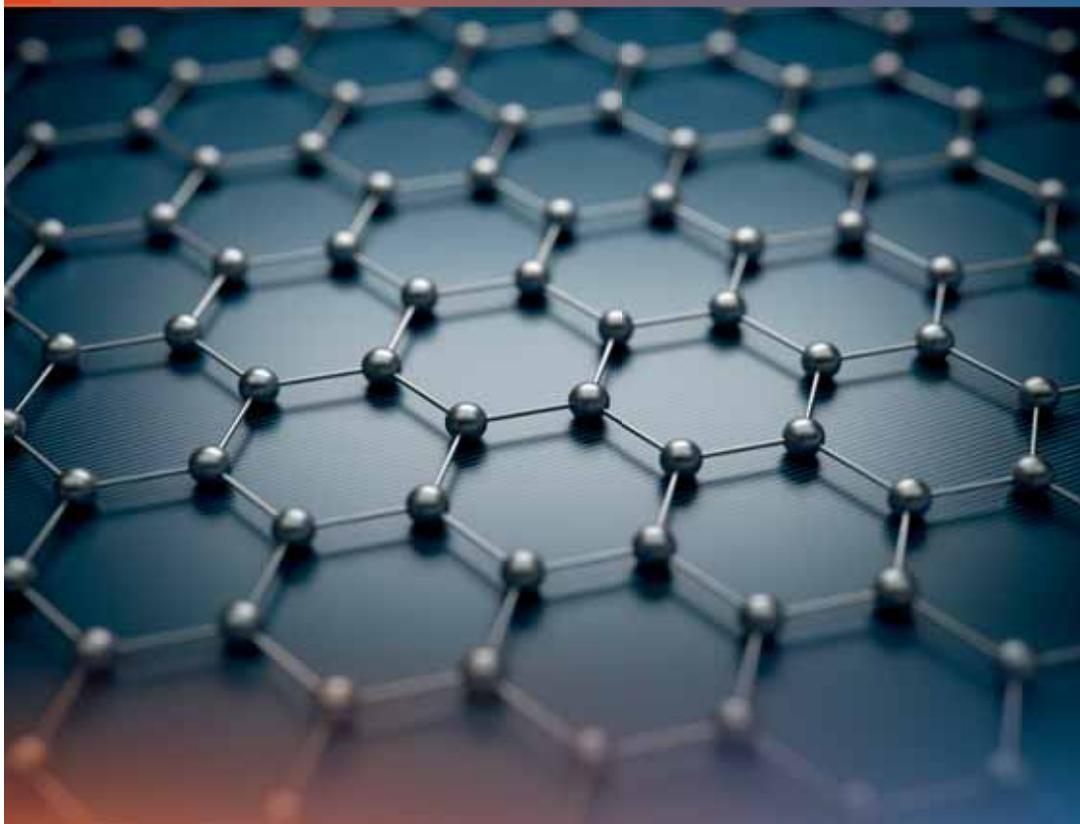


Krzysztof Makowski  
Oliwia Owczarek

## WYTYCZNE DOBORU

sprzętu ochrony układu oddechowego  
do prac w narażeniu na grafen  
i jego formy pochodne



Krzysztof Makowski

Oliwia Owczarek

# WYTYCZNE DOBORU

## sprzętu ochrony układu oddechowego

## do prac w narażeniu na grafen

## i jego formy pochodne

**CIOP**  **PIB**

Warszawa 2022

Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2020-2022 w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej. Zadanie nr 3.SP.02 pt. Opracowanie metodyki oceny skuteczności i zasad doboru sprzętu ochrony układu oddechowego do stosowania podczas produkcji grafenu płatkowego oraz jego form pochodnych.

Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy: mgr inż. Krzysztof Makowski, inż. Oliwia Owczarek – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych

Opracowanie redakcyjne

Kamil Jach

Projekt okładki

Jolanta Maj

Opracowanie graficzne

Anna Borkowska

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy  
Warszawa 2022

ISBN 978-83-7373-389-3



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

# Spis treści

Przedmowa .....	5
Wprowadzenie .....	6
Ryzyko podczas prac z grafenem .....	8
Skuteczność SOUO wobec grafenu i jego form pochodnych.....	13
Dobór SOUO do prac w narażeniu na grafen płatkowy i jego pochodne.....	20
Dopasowanie i użytkowanie sprzętu ochrony układu oddechowego.....	23
Podstawowe zasady konserwacji i przechowywania SOUO .....	25
Bibliografia .....	26



# Przedmowa

Ostatnie kilka lat, czas pandemii COVID-19 wywołanej wirusem SARS-CoV2, sprawiło, że sprzęt ochrony układu oddechowego, a w szczególności półmiski filtrujące, stał się wyposażeniem codziennego użytku. Przywykliśmy do obrazu osób noszących półmiski. Czy jednak potrafimy, czy nauczyliśmy się je prawidłowo używać? Wirus SARS-CoV-2 ma rozmiar nanocząstek, tzn. od 60 nm do 140 nm. Inne wirusy osiągają rozmiary od 18 nm do 300 nm. Ich wielkość jest zatem podobna do wielkości toksycznych nanocząstek, pojawiających się wraz z rozwojem nowych technologii jako zagrożenia w przemyśle. Do takich zagrożeń, występujących w postaci nanocząstek, należy między innymi grafen i jego formy pochodne.

W broszurze tej zawarto podstawowe informacje dotyczące ochrony układu oddechowego przed aerozolami zawierającymi nanocząstki grafenu i jego form pochodnych – tlenków grafenu. Po krótko przedstawiono sam grafen oraz ryzyko, na jakie możemy być narażeni podczas kontaktu z tym materiałem. Omówiono nowe metody badań półmasek filtrujących wobec aerozoli zawierających grafen i jego pochodne. Pokazano, jak prawidłowo dobrać sprzęt ochrony układu oddechowego do ww. zagrożeń, jak sprawdzić czy został prawidłowo dopasowany i, jak z nim postępować podczas i po użytkowaniu.

