

Harmonizacja strategii pomiarowych do oceny narażenia na: nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA)¹

Harmonizing measurement strategies for assessing exposure to nano-objects and their agglomerates and aggregates (NOAA)

dr inż. ELŻBIETA JANKOWSKA
e-mail: eljan@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: nanotechnologie, nanomateriały, nanoobiekty, NOAA, powietrze na stanowiskach pracy, strategie pomiarowe, ocena narażenia.

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, nano-objects, NOAA, workplace air, measurement strategies, evaluation of exposure.

Streszczenie

W artykule przedstawiono zagadnienia, które powinny być uwzględnione podczas harmonizacji metod pomiarów wykonywanych w rzeczywistych warunkach na stanowiskach pracy w kontekście oceny narażenia i ryzyka zawodowego oraz doboru właściwych środków ochrony. Stwierdzono, że istotnym zagadnieniem jest również harmonizacja w zakresie: analizowania, oceny i opracowywania sprawozdań dotyczących danych o narażeniu na: nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty (NOAA), podczas badań wykonywanych w rzeczywistych warunkach ich emisji na stanowi-

skach pracy oraz określenie trybu postępowania podczas kalibrowania aparatury pomiarowej stosowanej w badaniach emisji NOAA w czasie rzeczywistym.

Bardzo ważnym działaniem, z uwagi na opracowywanie baz danych, jest przechowywanie informacji dotyczących narażenia na NOAA i oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem NOAA w środowisku pracy. Informacje te mogą stanowić podstawę do przyszłego rozwoju, kalibracji i walidacji modeli narażenia lub budowania scenariuszy narażenia.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie badań wykonanych w ramach zadania nr 2.Z.04 programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” – etap III w zakresie służb państwowych, dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Naukowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy-Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

This article discusses harmonizing methods of measurements done in real conditions at workstations in the context of assessing exposure and occupational risk and selecting appropriate protection measures. It is important to harmonize the analysis, evaluation and reporting of data on exposure to nano-objects during measurements done in real conditions and to determine procedures for calibrating equipment for measuring emission of

nano-objects in real time. In the context of the development of the database, it is also very important to store information on exposure to nano-objects and on risk assessment related to the presence of nano-objects in the working environment. This information can provide a basis for future development, calibration and validation of models or for building exposure scenarios.

WPROWADZENIE

Nowe zagrożenie pracowników, jakie może wynikać z narażenia na produkowane lub stosowane nanoobiekty, wpłynęło na podjęcie w skali światowej działań w zakresie harmonizacji strategii pomiarowych oceny narażenia na nanoobiekty występujące w środowisku pracy.

W Zeist, w Holandii odbył się „First international scientific workshop on harmonization of strategies to measure and analyse exposure to manufactured nano-objects” zorganizowany w dniach 16-17.12.2010 r. przez Netherlands Organization for Applied Scientific Research (TNO). W dyskusji w zakresie harmonizacji strategii pomiarowych oceny narażenia na produkowane nanoobiekty uczestniczyło 28 przedstawicieli następujących instytucji zajmujących się oceną narażenia zawodowego w Europie, USA, Japonii i Korei: Institut für Energie und Umwelttechnik e.V. (IUTA) – Niemcy, Health & Safety Laboratory (HSL) – Anglia, TNO – Holandia, Institute for Research and Testing of the German Social Accident Insurance (IFA) – Niemcy, The Chemical Company (BASF) – Niemcy, Vision on Technology (VITO) – Belgia, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy (CIOP-PIB) – Polska, National Research Centre for the Working Envi-

ronment (NRCWE) – Dania, Institut Universitaire Romand de Santé au Travail (IST) – Szwajcaria, Institute of Occupational Medicine (IOM) – Anglia, Finish Institute for Occupational Health (FIOH) – Finlandia, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Francja, UMass Lowell – USA, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) – USA, National Institute of Occupational Safety and Health (JNIOSH) – Japonia i Seoul National University (SNU) – Korea.

Kolejne spotkania, dotyczące *harmonization of measurement strategies for the assessment of exposure to manufactured nano-objects*, odbyły się w: Bostonie (USA) w dniu 8.08.2011 r., Helsinkach (Finlandia) w dniu 8.10.2012 r., Nagoya (Japonia) w dniu 28.10.2013 r. oraz Grenoble (Francja) w dniu 18.11.2014 r.

Do instytucji uczestniczących w pierwszym spotkaniu w Zeist dołączyły następujące instytucje: Institut für Gefahrstoff – Forschung (IGF) – Niemcy, Technical Research Centre of Finland (VTT) – Finlandia, Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA) – Francja, University of Minnesota (UMinnesota) – USA, University of Iowa (U of Iowa) – USA, Purdue University (Purdue) – USA, Singapore University

(NUS) – Singapur, Safe Work Australia – Australia, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) – Australia, National Chiao Tung University (NCTU) – Taiwan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) – Japonia, University of Occupational and Environmental Health (UOEH) – Japonia, Hoseo University – Korea, Universidade do Minho (UMinho) – Portugalia, Fundacion Tecnalia Research & Innovation (Tecnalia) – Hiszpania, L'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) – Francja, National Institute for Occupational Health (NIOH) in South Africa – Republika Południowej Afryki, Integrated Soldier System Project (IRSSP) – Kanada, Laserworld (RTI), Bayer Materials oraz Cytoviva Inc.

Podsumowanie dyskusji, która została przeprowadzona podczas pierwszego spotkania w Zeist, przedstawiono w artykule zatytułowanym „Harminization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-

objects. Report of a workshop” (*Brouwer i in.* 2012). W Zeist dyskusja dotyczyła trzech podstawowych zagadnień:

- strategii pomiarowych
- analizy, oceny i opracowywania sprawozdań dotyczących danych o narażeniu na nanoobiekty
- podstawowych informacji, które są niezbędne do przechowywania danych dotyczących narażenia na nanoobiekty.

