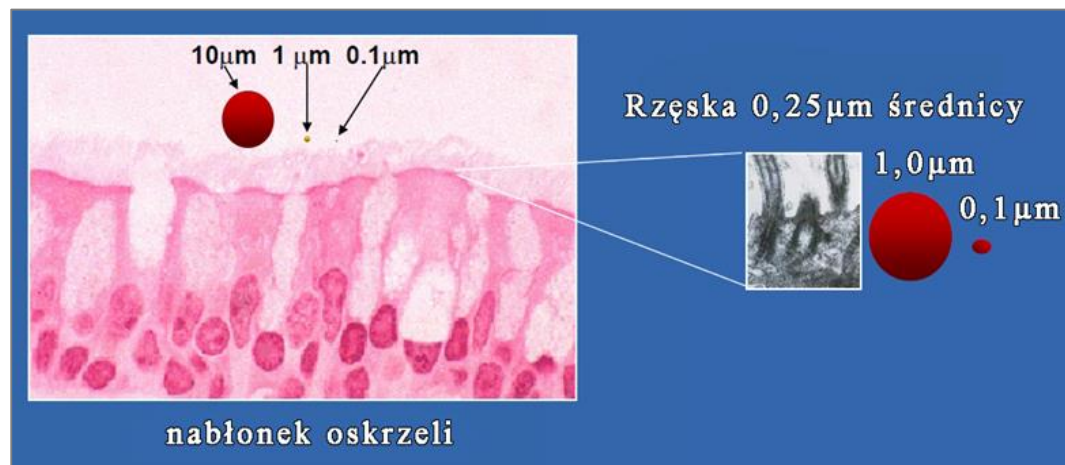


NARAŻENIE ZAWODOWE I SKUTKI ZDROWOTNE

Takie struktury, jak skóra, oczy, nerw węchowy, przełyk czy płuca (będące w stałym kontakcie ze środowiskiem zewnętrznym) są narażone na interakcje z nanocząstkami znajdującymi się w otoczeniu.

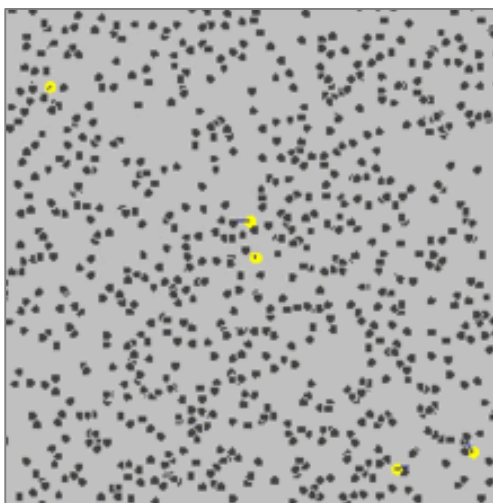
Układ oddechowy jest uważany za jedną z głównych dróg narażenia u ludzi, a znacznego nawet wycieku nanocząstek do powietrza nie zobaczymy „gołym okiem” (np. pod postacią dymu).

Ze względu na swoje małe rozmiary, NOAA mogą łatwo przenikać przez bariery biologiczne, dostawać się do krwiobiegu, akumulować w organach, a nawet w pojedynczych komórkach. Może to prowadzić do cytogenetycznych, mutagennych i toksycznych efektów zdrowotnych.



NARAŻENIE ZAWODOWE I SKUTKI ZDROWOTNE

W niewentylowanym pomieszczeniu nanocząstki utrzymują się w powietrzu do kilkunastu dni zanim opadną.



Unoszą wraz z ciepłym powietrzem, mogą przyłączać się do większych obiektów, np. do pyłów zawieszonych PM10 lub PM2,5 (PM, ang. *particulate matter*).

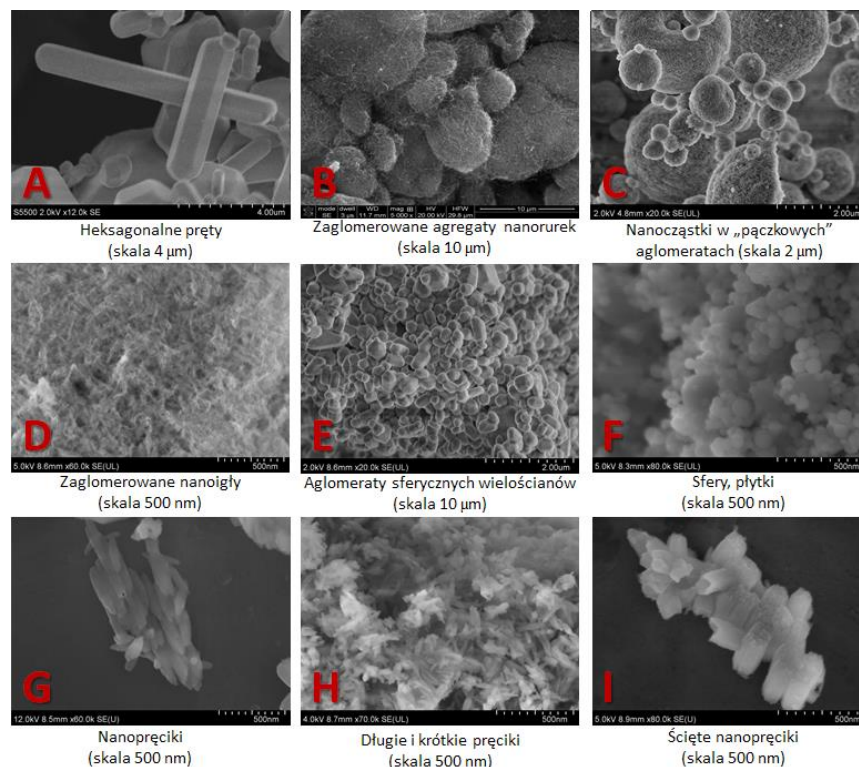
Zainhalowane NOAA mogą dostawać się do krwiobiegu nawet w minutę po ekspozycji.

Do 3% masy zainhalowanej dawki nanoobjektów przedostaje się z płuc i dróg oddechowych do krwiobiegu.

NARAŻENIE ZAWODOWE I SKUTKI ZDROWOTNE

Niekorzystny wpływ nanoobjektów na organizmy żywe może zależeć od:

- liczebności,
- wielkości,
- kształtu,
- rozpuszczalności,
- ładunku powierzchniowego,
- rozwinięcia powierzchni,
- krystaliczności,
- stanu aglomeracji,
- składu chemicznego,
- pylistości,
- czasu narażenia,
- właściwości osobniczych człowieka
- wysiłku podczas wykonywanej pracy



Obrazy z elektronowego mikroskopu skaningowego SEM (Hitachi SU8000)

APARATURA POMIAROWA DO OCENY PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH, STRUKTURY ORAZ EMISJI NOAA

Dane i parametry, które powinny być uwzględnione przy ocenie zagrożenia NOAA dla zdrowia człowieka:













- **informacje dotyczące NOAA i ich identyfikacji:** nazwa NOAA, numer CAS, wzór strukturalny/struktura cząsteczki, skład badanego NOAA, podstawowa morfologia, opis chemii powierzchni, metoda produkcji,
- **właściwości fizykochemicznych oraz charakterystyki:** aglomeracja/agregacja, rozpuszczalność faza krystaliczna, pylistość, wielkość krystalitów, rozkład wymiarowy cząstek, powierzchnia właściwa, chemia powierzchni, aktywność katalityczna, gęstość, porowatość, potencjał redoks, potencjał powstawania rodników,
- **dane toksykologiczne:** farmakokinetyka (wchłanianie, dystrybucja, metabolizm, wydalanie), toksyczność ostra, toksyczność po podaniu wielokrotnym (jeśli dostępne), toksyczność przewlekła, toksyczność dla układu rozrodczego, toksyczność rozwojowa, toksyczność genetyczna, doświadczenie z narażeniem człowieka, dane epidemiologiczne, inne istotne dane z badań.