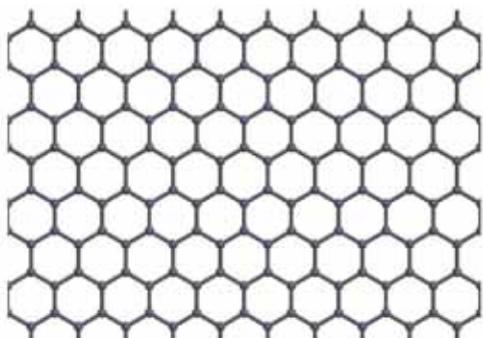
Broszura ta skierowana jest przede wszystkim do specjalistów BHP, pracodawców, inspektorów Państwowej Inspekcji Pracy i użytkowników – pracowników stosujących sprzęt ochrony układu oddechowego w przemyśle, gdzie stosowany jest grafen i jego formy pochodne. Informacje w niej zawarte mogą być przydatne także dla osób pragnących poszerzyć swoją wiedzę z zakresu doboru i stosowania filtrującego sprzętu ochrony układu oddechowego.

# Wprowadzenie

## Co to jest grafen?

Grafen to najcieńszy i najlżejszy znany dziś materiał – jego grubość odpowiada jednemu atomowi węgla. Atomy tworzące tę cieką warstwę ułożone są w heksagonalnej strukturze kratowej (rys. 1). Jego właściwości obejmują między innymi: silne przewodnictwo elektryczne ( $106 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), silne przewodnictwo cieplne

( $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$ ), wysoką wytrzymałość mechaniczną ( $\sim 40 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ), i dużą sztywność z modułem Younga równym 1TPa, a także dodatkowo dużą przepuszczalność optyczną ( $\sim 97,7\%$ ) i duże wartości powierzchni właściwej ( $\sim 2600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). [1-3, 4-5].

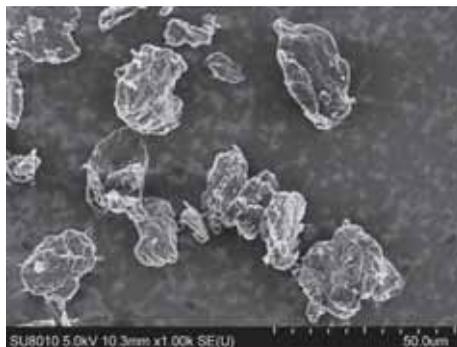


Rys. 1. Budowa grafenu. <https://openclipart.org/detail/288562/graphene-pattern-1>

## Co to jest tlenek grafenu (GO)?

Tlenek grafenu (GO, ang. *graphene oxide*) jest uważany za utlenioną formę grafenu (rys. 2). Odkrycie tlenku grafenu poprzedza odkrycie samego grafenu. Tlenek grafenu wykazuje niskie przewodnictwo elektryczne, charakteryzując się właściwościami izolacyjnymi lub półprzewodnikowymi w zależności od stopnia utlenienia. Powierzchnia właściwa arkuszy GO wynosi zazwyczaj około  $890 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . GO wykazuje wysoką wytrzymałość mechaniczną z modułem Younga ( $207,6 \pm 23,4$ ) GPa i charakteryzuje się wytrzymałością na pękanie  $\sim 120 \text{ MPa}$ . Jest też bardziej elastyczny niż grafen i zredukowany tlenek

grafenu. [6,7] W celu uzyskania zredukowanych struktur tlenku grafenu (rGO) stosuje się metody redukcji chemicznej, termicznej lub fototermicznej. Ważną cechą jest w tym kontekście stosunek węgla do tlenu w otrzymanym produkcie. Im wyższy, tym właściwości rGO są bliższe właściwościom czystego grafenu. [8]



Rys. 2. Zdjęcie SEM tlenku grafenu, fot. CIOP-PIB

## Krótką historia grafenu

Takie formy alotropowe węgla, jak diament i grafit, są znane ludzkości od wieków. Grafit składa się z sześciokątnych arkuszy kryształów węgla, ułożonych jeden na drugim. Jest to naturalnie występująca forma alotropowa węgla. Materiały grafenowe, czyli grafen, tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu nie występują jako takie w stanie wolnym w przyrodzie. W 1859 roku GO został po raz pierwszy zsyntetyzowany przez utlenianie i złuszczenie grafitu, który stosowano już od XVI wieku. Jednak do czasu odkrycia grafenu w XX wieku tlenek grafenu nie był wykorzystywany i pozostawał bez znaczenia przemysłowego. Obecnie materiały grafenowe są dostępne komercyjnie praktycznie dla każdego – rys. 3. Znajdują się w ofertach handlowych producentów, jak i dostawców odczynników chemicznych.



Rys. 3. Pojemnik z grafenem, fot. CIOP-PIB

## Do czego grafen jest używany?

Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości, materiały grafenowe przedstawiają ogromny potencjał w dziedzinie materiałoznawstwa, fizyki, chemii, biologii i innych obszarach nauki i technik. Tlenek grafenu, jak i zredukowany tlenek grafenu, są używane do budowy wielu produktów, w których wykorzystywane są ich niezwykle właściwości chemiczne i fizyczne. Należą do nich m.in. [9,10]:

- ➔ sensory do wykrywania gazów,
- ➔ membrany filtrująco-separujące do oczyszczania gazów i wody,
- ➔ czujniki optyczne i elektrochemiczne,
- ➔ biosensory wykrywające czynniki biologiczne,
- ➔ nośniki dostarczania leków,
- ➔ układy magazynowania energii, baterie, superkondensatory.

## Ryzyko podczas prac z grafenem

Toksyczność jest to cecha substancji lub materiału, która zaburza funkcjonowanie lub powoduje śmierć komórek. Zależy ona od bardzo wielu czynników. Do głównych należą: kształt nanocząstki, właściwości fizykochemiczne, ilości materiału na jaką komórki zostały wystawione i czas ekspozycji [11].