Zagadnienia te, w odniesieniu do postępu wiedzy w zakresie narażenia na nanoobiekty, a właściwie, jak potwierdzono w wyniku prowadzonych badań, na: nanoobiekty, ich aglomeraty oraz agregaty (NOAA), były również przedmiotem dyskusji podczas kolejnych spotkań *harmonization of measurement strategies for the assesment of exposure to manufactured nano-objects*, zorganizowanych w latach 2011-2013 (*Brouwer i in.* 2013). Poniżej przedstawiono podsumowanie dyskusji przeprowadzonych w obszarach trzech wyżej wymienionych zagadnień.

STRATEGIE POMIAROWE

Celem dyskusji nt. strategii pomiarowych jest określenie obszarów badawczych, które powinny być uwzględnione podczas pomiarów wykonywanych w rzeczywistych warunkach na stanowiskach pracy w kontekście: oceny narażenia i ryzyka zawodowego oraz doboru właściwych środków ochrony. Są rozważane zagadnienia związane z: rodzajem mierzonych substancji, lokalizacją punktów pomiarowych, czasem trwania pomiarów, liczebnością osób, które powinny być poddane badaniom, liczebnością próbek, które powinny być pobrane oraz metodami stosowanymi w badaniach.

Szczególne uwagi jest zwrócona na obszary dotyczące (*Brouwer i in.* 2012):

- czasu i sposobu prowadzenia pomiarów pod kątem oceny narażenia na NOAA
- wielopoziomowego podejścia do oceny narażenia na NOAA
- rozkładu wymiarowego NOAA
- mnogości parametrów, które charakteryzują NOAA
- odróżniania cząstek „tła” od NOAA emitowanych w procesach ich produkcji lub stosowania.

Czas i sposób prowadzenia pomiarów

Niezależnie od wymiarów cząstek zawieszonych w powietrzu, w pomieszczeniu pracy najbardziej odpowiednie, ze względu na ocenę narażenia, jest określanie metodą dozymetrii indywidualnej stężeń masowych cząstek obecnych 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 małych strumieni powietrza zasysanego przez próbniki do oznaczania frakcji wdychalnej i/lub frakcji respirabilnej, natomiast brak jest próbników przeznaczonych specjalnie do pobierania NOAA występujących w środowisku pracy. 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 znaczna część mierzonych cząstek może być cząstkami „tła”, a nie NOAA emitowanymi nawet w znacznych ilościach w wyniku procesów z nanomateriałami. Z uwagi na powyższe, w przypadku emitowania podczas procesów NOAA, bardziej racjonalne jest określanie stężeń NOAA w odniesieniu do czynności, aby scharakteryzować i wyeliminować lub kontrolować źródła emisji NOAA (Smith i in. 1997; Ramachandran 2008). Pomiary takie są możliwe do wykonania jedynie z wykorzystaniem przyrządów umożliwiających mierzenie parametrów cząstek w czasie rzeczywistym. W celu możliwości odnoszenia stężeń zmierzonych w czasie rzeczywistym do całego dnia pracy, pomiary parametrów cząstek powinny być wykonywane podczas całego dnia pracy, tzn.

przed, podczas, pomiędzy i po czynnościach z nanomateriałami. Dla NOAA, dla których zostały ustalone najwyższe dopuszczalne stężenia, wskaźniki narażenia obliczone z oznaczonych stężeń powinny być odnoszone do wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń. Należy jednak podkreślić, że obecnie brak jest ogólnie przyjętych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń dla NOAA, a wartości ustalane dla danego rodzaju nanomateriału przez różne instytucje czasami bardzo znacznie się różnią (Kaluza i in. 2009; Guide... 2013; National... 2011; 2013). Wykonywanie pomiarów w czasie rzeczywistym dla czynności jest także bardzo przydatne do modelowania i do określania wartości maksymalnych stężeń cząstek podczas trwania poszczególnych czynności z nanomateriałami.

Wielopoziomowe podejście do oceny narażenia

Wielopoziomowe podejście do oceny narażenia na NOAA polega na uzyskiwaniu informacji na temat procesów i czynności – zarówno podczas wywiadów z pracownikami, służbą BHP itd., jak również w wyniku przeprowadzonych pomiarów, których ocena determinuje dalsze działania (Virji i in. 2009; BSI... 2010; Methner i in. 2010; Jankowska, Łukaszewska 2013). Jednym z przykładów takiego podejścia do oceny narażenia na NOAA jest podejście zaproponowane w dokumencie (Tiered... 2011) opracowanym w wyniku współpracy instytutów niemieckich (IUTA, BAuA, BG RCI, VCI, IFA i TUD), w którym zaproponowano trzyetapowe podejście do oceny potencjalnego narażenia na NOAA oraz ich agregaty i aglomeraty:

– etap 1.

Ocena ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy w celu potwierdzenia lub wykluczenia występowania narażenia na NOAA, które uwalniają się z nanomateriałów. W przypadku potwierdzenia występowania narażenia, należy przejść do etapu 2.

– etap 2.

Jeżeli wartość dopuszczalna nie jest ustalona, wyniki pomiaru stężenia (zmierzonego z zastosowaniem łatwego w użyciu przyrządu pomiarowego) należy odnieść do wartości referencyjnej dla NOAA, które uwalniają się z nanomateriałów. Jeżeli wartość referencyjna jest przekroczona i jest znacząco większa od całkowitego stężenia „tła” cząstek, należy przeprowadzić badanie potencjalnego narażenia zgodnie z etapem 3.

– etap 3.