APARATURA POMIAROWA DO OCENY PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH, STRUKTURY ORAZ EMISJI NOAA

Przykłady metod charakteryzacji parametrów fizykochemicznych i struktury NOAA:

- wielkość cząstek → TEM, SEM, AFM, DLS, nano CT, XRD,
- rozkład wielkości → TEM, SEM, DLS, nano CT,
- kształt cząstek → AFM (SPM), TEM, nano CT,
- powierzchnia właściwa → BET,
- stan aglomeracji → SEM, CLSM, DLS,
- skład chemiczny → FTIR, Raman, XRD, EDS, ICO+OES/MS, SIMS, AES, XPS, TGA,
- struktura krystaliczna → XRD, XRF, SAXS, TEM (SAED)
- ładunek powierzchniowy → badanie potencjału Zeta,
- gęstość → piknometr helowy,
- aktywność biologiczna → badania *in vivo* oraz *in vitro*, AFM.

APARATURA POMIAROWA DO OCENY PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH, STRUKTURY ORAZ EMISJI NOAA

Urządzenie	Zdjęcie	Zakres pomiarowy	Warunki pracy
Dust Trak 8520, TSI		0,100 - 10 µm, pomiar co 1 s	Temp: 0 - 50°C Wilgotność: 0 - 95%
Miernik wielkości cząstek APS 3321, TSI		0,500 - 20 µm, pomiar co 1 s	Temp: 10 - 40°C Wilgotność: 10 - 90%
Licznik cząstek ELPI+, Dekati		0,006 - 10 µm, pomiar co 0,1 s	Temp: 10 - 35°C Wilgotność: 10 - 90%
System analizy wymiarowej cząstek SMPS 3936, TSI		0,001 - 1 µm, pomiar co 10 s	Temp: 10 - 35°C Wilgotność: 0 - 90%
SMPS 3938 + klasyfikator EC3082, TSI		0,005 - 1,1 µm, pomiar co 1 min	Temp: 10 - 40°C Wilgotność: 0 - 90%
SMPS 5.416, Grimm		0,004 - 3 µm, pomiar co 10 s	Temp: 10 - 40°C Wilgotność: 0 - 95%
Kondensacyjny licznik cząstek CPC 3776, TSI		0,0025 - 3 µm, pomiar co 1 s	Temp: 10 - 35°C Wilgotność: 0 - 90%
Optyczny analizator wielkości cząstek OPS 3330, TSI		0,300 - 10 µm (od 10 nm z SMSP 3910), pomiar co 1 s	Temp: 0 - 45°C Wilgotność: 0 - 96%
Nanoscan SMPS 3910, TSI		0,001 - 0,420 µm (do 10 µm z OPS 3330), pomiar co 1 s	Temp: 10 - 30°C Wilgotność: 0 - 40%
Mini WRAS 1.371, GRIMM		0,001 - 35 µm, pomiar co 1 min	Temp: 4 - 40°C Wilgotność: 0 - 95%
DiSCmini, Testo		0,001 - 0,700 µm, pomiar co 1 s	Temp: 10 - 30°C Wilgotność: 0 - 90%
Laserowy analizator zapylenia 1.108, Grimm		0,300 - 20 µm, pomiar co 10 s	Temp: 4 - 45°C Wilgotność: 0 - 90%

APARATURA POMIAROWA DO OCENY PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH, STRUKTURY ORAZ EMISJI NOAA

Badania CIOP-PIB narażenia na NOAA wykonywane są z zastosowaniem:

- **metody pomiaru w czasie rzeczywistym** do określania stężeń liczbowych cząstek o nanowymiarach (z zastosowaniem mierników, np. DISCmini, spektrometr aerozoli MINI-WRAS 1.371),
- **metody mikroskopowej SEM z analizą EDS** do określenia morfologii, kształtów i wymiarów cząstek, stanu aglomeracji i składu chemicznego NOAA (próbki pyłu zbierane za pomocą aspiratora Gilair Plus oraz próbnika MPS do siateczek miedzianych),
- **pomiarów dodatkowych:** pomiary parametrów mikroklimatu (ciśnienie, temperatura, wilgotność względna i prędkość powietrza), pomiar kubatury pomieszczenia, pobór i analiza grawimetryczna pyłów, pomiar pylistości NOAA,



APARATURA POMIAROWA DO OCENY PARAMETRÓW FIZYKOCHEMICZNYCH, STRUKTURY ORAZ EMISJI NOAA

Badania CIOP-PIB narażenia na NOAA wykonywane są z zastosowaniem:


- **detektora jonizacyjnego** do określania stężeń liczbowych nanoobjektów, opracowanego w CIOP-PIB.

Materiały informacyjne dostępne na stronie internetowej:


https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/file/95999/Detektor_nanoobjektow_IIPB21.pdf



Tomasz Jankowski
Adrian Okołowicz

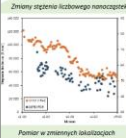


Stosowanie detektora do pomiaru stężenia nanoobjektów w powietrzu

Materiały informacyjne CIOP  PIB

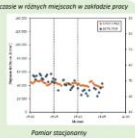
Dane techniczne:	
Wzrost cząstek:	10 000 – 400 000 cząstek/cm ³
Wzrost:	± 10% (długość funkcji korekcyjnej dla zakłóceń)
Wzrost wstępny:	± 3,0 min ± 1% (powietrze z nanoobjektami)
Wzrost wstępny:	± 6,0 min ± 5% (powietrze przefiltrowane)
Wzrost wstępny:	± 10 – 300 mm (20% skutecznością odłowu impaktor)
Wzrost wstępny:	od 80 do 12 mm (definiowany przez użytkownika)
Wzrost wstępny:	± 5 – 40°C
Wzrost wstępny:	± 0 – 40%
Wzrost wstępny:	± 0,1 – 30 kPa
Wzrost wstępny:	± 0,4 x 19 x 14,5 cm (bez impaktora)
Wzrost wstępny:	± 0,4 x 19 x 24 cm (z impaktorem)
Wzrost wstępny:	± 3,7 kg

Zmiany stężenia liczbowego nanoobjektów w czasie w różnych miejscach w zakładzie pracy



Pomiar w zmieniających lokalizacjach

Pomiar stacjonarny



Pomiar stacjonarny

Wzrost badania stężenia nanoobjektów w powietrzu jest uzależniony od ilości stwarnek pracy oraz wielkości produkcji.