### Zagrożenia grafenem i jego pochodnymi

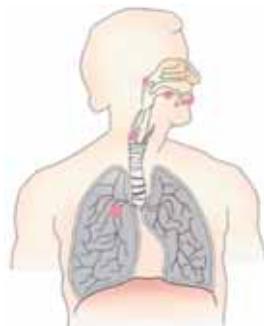
Z licznych badań, wyniki których opisano w literaturze, wynika jednoznacznie, że grafen, tlenek grafenu i zredukowany tlenek grafenu wywołują efekty toksyczne – zarówno cytotoksyczne, jak i genotoksyczne. Zostało to

potwierdzone w badaniach *in vivo*, jak i *in vitro*. [12] Cechą wspólną materiałów grafenowych jest ich bardzo mały rozmiar w zakresie nanometrów. Nanocząstki najłatwiej przenikają przez błonę komórkową (internalizacja komórkowa), co znacznie zwiększa oddziaływania toksyczne. Dodatkowo, ostre i chropowate krawędzie nanocząstek grafenu i jego tlenków podnoszą ich toksyczność [13].

Pomimo wielu prac dotyczących zagadnienia toksyczności różnorodnych nanomateriałów grafenowych, ciężko jest porównać ich toksykologiczne skutki. Wynika to ze zróżnicowanych rozmiarów, kształtów, funkcjonalizacji powierzchni i metod wytwarzania. Odmienne metody produkcji materiałów grafenowych skutkują wiązaniem różnych ilości tlenu z powierzchnią, co jest powiązane z ich toksycznością wobec komórek i organizmów żywych [14].

Do głównych dróg narażenia człowieka na materiały grafenowe należą:

- ➔ inhalacja,
- ➔ połknięcie,
- ➔ penetrację przez skórę.



<https://publicdomainvectors.org/en/free-clipart/Symbol-for-lung-cancer-vector-image/5790.html>

Najczęstszym sposobem narażenia organizmu człowieka na materiały grafenowe (głównie w środowisku pracy) jest droga inhalacyjna. Szkodliwość materiałów grafenowych o rozmiarach nanometrycznych, dostających się do organizmu poprzez układ oddechowy, jest bardzo wysoka. Może powodować trwałe uszkodzenie płuc. [15] Zwiększeniu zagrożenia zatrucia drogą wziewną sprzyja dostępność w handlu materiałów grafenowych w postaci nanoproszków.

Do najczęściej odnotowywanych skutków narażenia na grafen i jego pochodne należą m.in. uszkodzenia śródmiąższowe i miąższowe płuc, ciężkie

zapalenia płuc, a w niektórych przypadkach oznaki zwłóknienia. Wykazano również, że grafen i jego pochodne u chorych osób (alergików, astmatyków) zmieniają odpowiedź immunologiczną organizmu, prowadząc do zwiększonej nadreaktywności dróg oddechowych.

## Ocena ryzyka

Na chwilę obecną brak jest dostępnych informacji dotyczących metod oceny skuteczności i zasad doboru sprzętu ochrony układu oddechowego do stosowania podczas zagrożenia grafenem płatkowym oraz jego formami pochodnymi – tlenkami.

Zgodnie z zaleceniami ECHA<sup>1</sup> [16] należy unikać tworzenia się pyłu, wdychania oparów, mgły lub gazu a w środowisku zanieczyszczonym używać środki ochrony indywidualnej. Nie określono jednak np. ich klasy ochrony itp. W odniesieniu do szkodliwości grafenu i jego pochodnych ECHA podaje informację, że grafen i tlenek grafenu mogą powodować poważne podrażnienia oczu, podrażnienia skóry i podrażnienie dróg oddechowych.

W tabeli, podano przykładowe, proponowane wartości NDS w odniesieniu do nanorurek węglowych oraz obowiązujące wartości w odniesieniu do grafitu. Jak widać, w jego przypadku w poszczególnych krajach istnieją różnice w wielkości NDS.

Biorąc pod uwagę fakt braku ustalonych wartości NDS w odniesieniu do nanomateriałów grafenowych oraz udokumentowane ich toksyczne oddziaływanie na zdrowie, **narażenie pracownika powinno zostać ograniczone do minimum.**

<sup>1</sup> European Chemicals Agency – Europejska Agencja Chemikaliów

Tabela. Proponowane wartości NDS substancji węglowych występujących w postaci nanocząstek zawieszonych w powietrzu

Nanomateriał	Parametr	Proponowane NDS w odniesieniu do nanocząstek	NDS w odniesieniu do makrocząstek
Grafit wg CDC <sup>2</sup>	cząstki ~ 1 µm naturalny syntetyczny	–	15 całk 5 resp 2,5 resp
Grafit wg Rozp. MRPiPS <sup>3</sup>	cząstki ~ 1-20 µm naturalny syntetyczny	–	4 całk 1 resp 6 całk
MW CNT <sup>4</sup>	Baytubes / Bayer	0,05 mg/m <sup>3</sup>	
MW CNT	cząstki ~ 10-20 nm krótkotrwałe wdychanie	0,201 mg/m <sup>3</sup>	0,033 mg/m <sup>3</sup>
	chroniczne wdychanie	0,033 mg/m <sup>3</sup>	
MW CNT	Nanocyl	0,0025 mg/m <sup>3</sup>	
SW CNT <sup>5</sup>		0,007 mg/m <sup>3</sup>	

Poniżej przedstawiono główne czynniki wpływające na stopień zagrożenia cząstkami grafenu i jego pochodnych:

- ➔ częstotliwość pracy z grafenem,
- ➔ czas pracy z grafenem,
- ➔ ilość używanego grafenu,
- ➔ stężenie cząstek grafenu w powietrzu,
- ➔ stosowane procesy produkcyjne,
- ➔ forma materiału grafenowego (np. proszek/zawiesina),
- ➔ zdolność uwalniania się nanocząstek grafenu,
- ➔ rodzaj materiału grafenowego.

<sup>2</sup> Centers for Disease Control and Prevention, CDC – agencja rządu federalnego USA wchodząca w skład Departamentu Zdrowia i Opieki Społecznej

<sup>3</sup> Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r.

<sup>4</sup> MW CNT – wielościennie nanorurki węglowe

<sup>5</sup> SW CNT – jednościennie nanorurki węglowe

Ze względu na brak propozycji NDS oraz brak oszacowania DNEL<sup>6</sup> w odniesieniu do grafenu oraz tlenków grafenu występujących na stanowisku pracy w postaci nanocząstek zawieszonych w powietrzu, w doborze odpowiedniego typu sprzętu ochrony układu oddechowego należy kierować się podobnymi zasadami, jak w przypadku aerozoli zawierających substancje rakotwórcze.