Ocena potencjalnego narażenia na NOAA uwalniające się z nanomateriałów musi być przeprowadzona z wykorzystaniem najnowszej wiedzy oraz aparatury pomiarowej, np. kondensacyjnego licznika cząstek (*condensation particle counter*, CPC), systemu analizy wymiarowej cząstek (*scanning mobility particle sizer spectrometers*, SMPS) i miernika stężenia powierzchniowego (*nanoparticle surface area monitor*, NSAM). Jednocześnie powinny być pobierane próbki do dalszej analizy z zastosowaniem mikroskopów elektronowych – skaningowego (*scanning electron microscope*) oraz spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem plazmowym (*inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer*, ICP-AES).

Rozkład wymiarowy NOAA

Rozkład wymiarowy cząstek, obecnych w powietrzu w środowisku pracy i wdychanych

przez człowieka, ma bardzo istotny wpływ na sposób i miejsce osadzenia się cząstek w układzie oddechowym i wywoływanie negatywnych skutków zdrowotnych. Znając liczbowy rozkład wymiarowy cząstek, można obliczyć takie inne parametry cząstek, jak np. powierzchnię cząstek. Z uwagi na powyższe, rozkład wymiarowy cząstek jest uważany za podstawowy parametr charakteryzujący NOAA, co znalazło odzwierciedlenie w definicji nanomateriału zalecanej do stosowania w EU (Commission... 2011). Jednakże obecnie jest dostępnych tylko kilka typów urządzeń umożliwiających określanie rozkładu wymiarowego cząstek w czasie rzeczywistym.

Trudności w zmierzeniu rzeczywistych stężeń emitowanych NOAA mogą również wystąpić w przypadku wysokich stężeń cząstek $> 10^6$ cząstek/cm³ (skłonność pojedynczych cząstek do koagulacji) lub w przypadku relatywnie niskich stężeń emitowanych NOAA i stosunkowo wysokich stężeń „tła” (możliwość szybkiego osadzania się emitowanych NOAA na cząstkach „tła”, które są najczęściej o większych wymiarach, i tworzenie aglomeratów), (Schneider i in. 2011; Nanotransport... 2008). Zatem zmierzone rozkłady wymiarowe cząstek występujących w powietrzu na stanowiskach pracy w postaci aglomeratów mogą nie odpowiadać rzeczywistym rozkładom wymiarowym cząstek po ich przedostaniu się do układu oddechowego, gdyż może dochodzić do deaglomeracji cząstek w płynach ustrojowych człowieka. Obszar ten wymaga zatem szczególnej uwagi w procesie harmonizacji strategii pomiarowych do oceny narażenia na produkowane NOAA.

Parametry charakteryzujące NOAA

Szkodliwe działanie na organizm człowieka NOAA jest uzależnione od wielu jego para-

metrów, dlatego pomimo przyjmowania rozkładu wymiarowego cząstek za podstawowy parametr, do właściwego scharakteryzowania wszystkich rodzajów NOAA, w zależności od celów pomiaru, należy również określać inne parametry: fizyczne, chemiczne i fizyczno-chemiczne NOAA.

Ograniczeniem w wykonywaniu badań parametrów fizycznych NOAA w czasie rzeczywistym jest brak lub dostępność aparatury, której zastosowanie uniemożliwia wykonywanie z wystarczającą dokładnością pomiarów dla niektórych rodzajów NOAA (np. określanie liczbowego lub powierzchniowego stężenia w czasie rzeczywistym NOAA, takich jak np.: nanowłókna, nanorurki, nanopłytki) czy dla niektórych rodzajów procesów (np. określanie stężenia masowego NOAA emitowanych z relatywnie niskimi stężeniami

w krótkim czasie trwania procesów). Zatem do oceny narażenia na NOAA, oprócz badań w czasie rzeczywistym, powinny być wykonywane badania kształtów i składu chemicznego emitowanych NOAA, z próbek pobranych z powietrza podczas trwania procesów z nanomateriałami. Bardzo istotnym zagadnieniem jest gromadzenie informacji z obserwacji prowadzonych podczas badań. Wstępne zalecenia dotyczące pomiarów oraz analizy danych przedstawiono w tabeli 1. Należy również podkreślić, że wówczas gdy celem badań jest np. określenie skuteczności wentylacji, do takiej oceny może być przyjęty tylko jeden parametr charakteryzujący NOAA, np. stężenie liczbowe cząstek podczas określonych stanów pracy wentylacji (włączonej lub wyłączonej).

Tabela 1.

Wstępne zalecenia dotyczące pomiarów i analizy danych (Brouwer 2012)

Obszar	Wstępne zalecenia
Minimum danych	<ul style="list-style-type: none"> – statystycznie reprezentatywne stężenie liczbowe i rozkład wymiarowy cząstek lub stężenie liczbowe z informacją o powierzchni cząstek lub – stężenie liczbowe dla przynajmniej dwóch wymiarów cząstek (< 100 nm i > 100 nm) – jakościowa identyfikacja morfologii NOAA – stężenie masowe frakcji wdychalnej (jeżeli dotyczy)
Rodzaje pomiarów	<ul style="list-style-type: none"> – pomiary w czasie rzeczywistym w odniesieniu do czynności i wartości maksymalne z pomiarów oraz rejestracja czasu dotyczącego czynności lub – wartości średnie z pomiarów w czasie rzeczywistym wykonanych dla całej zmiany roboczej
Odróżnianie cząstek „tła” od emitowanych NOAA	<ul style="list-style-type: none"> – podejście do rozróżniania „tła” od emitowanych podczas procesów NOAA, powinno być jasno omówione i udokumentowane – należy określić, czy mogą występować dodatkowe źródła cząstek, emitowanych w wyniku prowadzenia innych procesów lub czynności, np. stosowania kompresorów czy wózków widłowych, itd. – należy również określić, na ile statystycznie istotnie różnią się rozkłady wymiarowe cząstek „tła” i NOAA emitowanych podczas procesów
Obróbka danych/analiza	<ul style="list-style-type: none"> – sprawdzenie czy dane mają rozkład logarytmiczno normalny – znalezienie autokorelacji i stacjonarności (np. autoregresja średniej ruchomej) – obliczenie średniej arytmetycznej (AM)/średniej geometrycznej (GM) i geometrycznego odchylenia standardowego (G-SD) oraz innych danych, np. 95%-procentowego przedziału ufności, wartości maksymalnej, itd., stosując odpowiednie metody