Termin
Termin wykonania badania 1 stawiska pracy to czas 7 tygodni od zakończenia decyzyjnego wykonania badań i w zależności od ilości badanych parametrów.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Ocena **ryzyka zawodowego** związanego z NOAA powinna być przeprowadzona, na podstawie dostępnych danych o nanomateriale, poprzez ocenę **zagrożenia dla zdrowia** oraz ocenę **narażenia**.

Podstawą **oceny zagrożenia** jest analiza m.in. właściwości nanomateriału (np. rozpuszczalność w wodzie, wielkość i kształt cząstek, pylistość), możliwych dróg przedostawania się do organizmu człowieka lub możliwości stwarzania innych zagrożeń (np. pożaru lub wybuchu).

Ocena narażenia jest głównym elementem oceny ryzyka zawodowego. Zawartość pyłów mikrometrycznych w środowisku pracy nie może przekroczyć wskaźnika najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS lub OEL/WEL – ang. *occupational/working exposure level*). Wskaźniki NDS podawane są w stężeniach masowych i normowane według przepisów krajowych.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Obecnie w Polsce **nie ma żadnych ustalonych oficjalnie poziomów referencyjnych ani NDS w odniesieniu do nanomateriałów.**

Na świecie różne organizacje, instytucje naukowe, ciała doradcze i firmy przygotowały własne poradniki i zalecenia dotyczące bezpieczeństwa pracy z NOAA. W wielu z nich zaproponowane wartości odniesienia i sposoby wyznaczania bezpiecznych poziomów narażenia.

Można wyróżnić **trzy sposoby** podejścia do oceny narażenia:

1. Odniesienie bezpiecznych wartości nanomateriałów do wartości NDS/OEL/WEL ich większych odpowiedników.
2. Ustalenie konkretnych wartości rekomendowanych limitów referencyjnych (NRV, ang. *Nano Reference Value*) stężeń dla grup nanomateriałów lub wybranych nanozwiązków.
3. Zestawienie wyników pomiarów stężenia z badanymi aktywności (ang. *task-based measurements*) do średniej wartości stężenia nanocząstek tła.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Podejście 1. – odniesienie do masowych odpowiedników

Odniesieniem są wartości OEL (ang. *occupational exposure level*) danej substancji w jej **wielkocząsteczkowej wersji**, którą należy piętnastokrotnie zmniejszyć dla odpowiednika w nanoskali (OEL/15). Takie zalecenia przedstawił **BSI** (Brytyjski Komitet Normalizacyjny) w 2007 roku.

W odniesieniu do nanomateriałów należących do grupy CMAR – czynników rakotwórczych, mutagennych, teratogennych i działających szkodliwie na rozrodczość (ang. *carcinogenic, mutagenic, asthmogenic, reproductive*) przelicznik wynosi OEL/10, w przypadku nierozpuszczalnych i niewłóknistych nanomateriałów jest to OEL/15, a w odniesieniu do nanowłókien – jest to liczba 0,01 nanowłókien/cm³.

Ponieważ wartości oparto na istniejących WEL, nie miały one zastosowania do materiałów, których duże odpowiedniki nie posiadały ustalonych bezpiecznych poziomów. W związku z tym, podejście oparte na pragmatycznych wartościach **nie zyskało dużej popularności** i spotkało się z krytyką (Mark 2007, Kumar i inni. 2010, Broekhuizen i Hendrikx 2013).

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Podejście 2. – rekomendowane limity

Zalecane przez **WHO**, **CIOP-PIB**, **SER** (Sociaal-Economische Raad – ciało doradcze rządu holenderskiego), **IFA** (niemiecki Institut für Auslandsbeziehungen).

- stężenie nanowłókien węglowych i tlenków metali nie powinno przekroczyć **0,01 włókna/cm³**,
- dla nanocząstek o gęstości wyższej niż 6 g/cm³, należących do grupy cząstek biotrwałych, ziarnistych (niektóre nanopostacie metali, np. Au, Ag, Fe, Pb i tlenków metali, takich jak SnO₂, Fe_xO_y, CoO), proponowane bezpieczne stężenie wynosi **20 000 cząstek/cm³**,
- dla nanocząstek o gęstości niższej niż 6 g/cm³ np. niektórych tlenków metali (ZnO, TiO₂, Al₂O₃), dendrymerów, nanoglinek, fulerenów, nano polimerów (polistyren), a także sadzy technicznej, SiO₂, itd. proponowane bezpieczne stężenie wynosi **40 000 cząstek/cm³**.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Podejście 3. – odniesienie do tła

Zaproponowane zostało przez **ISO** [w specyfikacjach technicznych dotyczących zarządzania ryzykiem zawodowym w zastosowaniu do projektowanych nanomateriałów (ISO/TS 12901-1:2012 oraz ISO/TS 12901-2:2014)] oraz amerykański instytut BHP – **NIOSH** (np. procedura NEAT).

Podczas oceny narażenia należy określić poziom nanocząstek „tła”, który jest punktem odniesienia do interpretacji wyników badań (narażenie w 4-stopniowej skali).

Według zaleceń ISO, narażenie na NOAA można określić ze stosunku liczby nanocząstek, znajdujących się w powietrzu podczas danego procesu, do średniej liczby nanocząstek zarejestrowanych podczas pomiaru tła. W takim podejściu **poziom tła** (średnia stężenie liczbowe z okresu pomiarów tła) stanowi **punkt odniesienia**.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z NOAA i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia są przedstawione w dokumentach normalizacyjnych:

- **ISO/TS 12901-1:2012** „Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches”. (Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 1: Zasady i metody).

Dokument przedstawia **zasady zarządzania ryzykiem zawodowym** związanym ze stosowaniem wytwarzanych nanomateriałów.

- **ISO/TS 12901-2:2014** „Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Used of the control banding approach”. (Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 2: Metoda control banding do kontroli ryzyka zawodowego).

Dokument przedstawia metodę **control banding** do zarządzania ryzykiem zawodowym.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA

Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z NOAA i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia są przedstawione w dokumentach normalizacyjnych:

- **EN 16966:2019** „Workplace exposure - Measurement of exposure by inhalation of nano-objects and their aggregates and agglomerates - Metrics to be used such as number concentration, surface area concentration and mass concentration”. (Narażenie na stanowiskach pracy - Pomiar narażenia inhalacyjnego na nanoobiekty i ich agregaty i aglomeraty - Parametry stosowane takie jak stężenie liczbowe, stężenie powierzchniowe i stężenie masowe).

Dokument przedstawia **zastosowanie różnych parametrów pomiaru narażenia inhalacyjnego** na NOAA podczas jego podstawowej i kompleksowej oceny.

- **EN 17058:2019** „Workplace exposure - Assessment of exposure by inhalation of nano-objects and their aggregates and agglomerates”. (Narażenie na stanowiskach pracy - Ocena narażenia inhalacyjnego na nanoobiekty i ich agregaty i aglomeraty).