**Należy zatem zastosować sprzęt ochrony układu oddechowego (SOUO) o najwyższej klasie i skuteczności ochrony.**

Przed jego zastosowaniem należy jednak podjąć wszelkie możliwe działania zmierzające do wyeliminowania lub ograniczenia ryzyka. Poniżej przedstawiono kolejność podejmowania w tym celu działań.

1. Unikanie ryzyka narażenia na grafen i jego pochodne.
2. Przeprowadzenie oceny ryzyka jeżeli nie można go uniknąć.
3. Wprowadzenie działań zapobiegających powstawaniu ryzyka narażenia na grafen poprzez np. zmiany w organizacji pracy lub procesów produkcyjnych.
4. Dopasowanie zakresu i trybu pracy indywidualnie dla każdego pracownika.
5. Wprowadzenie nowych rozwiązań technicznych (produkcyjnych)
6. Informowanie pracowników o istniejących zagrożeniach grafenem i jego pochodnymi na stanowiskach pracy oraz ich skutkach dla zdrowia.
7. Wprowadzenie odpowiednich ochron zbiorowych.
8. Wyposażenie pracowników w środki ochrony indywidualnej.

**Należy pamiętać, że środki ochrony indywidualnej są ostatnim ogniwem systemu ochrony zdrowia człowieka w środowisku pracy.**

---

<sup>6</sup> DNEL – derived no-effect level – pochodne poziomy nie powodujące zmian w organizmie

# Skuteczność SOUO wobec grafenu i jego form pochodnych

## Nowe metody badań

W literaturze brakuje informacji dotyczących metod oceny skuteczności i zasad doboru sprzętu ochrony układu oddechowego do stosowania podczas produkcji grafenu płatkowego oraz jego form pochodnych. Dlatego, na wniosek producentów grafenu i tlenków grafenu, w CIOP-PIB opracowano metodykę badań filtrującego sprzętu ochrony układu oddechowego wobec aerozoli zawierających nanocząstki grafenu i tlenków grafenu. Z przeprowadzonych badań wynikało, że najczęściej spotykaną formą jest zredukowany tlenek grafenu (rys. 4), który okazał się również formą najsilniej penetrującą materiały filtracyjne. Z tego powodu w trakcie dalszych badań wykorzystano właśnie aerozol rGO. Opracowano dwie metody badawcze w stosunku do najważniejszych parametrów ochronnych sprzętu filtrującego: skuteczności filtracji oraz całkowitego przecieku wewnętrznego.

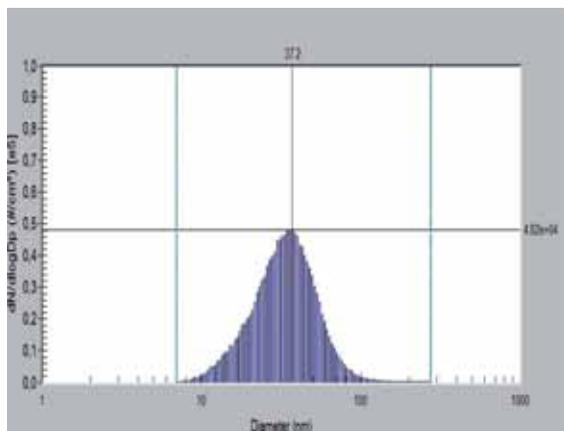


Rys. 4. Zdjęcie SEM zredukowanego tlenku grafenu, fot. CIOP-PIB

**W odniesieniu do każdej z ww. metod badawczych przygotowano szczegółowe procedury, wg których można przeprowadzić badania, których wyniki pokazują jaki jest poziom filtrowania aerozolu zawierającego nanocząstki rGO przez określony sprzęt ochrony układu oddechowego.**

**Badania te można wykonać w Pracowni Sprzętu Ochrony Układu Oddechowego Zakładu Ochron Osobistych CIOP-PIB w Łodzi, ul. Wierzbowa 48. Kontakt: sekretariat@ciop.lodz.pl.**

Podczas prowadzonych w CIOP-PIB badań przeprowadzono analizę rozkładów wymiarowych aerozoli rGO za pomocą kondensacyjnego licznika nano-cząstek z klasyfikatorem elektrostatycznym w zakresie od 7 nm do 270 nm (rys. 5). Aerozol był generowany z zawiesiny wodnej rGO. Średnia średnica cząstek mieściła się w przedziale (30 – 40) nm.



Rys. 5. Rozkład wymiarowy aerozolu zredukowanego tlenu grafenu rGO, fot. CIOP-PIB

## Skuteczność filtracji – penetracja

Skuteczność filtracji to parametr określający zdolność wychwytywania cząstek aerozolu przez materiał filtracyjny. Parametr ten zależy od szeregu takich czynników, jak: wielkość cząstki aerozolu, szybkość przepływu aerozolu przez filtr, grubości włókien filtra, gęstości upakowania włókien w filtrze i wielu innych. W laboratoryjnych badaniach skuteczności filtracji za pomocą wykorzystywanych analizatorów (fotometrów płomieniowych, liczników cząstek, fotometrów laserowych) porównywana jest ilość cząstek przed i za filtrem. Skuteczność filtracji badanego elementu filtracyjnego wobec aerozolu testowego wyznaczana jest za pomocą następującego wzoru:

$$E = \left( \frac{C_1}{C_2} \right) \times 100\%$$

gdzie:  $C_1$  to stężenie aerozolu za badaną próbką, a  $C_2$  przed próbką.

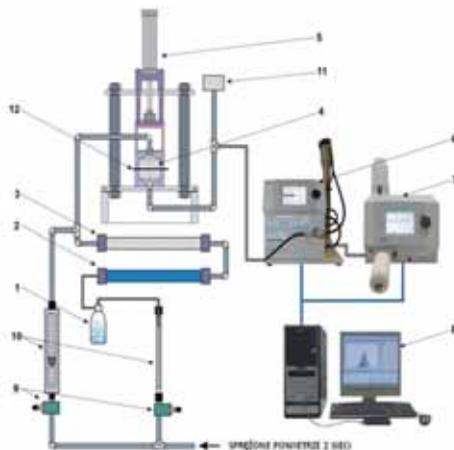
W badaniach zamiast skuteczności filtracji często wykorzystywany jest wskaźnik penetracji, który wyrażany jest wzorem:

$$P = \left(1 - \frac{C_1}{C_2}\right) \times 100\%$$

Czyli, na przykład, jeżeli skuteczność filtracji wynosi 90% (tyle cząstek aerozolu zostało zatrzymanych przez filtr) to penetracja wynosi 10% (tyle cząstek aerozolu przedostało się przez filtr).