Odróżnianie cząstek tła od NOAA emitowanych w procesach ich produkcji lub stosowania

W powietrzu na stanowiskach pracy zawsze są obecne cząstki tła pochodzące ze źródeł naturalnych i/lub przypadkowych, co stanowi duży problem podczas określania parametrów NOAA emitowanych w procesach prowadzonych z nanomateriałami. Szczególnie dotyczy to pomiarów oraz sposobu postępowania podczas monitorowania w warunkach rzeczywistych stężeń emitowanych NOAA w odniesieniu do całej zmiany roboczej, gdyż stężenia cząstek tła w powietrzu na stanowiskach pracy są różne w zależności od: lokalizacji punktów pomiarowych, obecności osób czy warunków środowiskowych panujących aktualnie na danym stanowisku pracy. Przyrządy pomiarowe stosowane do badania w czasie rzeczywistym parametrów NOAA nie umożliwiają odróżniania cząstek tła od cząstek emitowanych w wyniku procesów z nanomateriałami. Choć obecnie są prowadzone badania w tym kierunku, to dotyczą one niewielu rodzajów NOAA, np. palladu, platyny lub niklu (Neubauer i in. 2012; 2012). Zatem do scharakteryzowania cząstek obecnych w powietrzu i stwierdzenia, czy są to cząstki tła, czy cząstki emitowane podczas procesów, ich parametry powinny być określane nie tylko z zastosowaniem przyrządów do wykonywania badań w czasie rzeczywistym, lecz także powinny być pobierane próbki powietrza w celu ich dalszej analizy z użyciem mikroskopów elektronowych (SEM lub TEM) z detektorem EDX.

W badaniach prowadzonych pod kątem oceny narażenia na NOAA są obecnie stoso-

wane różne podejścia do określania parametrów cząstek „tła” (Brouwer i in. 2009; Kuhlbusch i in. 2011).

W publikacji pierwszej (Brouwer i in. 2009) są przedstawione dwa stosunkowo proste podejścia. Pierwsze polega na określaniu parametrów cząstek tła (tzw. *near-field*) w pobliżu emisji NOAA (pomiar przed procesami), natomiast drugie podejście polega na określaniu tych parametrów w znacznej odległości od spodziewanych emisji NOAA (tzw. *far-field*). W przypadku pomiarów cząstek tła w pobliżu ich źródła emisji (*near-field*), badania: przed, podczas i po procesach, są wykonywane z zastosowaniem jednego przyrządu. Natomiast w przypadku, gdy określane jest tło (*far-field*), badania: przed, podczas i po procesach, są wykonywane z zastosowaniem dwóch przyrządów, z których jeden jest umiejscowiony w pobliżu źródła emisji cząstek, natomiast drugi w znacznej odległości od źródła w tym samym lub innym pomieszczeniu.

W drugiej publikacji (Kuhlbusch i in. 2011) przedstawiono dodatkowo dwa inne podejścia do określania parametrów cząstek tła. Podejście bazujące na wynikach badań porównawczych procesów, kiedy w procesach nie były/lub były stosowane nanomateriały, oraz podejście bazujące na stwierdzeniu w wyniku badań morfologicznych lub chemicznych cząstek obecnych w pobranych próbkach powietrza, czy cząstki te są cząstkami tła, czy też cząstkami pochodzącymi z nanomateriału.

Każde z przyjętych podejść ma zalety i wady, ale żadne z nich nie może być reprezentatywne dla wszystkich scenariuszy badania narażenia podczas procesów z nanomateriałami. Wybór podejścia do odróżnienia cząstek tła

od cząstek emitowanych podczas procesów z nanomateriałami jest istotnie uzależniony od:

- celów pomiarów (pomiar w odniesieniu do czynności czy całej zmiany roboczej)
- dostępności aparatury pomiarowej
- warunków występujących podczas badań (np. wentylacja, źródła dodatkowe cząstek).

Trudno jest także odpowiedzieć na pytanie, czy stężenia cząstek tła powinny być odejmowane od stężeń cząstek określonych podczas procesów, gdyż podczas procesów są one nadal obecne w powietrzu i może zachodzić interakcja cząstek, np. osadzanie się emi-

towanych NOAA na większych cząstkach tła, gdy stężenia cząstek tła są znaczne. Niezależnie od tego, w jaki sposób są mierzone parametry cząstek tła, zawsze w sprawozdaniu z badań powinny być przedstawione informacje co do podejścia do pomiaru parametrów cząstek oraz wyniki uzyskane podczas określania cząstek tła. Wyniki badań parametrów cząstek tła mogą stanowić podstawę do oceny długoterminowych skutków zdrowotnych, gdyby się okazało, że cząstki tła mogą wpływać tak samo niekorzystnie na zdrowie pracowników, jak cząstki pochodzące z procesów z nanomateriałami.