Dokument przedstawia wytyczne dotyczące **strategii pobierania próbek i pomiarów**, które należy przyjąć oraz metody oceny danych do oceny narażenia inhalacyjnego na nanoobiekty i ich agregaty i aglomeraty (NOAA) występujące na stanowiskach pracy.

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA (ISO/TS 12901)

Metoda kontroli ryzyka zawodowego związanego z inhalacyjnym narażeniem na NOAA

W procesie zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na NOAA zalecane jest stosowanie metody bazującej na ustalaniu **kategorii zagrożenia (HB)** i szacowaniu **poziomu narażenia (EB)**. Przedstawiona w dokumencie ISO/TS 12901-2:2014 – metoda control banding (CB) – kontrola ryzyka zawodowego związanego z inhalacyjnym narażeniem na NOAA).

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 (ang. *control banding* CB),
- ocenę strategii kontroli lub ocenę ryzyka (ang. *risk banding* – RB).

ISO/TS 12901-2:2014

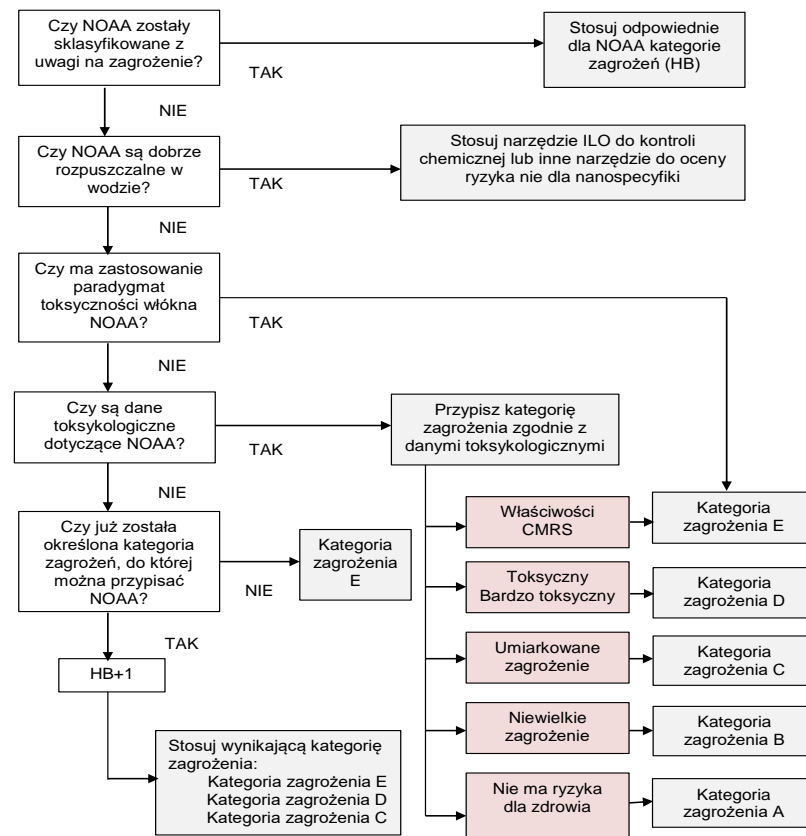
METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA (ISO/TS 12901)

Kategoryzacja zagrożeń (HB)

„Drzewo decyzyjne” dotyczące kategoryzacji zagrożeń

Objaśnienia:

- C** - rakotwórczy
- M** - mutagenny
- R** - działający szkodliwie na rozrodczość
- S** – uczulający



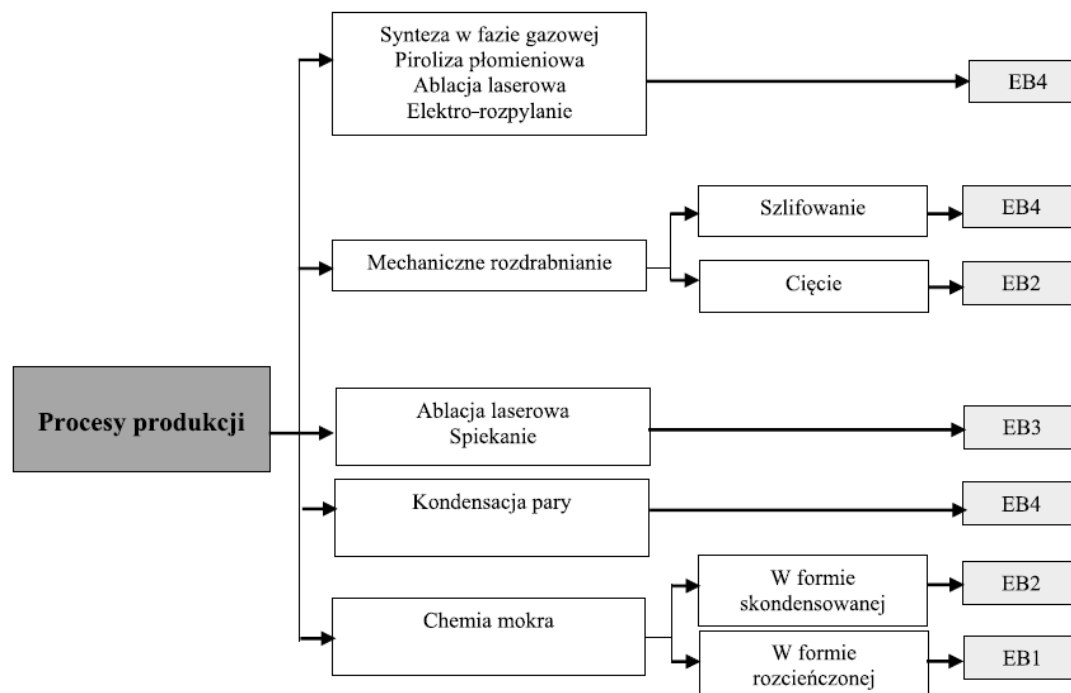
ISO/TS 12901-2:2014

Narzędzie Międzynarodowej Organizacji Pracy (ILO, International Labour Organization):

http://www.ilo.org/legacy/english/protection/safework/ctrl_banding/index.htm

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA (ISO/TS 12901)

Przewidywane poziomy narażenia (EB) w procesach produkcyjnych



ISO/TS 12901-2:2014

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA (ISO/TS 12901)

Kryteria oceny poziomów narażenia (EB) – CIOP-PIB

Parametr / metoda	Poziomy narażenia (EB)			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
Stężenie liczbowe / wyniki z pomiarów DISCMini w czasie rzeczywistym	N DISCmini [proces] / N DISCmini [Tto]			
	Poniżej 1,1 $W_{i,n}^*$	Pomiędzy 1,1 – 1,5 $W_{i,n}^*$	Pomiędzy 1,5 – 2 $W_{i,n}^*$	Powyżej 2 $W_{i,n}^*$
Stężenie masowe / metoda grawimetryczna	M_C / M_L lub M_R Stężenie masowe pobieranych NOAA / dopuszczalne limity lub referencyjne stężenie masowe			
	Poniżej 0,1 WD lub WR **	Pomiędzy 0,1 – 0,5 WD lub WR **	Pomiędzy 0,5 – 1 WD lub WR **	Powyżej 1 WD lub WR **
Stwierdzenie obecności / nieobecności NOAA z danego nanomateriału (kształt, skład chemiczny) - Metoda mikroskopowa SEM/TEM + EDS	obecny/ nieobecny	obecny/ nieobecny	obecny/ nieobecny	obecny/ nieobecny

*) 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.