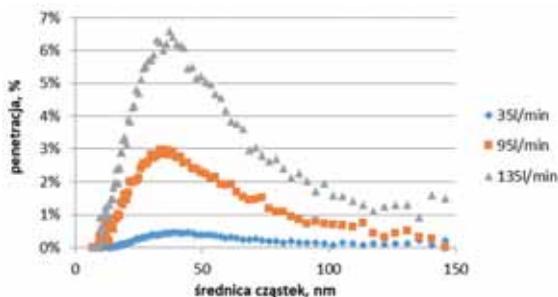
Badania penetracji filtrującego sprzętu ochrony układu oddechowego wobec aerozolu powietrzno-grafenowego przeprowadzono na stanowisku doświadczalnym, wyposażonym w elektrostyczny klasyfikator cząstek TSI 3080 i kondensacyjny licznik cząstek TSI 3775 (rys. 6).

Układ badawczy zasilany był sprężonym powietrzem dostarczanym poprzez osuszacz i filtry do wyposażonego w regulator ciśnienia atomizera Colli-sona, generującego aerozol. Wytworzony aerozol kierowany jest do osusza-  
cza dyfuzyjnego i neutrali-  
zatora ładunku elektrosta-  
tycznego w celu uzyskania  
obojętnego elektrostycz-  
nie aerozolu. Badania pro-  
wadzono przy 3 natęże-  
niach przepływu aerozolu: 35 l/min, 95 l/min, i 135 l/min odpowiadającym lekkiej, średniej i ciężkiej pracy. Następnie wysuszony i zneutralizowany elektrostatycznie naoerozol wprowadzono do komory testowej umożliwiającej pobranie próbek przez wymienione wcześniej liczniki cząstek. Zakres pomiarowy układu wynosił od 7 nm do 270 nm.



Rys. 6. Stanowisko do badania penetracji nanocząstek przez materiały i elementy filtrujące; 1 – generator aerozolu, 2 – osuszacz dyfuzyjny, 3 – neutralizator ładunku elektrostatycznego, 4 – komora testowa, 5 – siłownik pneumatyczny, 6 – elektrostyczny klasyfikator cząstek TSI, 7 – kondensacyjny licznik cząstek TSI, 8 – komputer, 9 – zawory regulacyjne przepływu powietrza, 10 – przepływomierz, 11 – wysoko-sprawnny filtr przemysłowy, 12 – testowana próbka – rys. CIOP-PIB

Wraz ze wzrostem natężenia przepływu aerozolu testowego skuteczność filtracji malała, czyli rosła penetracja (rys. 7). Maksimum penetracji półmasek filtrujących odnotowano w odniesieniu do cząstek o średnicy z przedziału od 30 nm do 50 nm. Otrzymane wyniki penetracji badanej półmasksi o klasie ochrony FFP3 NR spełniały wymagania (poniżej 1%) jedynie w sto-



Rys. 7. Penetracja wobec aerozolu zawierającego nanocząstki rGO dla półmasek czaszowych klasy FFP3 przy 3 różnych natężeniach przepływu: 35 l/min, 95 l/min 135 l/min

sunku do najniższego natężenia przepływu aerozolu. Wraz ze wzrostem natężenia przepływu aerozolu zawierającego nanocząstki rGO wskaźnik penetracji wzrastał nawet do poziomu 6,5% (czyli tak, jak w przypadku klasy FFP1). Analiza wyników badań wykazała analogiczne wyniki pomiarów w odniesieniu do innych badanych półmasek

filtrujących. Oznacza to, że aby zapewnić bezpieczeństwo pracownikom na wymaganym poziomie w środowisku zanieczyszczonym nanocząstkami grafenu i jego pochodnych, konieczne jest prowadzenia badań półmasek filtrujących wobec aerozolu rGO. Jest to niezbędne do przeprowadzenia prawidłowej oceny ryzyka na stanowisku pracy.

## Całkowity przeciek wewnętrzny (CPW)

Najważniejszym badaniem sprzętu ochrony układu oddechowego jest wyznaczenie całkowitego przecieku wewnętrznego. To parametr, który umożliwia określenie całkowitej skuteczności danego sprzętu. Wynik badania zależy od przecieku aerozolu przez:

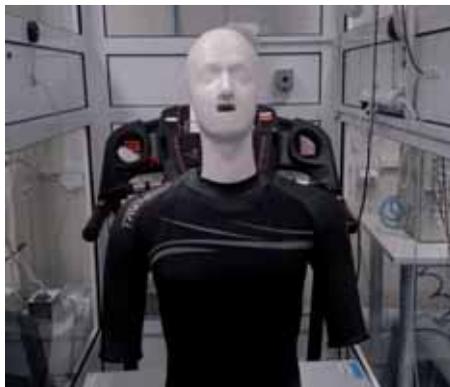
- ➔ uszczelnienie części twarzowej do twarzy użytkownika,
- ➔ zawór wydechowy,
- ➔ penetrację aerozolu przez elementy filtrujące sprzętu.

W przypadku norm europejskich w badaniach CPW uczestniczyło 10 osób o znanych charakterystykach twarzy. Podczas badań wykonują one ćwiczenia w komorze badawczej (wypełnionej aerozolem NaCl, którego stężenie wynosi  $10 \text{ mg} \pm 2 \text{ mg}$ ) podczas marszu po poziomej bieżni z prędkością 6 km/h, w następującej kolejności:

- ➔ normalne oddychanie – głowa wyprostowana – czas 120 s,
- ➔ rozglądanie się w płaszczyźnie poziomej, jak podczas inspekcji ścian tunelu – czas 120 s,
- ➔ rozglądanie się w płaszczyźnie pionowej, jak podczas inspekcji sufitu i podłogi tunelu – czas 120 s,
- ➔ głośne czytanie ustalonego tekstu – czas 120 s,
- ➔ normalne oddychanie – głowa wyprostowana – czas 120 s.