ANALIZA, OCENA I SPRAWOZDAWCZOŚĆ

Celem dyskusji dotyczącej: analizy, oceny i opracowywania sprawozdań z badań o narażeniu na NOAA, jest określenie sposobów postępowania podczas badania procesu narażenia na NOAA w rzeczywistych warunkach ich emisji na stanowiskach pracy oraz określenie trybu postępowania podczas kalibrowania aparatury pomiarowej stosowanej w badaniach emisji NOAA w czasie rzeczywistym. Dużo uwagi poświęca się zagadnieniom związanym z uwzględnianiem błędów, którymi są obarczone poszczególne przyrządy pomiarowe, a także analizowaniem zmian tych błędów w procesie pomiarowym. Za konieczne jest uznawane wykonywanie badań porównawczych przyrządów tego samego typu, stosowanych w różnych laboratoriach badawczych do badania parametrów NOAA w czasie rzeczywistym, w celu określenia zmienności wskazań w zależności od cech

własnych każdego z przyrządów. Badania takie powinny być wykonywane w warunkach stabilności stężeń NOAA występujących w powietrzu, najlepiej w komorach pomiarowych o znanym oraz ustalonym przepływie powietrza.

Uważa się, że badania powinny być prowadzone przy zastosowaniu różnych rodzajów aparatury, umożliwiających charakteryzowanie parametrów NOAA. Dużo uwagi poświęca się również zagadnieniom związanym z opracowywaniem sprawozdań z badań. W celu możliwości wprowadzania uzyskanych informacji do baz danych, powinny być prowadzone szczegółowe opisy działań oraz określane i dokumentowane parametry warunków środowiskowych, łącznie z dokumentacją fotograficzną lub dokumentacją video.

Parametry NOAA określone w czasie rzeczywistym (szeregi czasowe)

Przyrządy pomiarowe stosowane do określania na stanowiskach pracy stężenia liczbowego NOAA w czasie rzeczywistym charakteryzują się średnim czasem odpowiedzi od 1 s do 3 min. Umożliwiają one otrzymywanie wartości stężeń liczbowych w funkcji czasu, a zatem przez uśrednienie otrzymanych wartości stężeń dla całej zmiany roboczej lub części zmiany roboczej, związanej z wykonywaniem czynności, można obliczyć stężenia dla interesującego nas czasu narażenia. Należy jednak pamiętać, że w przypadku zastosowania niewłaściwych metod statystycznych, uzyskiwane wyniki mogą być obciążone znacznymi błędami. Metoda analizy statystycznej, taka jak autoregresyjny zintegrowany model średniej ruchomej, może być stosowana do podsumowywania i modelowania danych uzyskiwanych w czasie rzeczywistym (Płonka 2014). Przykłady zastosowania takiej metody analizy w dziedzinie zanieczyszczeń powietrza są przedstawione w publikacjach (Houssain i in. 2002; deCastro i in. 2009). W przypadku np. autokorelacji pierwszego rzędu i stacjonarności szeregu, ocenę statystyczną można przeprowadzić za pomocą analizy średnich arytmetycznych (AM) i średnich geometrycznych (GM) oraz geometrycznych odchylen standardowych (GSD) określonych stężeń NOAA (Bello i in. 2010). Jednak szczególną ostrożność należy zachować podczas analizowania danych, kiedy szeregi są niestacjonarne i autokorelacja jest bardziej skomplikowana. Zatem niezbędne jest opracowanie poradnika zawierającego procedurę dotyczącą analizowania uzyskiwanych danych. Taki poradnik powinien być opracowa-

ny przy współpracy specjalistów z dziedziny narażenia na NOAA i dziedziny statystyki.

Obecnie do oceny statystycznej wyników badań parametrów NOAA najczęściej są stosowane średnie geometryczne (GM) i geometryczne odchylenia standardowe (GSD). W zależności od celów pomiarów są także oceniane średnie arytmetyczne (AM) lub wartości maksymalne mierzonych parametrów (Smith, Kriebel 2010), szczególnie, że większość aktualnie dostępnych danych dotyczących narażenia na NOAA, to dane uzyskane z pomiarów parametrów NOAA w czasie rzeczywistym dla określonych czynności.

Porównywanie przyrządów do określania parametrów NOAA

Bardzo istotnym obszarem w procesie harmonizacji podejścia do oceny rzeczywistego narażenia pracowników na NOAA na stanowiskach pracy jest określenie korelacji między stosowanymi w badaniach przyrządami. Najlepszym rozwiązaniem byłoby wytypowanie jednego przyrządu jako „złotego standardu”, przyjętego za wzorzec. Jednakże jest to niemożliwe z uwagi na fakt, że wiele czynników może wpływać na wyniki badań i ich analizę, a aktualnie dostępne przyrządy różnią się np.: zakresami wymiarowymi, czasami odpowiedzi czy zasadami działania. Obecnie trwa przede wszystkim dyskusja na temat analizy statystycznej wyników uzyskiwanych z zastosowaniem różnych przyrządów pomiarowych. Do oceny zgodności zwykle jest wykorzystywany współczynnik korelacji Pearsona lub sparowany test t-Studenta, z których żaden nie jest odpowiedni do określenia całkowitej zgodności (White, van den Broek 2004). Zatem, szczególnie w tym zakresie, są

podejmowane działania zmierzające do określenia współczynników korelacji między wynikami badań uzyskiwanymi z zastosowaniem różnych przyrządów pomiarowych.

Pobieranie próbek NOAA

Obecnie brak jest spójnego podejścia odnośnie do sposobu postępowania podczas pobierania próbek NOAA z powietrza na stanowiskach pracy oraz ich analizowania, a także dokumentowania wyników badań. Jakkolwiek do analizowania NOAA zawartych w pobranych próbkach są z reguły stosowane mikroskopy elektronowe (badanie parametrów fizycznych NOAA) z detektorem EDX (badanie składu chemicznego), to nie są zdefiniowane parametry, które powinny być uznawane za podstawowe (np. kształt, wymiar czy morfologia) i warunki badań (np. powiększenie, liczba badanych pól, metody zliczania). Często wyniki badań są subiektywne, uzależnione od decyzji osoby analizującej próbkę, oparte na fragmentarycznych obserwacjach – analizowana jest zatem nie cała, lecz tylko część próbki. Należy jednak podkreślić, że nawet w przypadku wprowadzenia ujednoczonego podejścia, np. do zliczania nanoobjektów, przeprowadzanie analizy z zastosowaniem mikroskopu elektronowego jest bardzo czasochłonne i kosztowne. Ponadto, dane uzyskane z zastosowaniem mikroskopu elektronowego, który umożliwia pomiar parametrów fizycznych nanoobjektów, są trudne do porównywania z danymi dla tych samych parametrów fizycznych określanych w czasie rzeczywistym dla NOAA z zastosowaniem systemu analizy wymiarowej cząstek (SMPS).