E. Jankowska, P. Sobiech, B. Kaczorowska, T. Jankowski, Ocena i kontrola ryzyka w odniesieniu do narażenia na nanoobiekty oraz ich aglomeraty i agregaty (NOAA) – zalecenia, 2017, Warszawa, https://m.ciop.pl/CIOPPortalWAR/file/91838/Ocena_NOAA.pdf

Brouwer D.H, et al: 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

ISO/TS 12901-2:2014

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA (ISO/TS 12901)

Ocena ryzyka (RB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB)

Ocena ryzyka (RB)		Poziomy narażenia (EB)			
		EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
Kategorie zagrożeń (HB)	HB A	małe	małe	małe	średnie
	HB B	małe	małe	średnie	duże
	HB C	małe	średnie	średnie	duże
	HB D	średnie	średnie	duże	duże
	HB E	średnie	duże	duże	duże

ISO/TS 12901-2:2014

METODYKA BADANIA, OCENA NARAŻENIA ORAZ RYZYKA ZWIĄZANEGO Z NOAA (ISO/TS 12901)

Środki kontroli/ochrony (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB)

Ocena ryzyka (RB)		Poziomy narażenia (EB)			
		EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
Kategorie zagrożenia (HB)	HB A	CB 1	CB 1	CB 1	CB 2
	HB B	CB 1	CB 1	CB 2	CB 3
	HB C	CB 2	CB 3	CB 3	CB 4
	HB D	CB 3	CB 4	CB 4	CB 5
	HB E	CB 4	CB 5	CB 5	CB 5

Legenda:
 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.

ISO/TS 12901-2:2014

POLECANE NARZĘDZIA

Moduł „nano” internetowego systemu identyfikacji zagrożeń Stoffenmanager

<http://nano.stoffenmanager.nl/Default.aspx>

Schemat „CB Nanotool 2.0”: <http://controlbanding.net/Services.html>

Serwis NanoSafer: <http://nanosafer.org>, <http://nanosafer.i-bar.dk>

Serwis ANSES Control Banding Tool for Nanomaterials:

<http://www.afsset.fr/index.php?pageid=2820&parentid=805>

Przewodnik GoodNanoGuide: <http://www.goodnanoguide.org>

CB Nanotool-2 i ANSES CB są raczej zalecane do stosowania przez ekspertów mających doświadczenie w ocenie ryzyka, podczas gdy Stoffenmanager Nanotool można polecić osobom, które nie muszą zawodowo zajmować się tymi zagadnieniami.

Baza NECID (Nano Exposure & Contextual Information Database) <http://necid.ifa.dguv.de> – zawiera dane kontekstowe, wraz z wynikami pomiarów narażenia na nanoobiekty w czasie rzeczywistym oraz zdjęcia mikroskopowe. Jest to europejska baza danych o narażeniu i danych kontekstowych.

Baza NECID została przedstawiona m.in. w aneksie C do normy EN 17058:2019, jako preferowana baza do gromadzenia danych o narażeniu na nanoobiekty w środowisku pracy.

BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY

Stanowisko pracy: operator walcarki wyrobów średnich

Rodzaj oznaczanego aerozolu: pyły niesklasyfikowane ze względu na toksyczność

Wartość NDS: frakcja wdychalna: 10 mg/m³, frakcja respirabilna: brak

Rodzaj wentylacji/Inne wyposażenie: Wentylacja naturalna przez świetliki w dachu budynku, wokół samej linii produkcyjnej ustawiane są wentylatory

Opis wykonywanych czynności: około ¼ czasu pracy zajmuje pracownikowi przezbrajanie linii produkcyjnej. Ustawia on parametry walcarek, ich odległości od siebie, czasem bada prześwit przy pomocy rozgrzanych prętów stalowych, kontrola osprzętu (w tym łożysk), sprawdzanie oprzyrządowania. W tym celu pomaga operatorowi suwnicy w ustawianiu elementów, posługuje się uchwytami lub przenosi elementy ręcznie. Większość czasu pracy stanowi nadzór i obserwacja procesu walcowania wyrobów ze stali konstrukcyjnych w odległości 8 m od linii produkcyjnej. W odległości około 20 m znajdowało się urządzenie tnące profile stalowe.

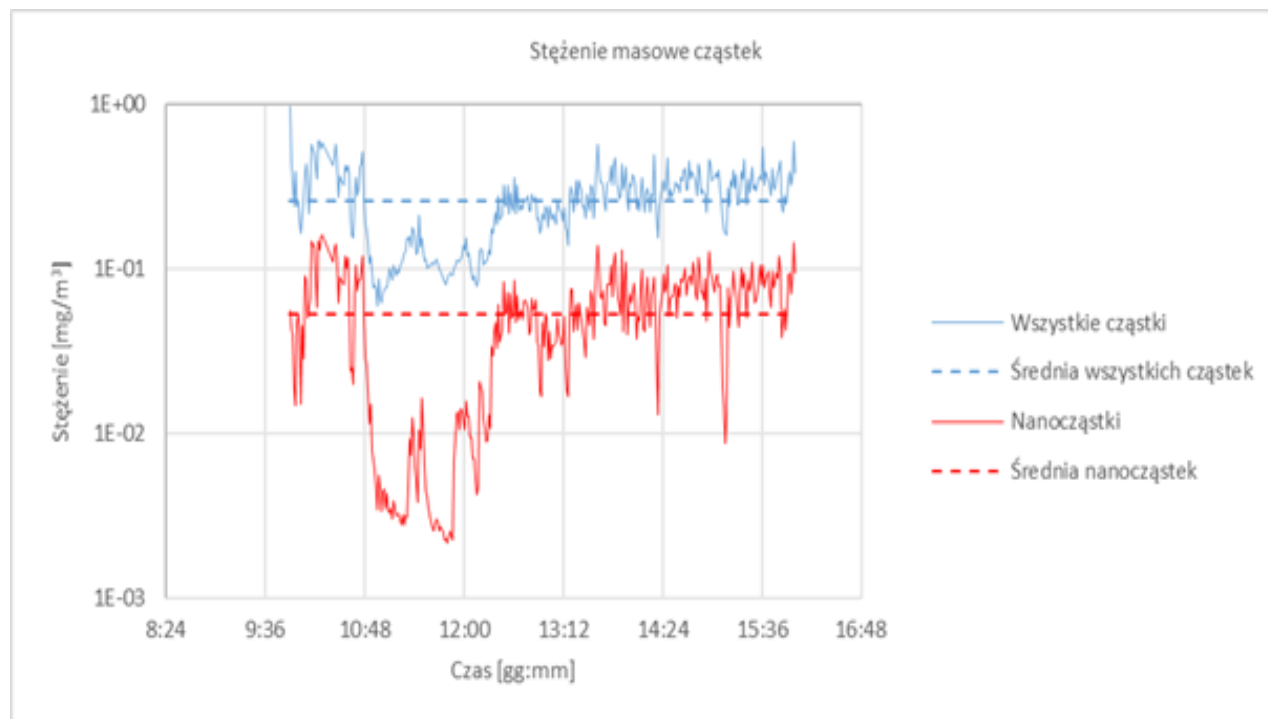
BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY

Stężenie masowe cząstek.