W trakcie wykonywanych ćwiczeń pobierane są próbki z komory i z pod części twarzowej wyłącznie w fazie wdechu, co umożliwiają specjalne zawory sterowane oddechem. Następnie porównywane są wartości stężeń aerozolu testowego w powietrzu spod części twarzowej w stosunku do stężenia w komorze. Na podstawie różnicy pomiarów wyliczany jest CPW.

Biorąc pod uwagę czynniki wpływające na wartość całkowitego przecieku wewnętrznego, właściwości fizyko-chemiczne aerozoli, wymagania dotyczące oporów przepływu przez badaną część twarzową i warunki prowadzenia badań opisane w normach międzynarodowych, w CIOP-PIB opracowano zrobotyzowany model głowy i tułowia (rys. 8). Podjęte działania miały na celu zastąpienia uczestników badań całkowitego przecieku wewnętrznego podczas wykonywania testu z użyciem toksycznych aerozoli i nanoaerozoli, do których zaliczany jest również nanoaerozol rGO.



Rys. 8. Zrobotyzowany model głowy i tułowia wewnątrz komory do badania całkowitego przecieku wewnętrznego, fot. CIOP-PIB

Wykorzystywany model manekina symuluje poruszanie się głowy, ust i ramion człowieka. Wymiary ciała manekina odpowiadają wymiarom mężczyzny średniego wzrostu – odwzorowują standardową budowę ciała mężczyzny. Kształt i wymiary głowy oparto na standardowym modelu głowy Sheffield, obowiązującym we wszystkich normach europejskich dotyczących sprzętu ochrony układu oddechowego. Powłoka manekina na głowie i szyi wykonana została z materiałów o cechach mechanicznych zbliżonych do ludzkiej skóry.

Badanie CPW z wykorzystaniem zrobotyzowanego modelu głowy przebiega analogicznie do standardowego badania z wyłączeniem bieżni. Proces oddychania wymuszany jest za pomocą sztucznych płuc, które umożliwiają dobranie odpowiedniego cyklu oddechowego, odpowiadającego różnej ciężkości pracy. Przed rozpoczęciem każdego cyklu pomiarowego sztuczne płuca włączane były na 2 minuty, aby doprowadzić do wymiany powietrza zgromadzonego w komorach płuca i przewodach. Badania całkowitego przecieku wewnętrznego prowadzone były w cyklach obejmujących cztery następujące po sobie ćwiczenia:

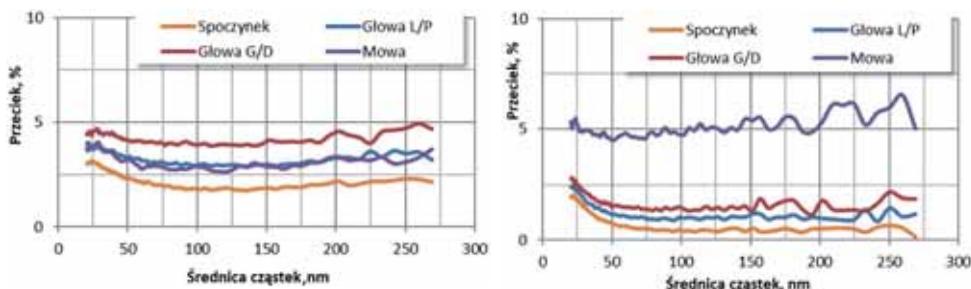
- ➔ ruch głową lewo-prawo z częstotliwością 10 razy na minutę i pod kątem 40°,
- ➔ ruch głową góra-dół z częstotliwością 10 razy na minutę i pod kątem 40°,
- ➔ symulacja mowy – ruchy ust z częstotliwością 10 razy na minutę i szerokość rozwarcia 10 mm,
- ➔ postój.

Spod części twarzowej, w czasie trwania każdego ćwiczenia, pobierane były próbki powietrza za pomocą sondy wprowadzonej poprzez otwór nosowy modelu głowy, a następnie były one analizowane w celu wyznaczenia zawartości aerozolu testowego. Porównanie wartości zmierzonych stężenia rGO pod częścią twarzą i w komorze badawczej umożliwiło wyznaczenie wartości całkowitego przecieku wewnętrznego. Schemat stanowiska do badań całkowitego przecieku wewnętrznego przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Schemat stanowiska do badań całkowitego przecieku wewnętrznego wobec nanoaerozolu dla sprzętu filtrującego – rys. CIOP-PIB

We wszystkich badanych przypadkach półmasek najniższe wartości CPW zanotowano podczas ćwiczenia symulującego spoczynek – rys 10. Model głowy wówczas nie poruszał się. Najwyższe wartości CPW zaobserwowano w trakcie ćwiczenia symulującego mowę lub ćwiczenia symulującego „poruszanie głową góra-dół”. Wyniki uzależnione były od konstrukcji półmasek.



Rys. 10. Wyniki badań CPW półmasek filtrujących klasy FFP3 wobec aerozolu rGO dla półmasek filtrujących badanych przy wentylacji minutowej sztucznych płuc 20 cykli/min; 1,5 l/cykl (30 l/min)

Pomimo pomiaru przy najniższej wentylacji minutowej, odpowiadającej pracy lekkiej, w obu prezentowanych przykładach przekroczone są maksymalne dopuszczalne wartości określone w normie w odniesieniu do półmasek filtrujących. Norma klasyfikująca półmaski filtrujące określa maksymalny przeciek wewnętrzny dla klasy ochrony FFP3 do 2%.

Otrzymane wyniki badań, zarówno CPW, jak i penetracji, wskazują jednoznacznie na konieczność prowadzenia badań filtrującego sprzętu ochrony układu oddechowego przeznaczonego do pracy w warunkach narażenia na grafen i jego pochodne. Ma to na celu zapewnienie pracownikom prawidłowo dobranego środka ochrony układu oddechowego (SOUO).