Aktualnie są prowadzone prace zmierzające do opracowania próbników, umożliwiających równomiernie osadzanie nanoobjektów na podłożach, co będzie ważnym działaniem w obszarze badań ilościowych z zastosowaniem mikroskopów elektronowych (*Azong-Wara* i in. 2009). Powinny być również prowadzone działania zmierzające do: opracowania standardowego protokołu z badań, opracowania zasad zliczania lub stosowania półautomatycznych procedur analizy z zastosowaniem mikroskopu elektronowego, włączając stosowanie standardowych materiałów odniesienia do wymiarowania i charakteryzowania cząstek. Sugerowane jest również stosowanie wielopoziomowego podejścia, na przykład wykonanie badań przesiewowych metodą mikroskopii elektronowej (skaningowej lub transmisyjnej). W tabeli 2. przedstawiono wstępne zalecenia dotyczące opracowywania sprawozdań wyników badań uzyskanych z zastosowaniem mikroskopu elektronowego. Należy również podkreślić, że na stronie internetowej American Society for Testing and Materials International (ASTM) [<http://www.astm.org/DATABASE.CART/WORKITEMS/WK28561.htm>] jest przedstawiona nowa metoda badania stężenia nanorurek węglowych w powietrzu zewnętrznym i powietrzu wewnętrznym z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Istotnym zagadnieniem w obszarze badań z zastosowaniem mikroskopów elektronowych jest spełnienie wymagań w zakresie dokładności i statystyki zliczania nanoobjektów oraz równomierności ich osadzenia na podłożu.

Tabela 2.

Wstępne zalecenia dotyczące opracowywania sprawozdań o wynikach badań uzyskanych z zastosowaniem mikroskopu elektronowego (Brouwer i in. 2012)

Obszar	Wstępne zalecenia
Urządzenia do pobierania próbek	informacje odnośnie do stosowanego wyposażenia do pobierania próbek: elektrostatyczne próbki lub termiczne próbki, lub filtry czy siatki do badań z zastosowaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM); zalecana jest równomierność osadzania nanoobjektów
Podłoże do osadzania nanoobjektów	parametry stosowanego filtra (w tym, czy jest powlekany lub niepowlekany), wymiar siatki TEM, itd.
Wybór sekcji filtra/siatki do analizy oraz powiększenie	informacje odnośnie do: – sposobu wyboru i lokalizacji miejsca pomiarów – poziomu powiększenia, aby zapewnić właściwą pracę mikroskopu, reprezentatywności zdjęć itp. – liczby badanych pól, liczby cząstek w badanym polu, wyboru badanych pól (np. losowo) – morfologii cząstek, czy są to cząstki pojedyncze, czy aglomeraty i jakie mają kształty?
Kontrola jakości (QC) siatek TEM	zalecane jest: – wykonywanie analizy tła siatki TEM jako referencyjnego – opracowywanie sprawozdań z działań dotyczących kontroli jakości
Różne	należy wykonywać analizę promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii; jeśli to możliwe, należy określić rozkład wymiarowy cząstek z wyników badań uzyskanych z zastosowaniem TEM w celu porównania z wynikami badań określonymi z zastosowaniem przyrządów mierzących w czasie rzeczywistym (Pfefferkorn i in. 2010)

INFORMACJE NIEZBĘDNE DO PRZECHOWYWANIA DANYCH

Celem dyskusji dotyczących podstawowych informacji co do przechowywania danych o narażeniu na NOAA jest omawianie zagadnień związanych z opracowaniem bazy danych, która zawierałaby informacje niezbędne do oceny narażenia i ryzyka zawodowego związanego z występowaniem NOAA w środowisku pracy.

Z uwagi na fakt, że dane dotyczące kompleksowego charakteryzowania narażenia na NOAA dla wielu badanych przypadków narażenia są ograniczone, uznano za niezbędne gromadzenie istniejących danych, które stanowiłyby podstawę przyszłego rozwoju i walidacji modeli narażenia lub budowania scenariuszy narażenia. Opracowywana baza powinna umożliwiać wprowadzanie danych dotyczących różnych scenariuszy narażenia

występujących w różnych miejscach. Aktualnie trwa dyskusja dotycząca:

- określenia rodzaju informacji, które powinny być gromadzone i przechowywane w bazie danych
- struktury bazy danych
- zasad udostępniania bazy danych.

Podstawowe informacje

Wszystkie informacje uzyskane podczas badań związanych z narażeniem na NOAA powinny być systematycznie zbierane i przechowywane w bazie danych. Obszary podstawowych informacji, które powinny być zbierane zostały przedstawione w tabeli 3. (Rajan i in. 1997; Tielemans i in. 2002). Należy podkreślić, że w ramach każdego z wymienio-

nych w tabeli 3. obszarów można utworzyć długie listy zmiennych istotnych z uwagi na cel i warunki badań. Wzorcami do tworzenia baz danych związanych z narażeniem na NOAA, przede wszystkim w odniesieniu do struktur baz, mogą być już istniejące takie bazy danych, jak: Advanced Reach Tools

Database [www.advancedreachtool.com] i baza danych Measurement Data Relating to Workplace Exposure to Hazardous Substances (MEGA) [<http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/Expositionsdatenbank-MEGA/index-2.jsp>].