Wartości wskaźników narażenia na frakcję wdychalną i frakcję respirabilną na pyły wraz z niepewnością rozszerzoną określone metodą grawimetryczną.

Rodzaj frakcji	Czas pobierania próbek, min	Wskaźnik narażenia C_w ± niepewność rozszerzona [mg/m ³]	C_w/NDS
wdychalna	360	1,85 ± 0,24	0,185
respirabilna	360	0,98 ± 0,16	-

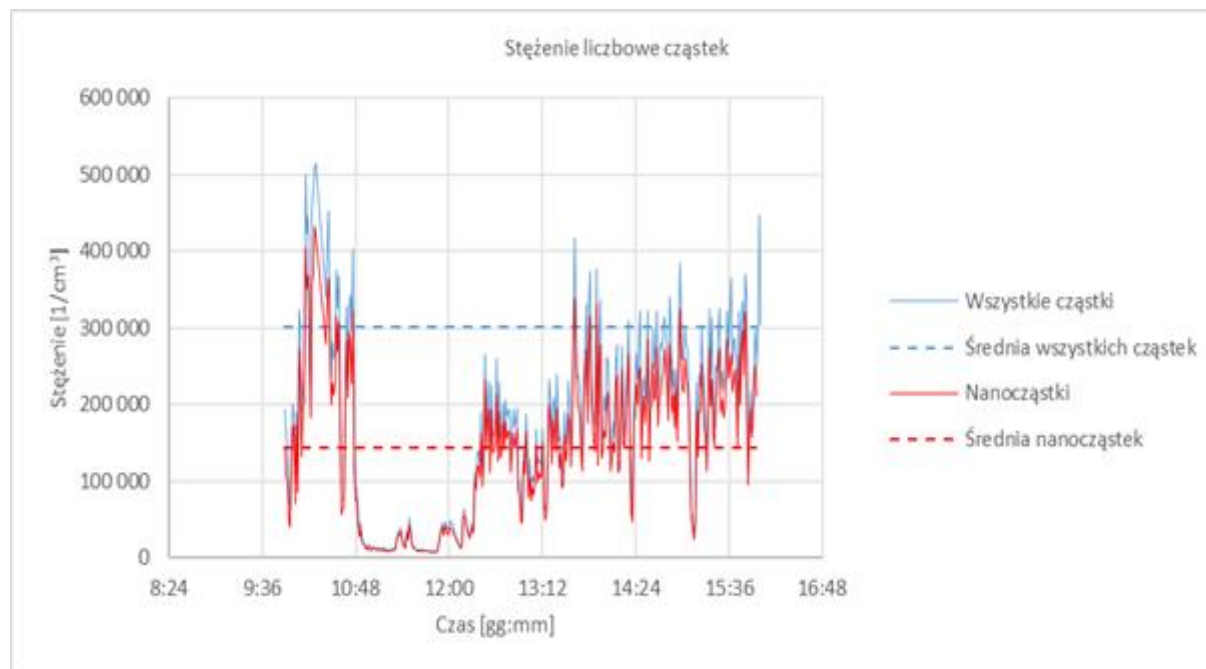
BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY



Zmiany w czasie

całkowitego stężenia masowego cząstek o rozmiarach od $0,01 \mu\text{m}$ do $35 \mu\text{m}$ oraz stężenia masowego nanocząstek o rozmiarach od 10 nm do 100 nm .

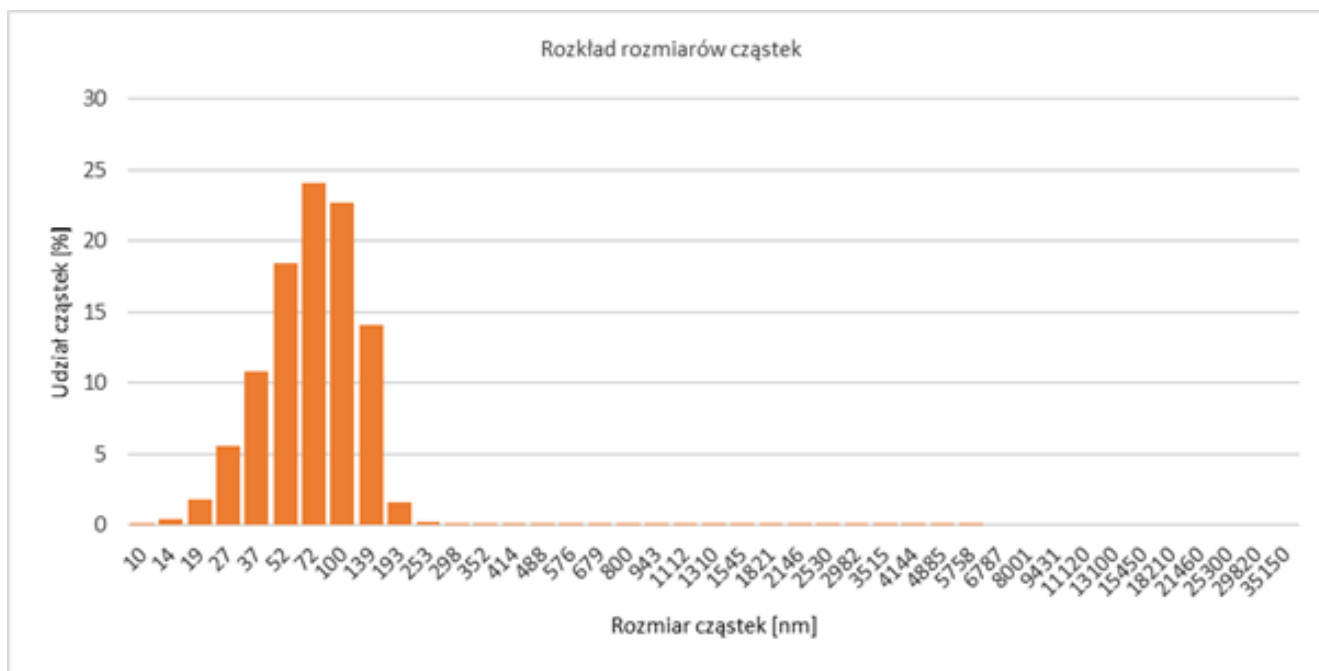
BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY



Całkowite stężenie liczbowe cząstek o rozmiarach
od 0,01 μm do 35 μm
oraz

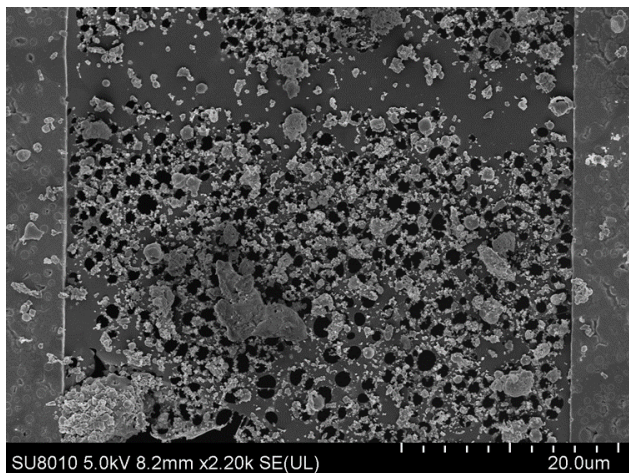
stężenie liczbowe nanocząstek o rozmiarach od 10 nm do 100 nm.

BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY

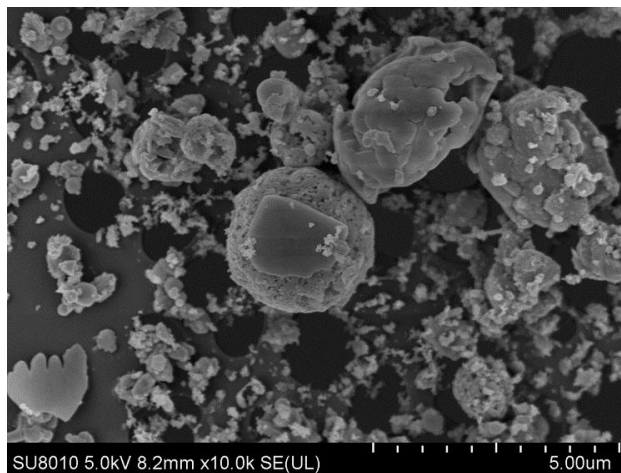


Uśredniony rozkład rozmiarów cząstek obecnych w powietrzu w trakcie pomiarów o rozmiarach od 0,01 μm do 35 μm .

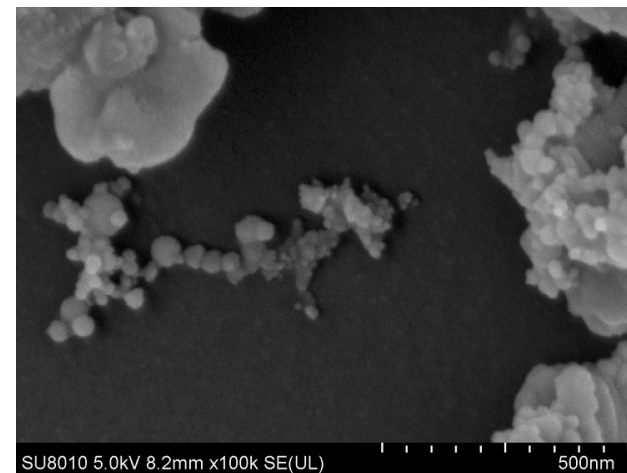
BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY



**Obraz mikroskopowy SEM.
Powiększenie x2200.**



**Obraz mikroskopowy SEM
cząstek i agregatów pyłu.
Powiększenie x10000.**



**Obraz mikroskopowy SEM
agregatów pyłu.
Powiększenie x100000.**

BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W ŚRODOWISKU PRACY

Oznaczenie stanowiska	Stężenie masowe cząstek [mg/m ³]	Stężenie masowe nanocząstek [mg/m ³]	Stężenie liczbowe cząstek [1/cm ³]	Stężenie liczbowe nanocząstek [1/cm ³]
Operator walcarki wyrobów średnich	0,261	0,053	172048	142715

W zakresie małych powiększeń ujawniono obiekty o wielkości powyżej 20 μm oraz formy tworzące agregaty o wielkości ok. 3 μm .

Zaobserwowano dwie morfologiczne formy cząstek:

- pierwsza o kształcie wielościennym i nieregularnym o wielkości od 40 nm do 400 nm.
- druga o kształcie sferoidalnym i wielkości cząstek 30 nm.

BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

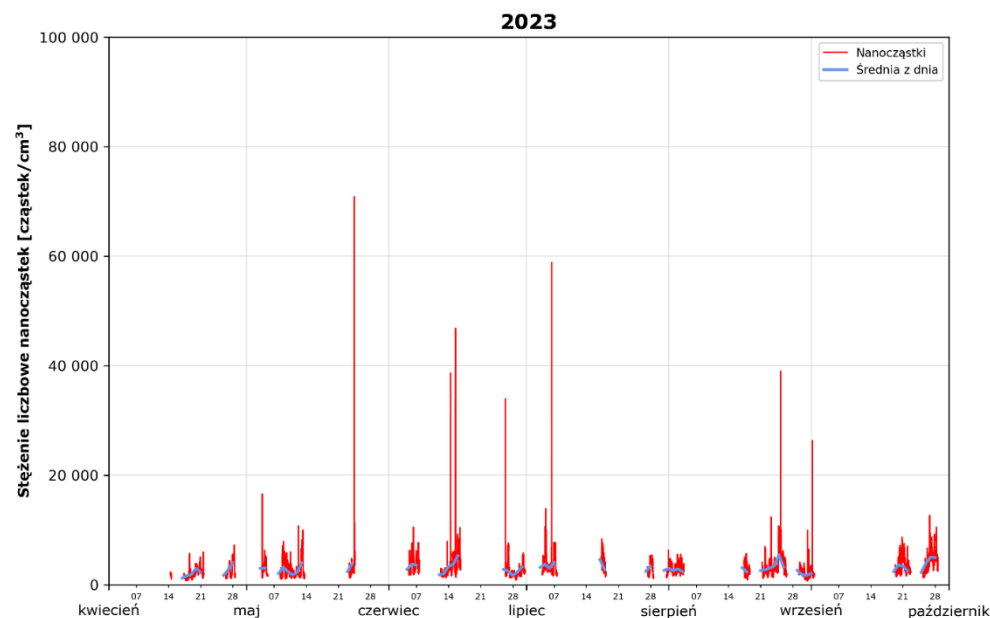
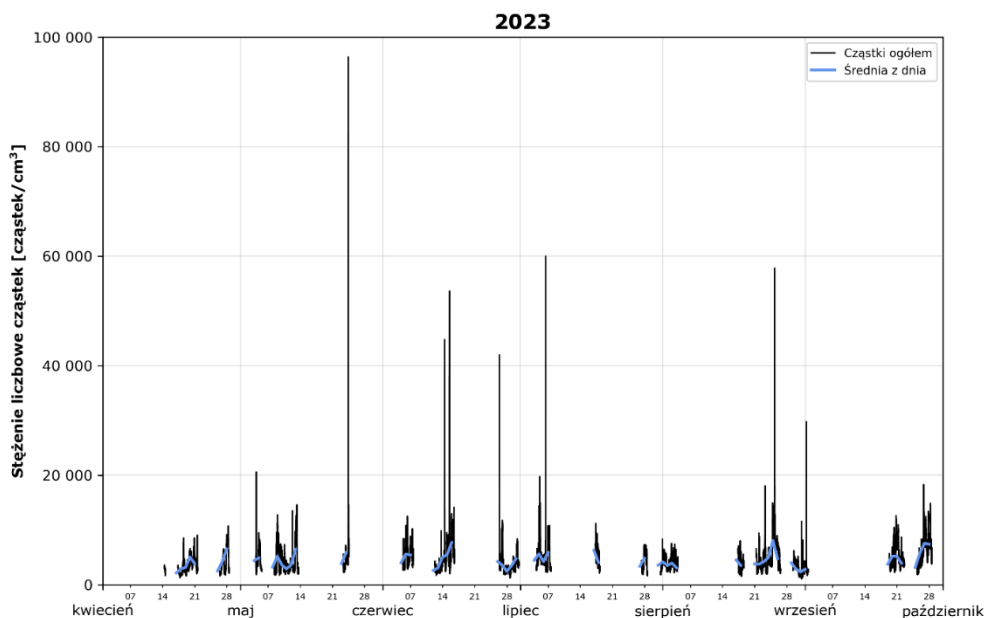
Badania zawartości frakcji nano w aerozolu atmosferycznym przez 65 dni w wybrane dni tygodnia od kwietnia 2023 r. do września 2023 r.