## Dobór SOUO do prac w narażeniu na grafen płatkowy i jego pochodne

Ze względu na brak zdefiniowanych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w odniesieniu do grafenu i jego pochodnych, a także wysoką, potwierdzoną toksyczność nanocząstek grafenu, w doborze odpowiedniego typu sprzętu ochrony układu oddechowego, należy kierować się podobnymi zasadami, jak w przypadku aerozoli zawierających substancje rakotwórcze. W takim przypadku należy zastosować SOUO o najwyższej klasie i skuteczności ochrony. Do takiego sprzętu zaliczany jest poniżej wymienione przykłady, podane w kolejności od najbardziej skutecznego i ergonomicznego:

1. sprzęt filtrujący ze wspomaganiem przepływu powietrza klasy **TM3** lub sprzęt filtrujący z wymuszonym przepływem powietrza klasy **TH3**;
2. maski lub półmaski skompletowane z filtrami klasy **P3**;
3. półmaski filtrujące klasy **FFP3** – z uwzględnieniem indywidualnego dopasowania.

Najskuteczniejszym i jednocześnie najbardziej komfortowym jest sprzęt wyposażony w dmuchawę, która zaciąga powietrze przez filtr i oczyszczone wciąga pod część twarzową. W przypadku sprzętu klasy **TM3** jest to maska – rys. 11, a w przypadku sprzętu klasy **TH3** kaptur. Dzięki zmniejszeniu się oporów oddychania i dodatkowemu chłodzeniu rozwiązania te są szczególnie godne polecenia. Nadmuch powoduje poprawę komfortu oddychania. Dodatkowo wytwarzane pod częścią twarzową nadciśnienie zapobiega przedostawaniu się zanieczyszczeń nawet w przypadku powstania jakichś nieszczelności.



Rys. 11. Sprzęt filtrujący ze wspomaganiem przepływu powietrza klasy TM3, fot. CIOP-PIB

Kolejnym prezentowanym rozwiązaniem są maski lub półmaski skompletowane z filtrami klasy P3 – rys. 12. W celu obniżenia oporów oddychania i jednocześnie zwiększenia skuteczności filtracji zalecane są filtry kapsułowane wykonane z plisowanej włókniny szklanej o rozwiniętej powierzchni filtracyjnej. Warto zwrócić uwagę na fakt, że ten sam filtr klasy P3 w połączeniu z maską zapewni wielokrotnie wyższą ochronę niż w połączeniu z półmaską. Wynika to ze znacznie lepszego dopasowania maski do twarzy użytkownika.



Rys. 12. Maska skompletowana z filtrem klasy P3, fot. CIOP-PIB

Ostatnim w kolejności zalecanym rozwiązaniem jest zastosowanie półmasek filtrujących klasy FFP3 NR. Jeżeli zdecydujemy się na to rozwiązanie warto

wybrać wówczas półmaski filtrujące wyposażone w zawór wydechowy, regulowane taśmy nagłowia i uszczelkę na całym obwodzie czaszy doszczelniającą półmaskę do twarzy użytkownika (rys. 13). Rozwiązania te poprawiają

komfort i skuteczność ich stosowania. Jednocześnie w tym przypadku zaleca się bezwzględnie przeprowadzenie badań indywidualnego dopasowania półmasek filtrujących do twarzy użytkownika poprzez wyznaczenie wskaźnika ochrony lub wskaźnika dopasowania.



Rys. 13. Półmaska filtrująca klasy FFP3, fot. CIOP-PIB

Do najważniejszych zasad, zgodnie z którymi należy postępować przy doborze SOUO i przekazywaniu go pracownikom, należą:

1. organizacja szkoleń,
- 2. organizacja pokazów zakładania i dopasowania SOUO,**
3. przekazanie instrukcji użytkowania SOUO,
- 4. upewnienie się, że pracownik zapoznał się z dostarczoną instrukcją,**
5. informowanie o konieczności stosowania sprzętu zgodnie z jego przeznaczeniem,
- 6. informowanie o skutkach zdrowotnych w przypadku nie stosowania SOUO,**
7. uzyskanie informacji zwrotnej od pracowników w zakresie niedogodności związanych ze stosowaniem SOUO,
8. informowanie pracowników o podejmowanych działaniach dotyczących bezpieczeństwa i zdrowia.

# Dopasowanie i użytkowanie sprzętu ochrony układu oddechowego

Najistotniejszym elementem podczas stosowania sprzętu ochrony układu oddechowego jest jego prawidłowe dopasowanie w celu osiągnięcia możliwie najwyższej szczelności części twarzowej. Metody badania dopasowania można podzielić na dwie podstawowe grupy: **jakościowe i ilościowe**.

W pierwszym przypadku metody opierają się na zmysłach człowieka: smaku i węchu. Najczęściej przebieg badania wygląda w ten sposób, że uczestnik badania zakłada i dopasowuje weryfikowany sprzęt a następnie zakłada duży kaptur, pod który wprowadzana jest substancja testowa. Do najpopularniejszych substancji należą:

- ➔ bitrex (najbardziej gorzka substancja),
- ➔ olej bananowy (o silnym organicznym zapachu),
- ➔ sacharyna (najśłodsza substancja),
- ➔ dym drażniący (chlorek cyny (IV) o drażniącym zapachu).

Jeżeli uczestnik badania wyczuje substancję testową oznacza to, że część twarzowa jest niedopasowana i badanie należy powtórzyć. Ponownie dopasować badany sprzęt lub wymienić go na inny (o innym kształcie części twarzowej). Badanie należy prowadzić do uzyskania wyniku pozytywnego – do momentu gdy uczestnik nie wyczuje w dobieranym sprzęcie ani zapachu, ani smaku substancji testowej.

Metody ilościowe umożliwiają wykonanie pomiaru wskaźnika dopasowania i określenie jego wartości liczbowej. Do najpopularniejszych należą metody wykorzystujące liczniki nanocząstek oraz systemy kontroli ciśnienia.

W pierwszej metodzie mierzona jest ilość gazu (powietrza), która przedostaje się przez nieszczelności na jednostkę czasu, podczas utrzymywania stałego podciśnienia pod maską. Druga metoda wykorzystuje aerozol powietrzny i kondensacyjny licznik cząstek, który na zmianę zlicza cząstki

w otoczeniu i pod badaną częścią twarzą. Na tej postawie wylicza bezpośrednio wskaźnik dopasowania.