Tabela 3.

Wstępne zalecenia odnośnie do podstawowych informacji, które powinny być znane (Brouwer i in. 2012)

Podstawowe informacje:

- nazwa instytucji, która pobiera próbki
- nazwa firmy, w której są pobierane próbki
- lokalizacja miejsc w firmie, w których są pobierane próbki
- informacja o pracowniku, którego dotyczy pobieranie próbek metodą dozymetrii indywidualnej lub pracowniku/pracownikach, którzy są obecni w trakcie pomiarów wykonywanych metodą stacjonarną
- dane dotyczące próbników i wyposażenia do pobierania próbek oraz warunków pobierania próbek
- szczegółowe informacje na temat procesów i warunków panujących w firmie, w miejscu pobierania próbek
- chronometraż prac, ze szczegółowymi informacjami o czynnościach wykonywanych podczas procesów
- informacje o środkach do ochrony przed narażeniem, np. miejscowa wentylacja wywiewna, sprzęt ochrony indywidualnej i inne środki kontroli, które znajdują się w miejscu wykonywania pomiarów
- wyniki badań warunków środowiskowych podczas pomiarów, np. temperatury i wilgotności względnej
- informacje o nanomateriale lub produkcie zawierającym nanomateriał, który jest wytwarzany lub stosowany w procesie
- wyniki pomiarów uzyskanych z użyciem zastosowanego wyposażenia pomiarowego

Uniwersalne zastosowanie bazy danych

Opracowywane bazy danych dotyczących narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy powinny zapewniać możliwość ich wielofunkcyjnego zastosowania, np. do modelowania narażenia czy badań epidemiologicznych. Aktualnie dostępne bazy danych (np. MEGA) dotyczą narażenia na cząstki w mikroskali i, jak już stwierdzono wcześniej, mogą być wzorcami głównie w odniesieniu do struktury baz danych związanych z narażeniem na NOAA. Wynika to z faktu, że wyniki pomiarów dla cząstek w mikroskali nie mogą być analizowane w odniesieniu do cząstek w nanoskali, nawet w przypadku tej samej substancji.

Większość przyrządów pomiarowych stosowanych obecnie do pomiaru stężeń NOAA w czasie rzeczywistym jest przyrządami o czasie odpowiedzi od 1 s do 3 min. Zatem w odniesieniu do całej zmiany roboczej dysponujemy bardzo dużą liczbą danych (stężeń NOAA) uzyskanych w czasie rzeczywistym, zamiast np. jednego lub kilku stężeń określonych z wykorzystaniem metody grawimetrycznej. W związku z powyższym, konieczne jest inne podejście do wprowadzania do bazy wielu danych uzyskanych z pomiarów w czasie rzeczywistym, zamiast, tak jak najczęściej dotychczas, jednego lub kilku stężeń w odniesieniu do badanych próbek. Ponadto, w celu potwierdzenia, że cząstkami obecnymi w powietrzu na stanowiskach pracy podczas proce-

sów z nanomateriałami są NOAA pochodzące z tych nanomateriałów, powinny być przechowywane w bazie danych wyniki analiz próbek pobranych na stanowiskach pracy, wykonanych z zastosowaniem mikroskopów elektronowych.

Działania ukierunkowane na prowadzenie rutynowych badań narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy w przemyśle zmierzają do zastąpienia dokładnych, ale stacjonarnych, o dużych gabarytach i ciężkich przyrządów pomiarowych, stosowanych do pomiaru parametrów NOAA w czasie rzeczywistym – przyrządami przenośnymi możliwymi do zainstalowania na pracowniku. Tym niemniej struktura bazy powinna być na tyle elastyczna, aby było możliwe wprowadzenie danych uzyskanych z zastosowaniem różnych strategii pomiarowych.

Prace nad opracowaniem bazy danych o zharmonizowanym i ujednoliconym podejściu do oceny narażenia na NOAA występujące w środowisku pracy zostały zapoczątkowane przez IFA i TNO, natomiast aktualnie są kontynuowane w ramach działalności takich instytucji europejskich zajmujących się zagadnieniami związanymi z bezpieczeństwem i

higieną pracy, jak: IFA, TNO, CIOP-PIB, INRS, FIOH i NRCWE. Prace te są prowadzone w ramach działalności grupy PEROSH – Partnership for European Research on Occupational Health and Safety [<http://www.perosh.eu/>].

Udostępnianie danych – odpowiedzialność i własność danych

Udostępnianie danych może być ograniczone względami: prawnymi, etycznymi i innymi. Warunki użytkowania baz danych powinny być ściśle określone dla instytucji wprowadzających i użytkujących dane oraz dla osób trzecich. Powinny być ustalone uprawnienia w zakresie poszczególnych czynności związanych z dostępem do baz danych. Wadą nieograniczonego dostępu do bazy danych jest brak możliwości kontroli jakości danych znajdujących się w bazie. Jakkolwiek koncepcja bazy danych powinna być własnością instytucji finansujących jej tworzenie, a następnie jej nadzorowanie, to przedstawione w niej dane powinny być udostępniane użytkownikom bazy do celów badawczych.