Badaniem objęto różne:

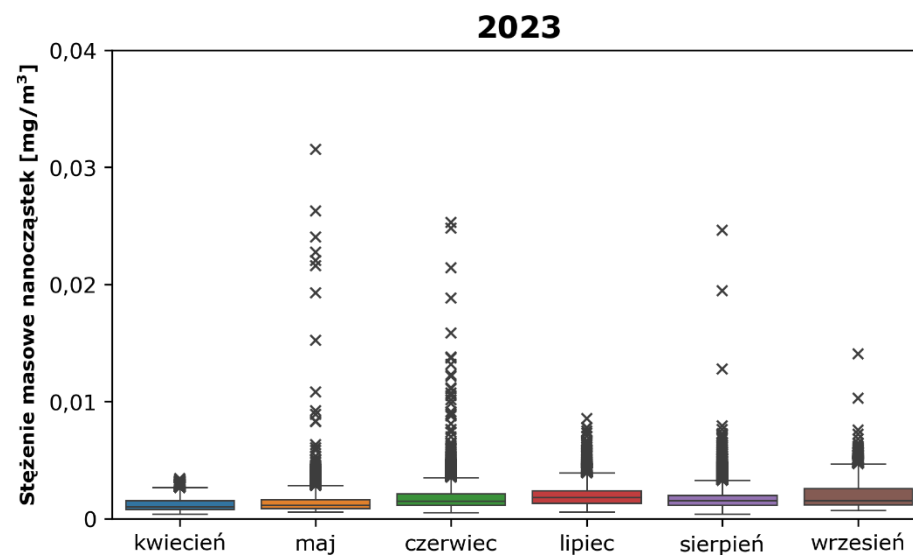
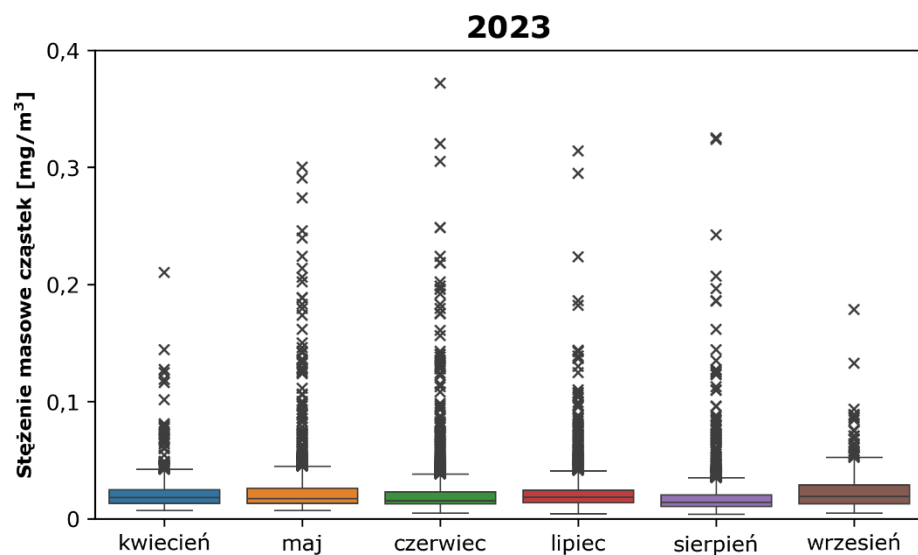
- pory roku w czasie pomiarów (wiosnę, lato i jesień)
- warunki atmosferyczne, m.in. niską i wysoką temperaturę powietrza, niską i wysoką wilgotność względną powietrza (łącznie z dniami deszczowymi), sezon pylenia roślin oraz początek sezonu grzewczego.

BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM



Stężenie liczbowe cząstek i nanocząstek w aerozolu atmosferycznym

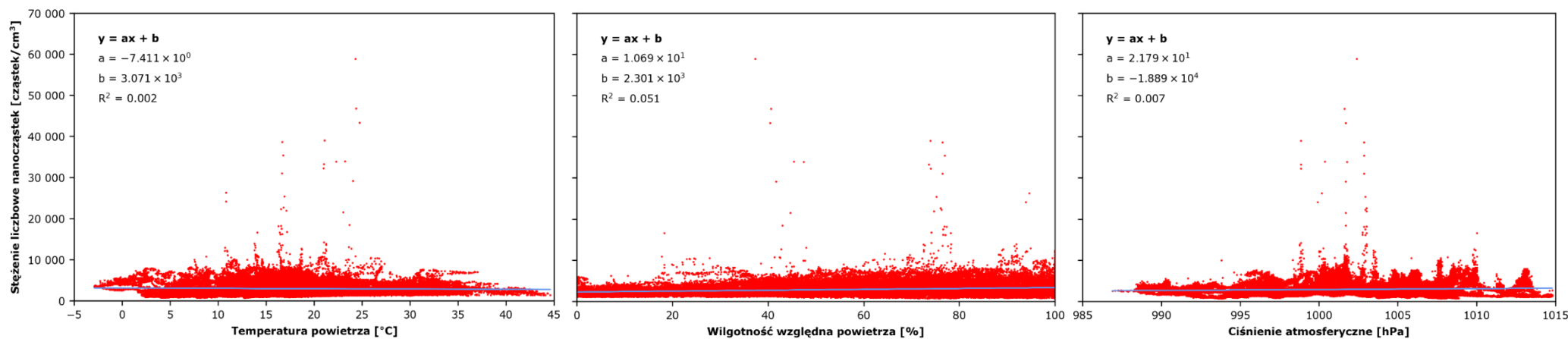
BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM



Stężenie masowe cząstek i nanocząstek w aerozolu atmosferycznym

BADANIA ZAWARTOŚCI FRAKCJI NANO W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Zależność stężenia liczbowego nanocząstek aerozolu atmosferycznego od warunków środowiskowych:



Temperatury powietrza Wilgotności względnej powietrza Ciśnienia atmosferycznego