**Pomiary wskaźnika dopasowania można przeprowadzić w Pracowni Sprzętu Ochrony Układu Oddechowego Zakładu Ochron Osobistych CIOP-PIB w Łodzi, tel. 42 648 02 21, e-mail: sekretariat@ciop.lodz.pl**

Podczas doboru i dopasowania SOUO należy pamiętać, że sprzęt tzw. „szczelnie dopasowany” (np. półmaski filtrujące, maski i półmaski) nie powinien być stosowany przez osoby posiadające zarost lub blizny, ponieważ uniemożliwiają one prawidłowe dopasowanie ww. sprzętu do twarzy użytkownika. Sprzętu ochrony układu oddechowego nie powinny też stosować osoby cierpiące na schorzenia układu oddechowego.

**W ramach dobrych praktyk stosowania SOUO, zawsze przed jego użyciem należy sprawdzić:**

- ➔ czy nie są uszkodzone zawory oddechowe (wdechowe i wydechowe),
- ➔ czy nie są uszkodzone taśmy nagłowia i czy poprawnie działa system ich regulacji,
- ➔ czy korpus/czasza maski/półmaski nie są uszkodzone,
- ➔ czy wizjer (jeżeli jest) nie jest porysowany,
- ➔ czy opakowanie elementów oczyszczających nie jest uszkodzone,
- ➔ czy oznaczenia odpowiadają zidentyfikowanemu zagrożeniu,
- ➔ czy nie została przekroczona data ważności sprzętu,
- ➔ w przypadku sprzętu z dmuchawą dodatkowo: stan naładowania baterii oraz, osiągnięcie minimalnego natężenia przepływu dostarczanego powietrza wg instrukcji producenta.

# Podstawowe zasady konserwacji i przechowywania SOUO

Jeżeli sprzęt ochrony układu oddechowego jest przeznaczony do jednorazowego użycia, to po zakończeniu stosowania należy poddać go utylizacji – zgodnie z instrukcją producenta.

Jeżeli sprzęt ochrony układu oddechowego jest przeznaczony do wielorazowego użycia, to po zakończeniu stosowania (co najmniej raz dziennie) należy go wyczyścić i zdezynfekować – zgodnie z instrukcją producenta.

Do najczęstszych zabiegów niezbędnych do przeprowadzenia należą:

- ➔ umycie sprzętu,
- ➔ wysuszenie,
- ➔ zdezynfekowanie,
- ➔ sprawdzenie poprawności funkcjonowania zaworów oddechowych i w razie konieczności wymiana płátka zaworu na nowy.

Sprzęt powinien być bezwzględnie poddany dezynfekcji przy każdorazowej zmianie użytkownika.

Napraw sprzętu dokonywać powinien wyłącznie producent lub autoryzowany przedstawiciel – jeżeli instrukcja użytkowania nie stwierdza inaczej. Przeglądów technicznych i okresowych napraw oraz wymian elementów dokonywać mogą, w zakresie określonym instrukcją, wyłącznie osoby przeszkolone. Zabrania się stosowania jakichkolwiek części zamiennych niezatwierdzonych przez producenta danego sprzętu.

Sprzęt ochrony układu oddechowego oraz jego elementy należy przechowywać wyłącznie w oryginalnych opakowaniach, w pomieszczeniach suchych, pozbawionych jakichkolwiek zanieczyszczeń, zapewniających utrzymanie odpowiedniej temperatury i wilgotności względnej powietrza wymaganych instrukcją użytkowania. Okres przechowywania nie powinien być dłuższy niż podany przez producenta.

# Bibliografia

1. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. 2004 Electric field in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669. (doi:10.1126/science.1102896)
2. Geim AK, Kim P. 2008 Carbon wonderland. *Sci. Am.* 298, 90–97. (doi:10.1038/scientificamerican0408-90)
3. Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. 2008 Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* 146, 351–355. (doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024)
4. Du X, Skachko I, Barker A, Andrei EY. 2008 Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nanotechnol.* 3, 491–495. (doi:10.1038/nnano.2008.199)
5. Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang YS. 2010 Synthesis of graphene and its applications: a review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 35, 52–71. (doi:10.1080/10408430903505036)
6. Novoselov KS. 2009 Beyond the wonder material. *Phys. World* 22, 27–30. (doi:10.1088/2058-7058/22/08/33)
7. Syama S. and Mohanan P.V. , “Safety and biocompatibility of graphene: A new generation nanomaterial for biomedical application,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 86, pp. 546–555, 2016.
8. Pei S, Cheng HM. 2012 The reduction of graphene oxide. *Carbon* 50, 3210–3228. (doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010)
9. Akhavan O, Ghaderi E, Aghayee S, Fereydooni Y, A. Talebi. 2012 The use of a glucose-reduced graphene oxide suspension for photothermal cancer therapy. *J. Mater. Chem.* 22, 13 773–13 781. (doi:10.1039/C2JM31396K)
10. M. F. Frasco and N. Chaniotakis, *Sensors*, 2009, 9, 7266–7286.
11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfda.2014.01.009>
12. Guo X. and Mei N. , “Assessment of the toxic potential of graphene family nanomaterials,” *J. Food Drug Anal.*, vol. 22, no. 1, pp. 105–115, 2014.
13. Singh Z., “Applications and toxicity of graphene family nanomaterials and their composites,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 9, pp. 15–28, 2016.

14. Chng EL, Pumera M. The toxicity of graphene oxides: dependence on the oxidative methods used. *Chemistry* 2013;19:8227e35.
15. Stone, V.; Miller, M. R.; Clift, M. J. D.; Elder, A.; Mills, N. L.; Møller, P.; Schins, R. P. F.; Vogel, U.; Kreyling, W. G.; Alstrup Jensen, K.; Kuhlbusch, T. A. J.; Schwarze, P. E.; Hoet, P.; Pietroiusti, A.; De Vizcaya-Ruiz, A.; Baeza-Squiban, A.; Teixeira, J. P.; Tran, C. L.; Cassee, F. R. Nanomaterials Versus Ambient Ultrafine Particles: An Opportunity to Exchange Toxicology Knowledge. *Environ. Health Perspect.* 2017, 125, 106002.
16. <https://echa.europa.eu/pl/substance-information/-/substanceinfo/100.227.924>