PODSUMOWANIE

W procesie harmonizacji i normalizacji zagadnień związanych z narażeniem na NOAA przypisuje się dużą rolę Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju – Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) oraz międzynarodowym i europejskim organizacjom normalizacyjnym – International Organization for Standardization

(ISO) oraz European Committee for Standardization (CEN). Na stronie internetowej OECD [<http://www.oecd.org/science/nanosafety/publicationsintheseriesonthesafetyofmanufacturednanomaterials.htm>] są dostępne przewodniki dotyczące bezpieczeństwa związanego z nanomateriałami. W zakresie normalizacji większą aktywność wykazuje międzynarodo-

wa organizacja normalizacyjna (ISO) niż organizacja europejska (CEN). Aktualne statusy standardów dotyczących nanomateriałów są podane na stronach internetowych ISO [<http://www.iso.org/iso/home/search.htm?qt=nano&sort=rel&type=simple&published=on>] oraz CEN [[http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:105:0:::~](http://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=204:105:0:::)].

Z uwagi na ocenę ryzyka związanego z narażeniem na NOAA podczas stosowania nanomateriałów, na szczególną uwagę zasługują dwa dokumenty normalizacyjne ISO/TC 12901-1:2012 oraz ISO/TC 12901-2:2014.

W dokumencie ISO/TS 12901-1:2012 są przedstawione zasady zarządzania ryzykiem zawodowym i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia. Są określone wytyczne w zakresie: stosowania środków bezpieczeństwa i higieny pracy, w tym z wykorzystaniem środków ochrony zbiorowej i indywidualnej oraz sposobu postępowania podczas stwierdzenia nie-

kontrolowanego uwalniania się materiałów, a także właściwego obchodzenia się z nanomateriałami w trakcie ich utylizacji.

W dokumencie ISO/TS 12901-2:2014 jest przedstawiona metoda CB „*control banding*” do kontroli ryzyka zawodowego związanego z inhalacyjnym narażeniem na NOAA.

Metoda CB może być stosowana do kontroli ryzyka podczas wytwarzania i stosowania NOAA w normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunkach, włączając konserwację i sprzątanie, ale wyłączając przypadkowe sytuacje. Ogólna struktura metody CB zawiera następujące elementy: zbieranie informacji, przypisanie NOAA do kategorii zagrożeń (*hazard banding*), opis cech potencjalnego poziomu narażenia (*exposure banding*), określenie zalecanych praktyk dla środowiska pracy i procesów (*control banding*) oraz ocenę strategii kontroli lub ocenę ryzyka (*risk banding*).

PIŚMIENNICTWO

- Azong-Wara N., Asbach C., Stahlmecke B. i in. (2009) Optimisation of a thermophoretic personal sampler for nanoparticle exposure studies. *J. Nanopart. Res.* 11, 1611–24.
- Bello D., Wardle Bl., Zhang J. (2010) Exposure to nanoparticles during drilling of CNT composites. *Int. J. Occup. Environ. Health.* 16, 434–50.
- BSI, British Standards Institution. London, UK (2010), (BSI PD 6699 – 3) Nanotechnologies – part 3: guide to assessing airborne exposure in occupational settings relevant to nanomaterials.
- Brouwer D., van Duuren-Stuurman B., Berges M., Jankowska E., Bard D., Mark D. (2009) From workplace air measurement results toward estimates of exposure? Development of a strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J. Nanopart. Res.* 11(8), 1867–1881. DOI 10.1007/s11051-009-9772-1.
- Brouwer D., Berges M., Virji M.A., Fransman W., Bello D., Hodson L., Gabriel S., Tielemans E. (2012) Harmonization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-objects. Report of a workshop. *Ann. Occup. Hyg.* vol. 56, 1, 1–9.
- Brouwer D., van Duuren-Stuurman B., Berges M., Bard D., Jankowska E., Moehlmann C., Pelzer J., Mark D. (2013) Workplace air measurements and likelihood of exposure to manufactured nano-objects, agglomerates, and aggregates. *J. Nanopart. Res.* 15, 2090. DOI 10.1007/s11051-013-2090-7.
- deCastro B.R., Wang L., Mihalic J.N., Breyse P.N., Geyh A.S (2008) The longitudinal dependence of black carbon concentration on traffic volume in an urban environment. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 58, 928–939.
- Commission recommendation of 18 October (2011) on the definition of nanomaterial [Text with

- EEA relevance] (2011/696/EU). L 275/38 Official Journal of the European Union 20.10.2011.
- Guide to measuring airborne carbon nanotubes in workplace (2013) New energy and industrial technology development organization of Japan (NEDO), October.
- Houseman E.A., Ryan L., Levy J.I., Spengler J.D. (2002) Autocorrelation in real-time continuous monitoring of microenvironments. *Journal of Applied Statistics* 29, 855–872.
- ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 1: Principles and approaches.
- ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nanomaterials – Part 2: Used of the control banding approach.
- Jankowska E., Łukaszewska J. (2013) Potencjalne narażenie na nanocząstki srebra podczas rozpylania preparatu do czyszczenia klimatyzacji. *Medycyna Pracy* 64 (1), 57–67.
- Kaluza S., Balderhaar J., Orthen B., Honnert B., Jankowska E., Pietrowski P., Rosell MG., Tanarro C., Tejedor J., Zugasti A. (2009) Workplace exposure to nanoparticles. *European Agency for Safety and Health at Work*, EN 2.
- Kuhlbusch T., Asbach C., Fissan H., Gohler D., Stintz M. (2011) Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces. A review. *Particle and Fibre Toxicology* 8, 22.
- Methner M., Hodson L., Geraci C. (2010) Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – part A. *J. Occup. Environ. Hyg.* 7, 127–32.
- Nanotransport project. Report nr 2008-0921.
- Neubauer N. i in. (2011) A highly sensitive technique for detecting catalytically active nanoparticles against a background of general workplace aerosols. *J. Phys. Conf. Ser.* 2011, 304(1), 1–9. DOI 10.1088/1742-6596/304/1/012011.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2013) 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 145.
- NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health (2011). Current intelligence bulletin 63. Occupational exposure to titanium dioxide. Cincinnati, OH: Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, Publication 160.
- Neubauer N., Seipenbusch M., Kasper G. (2012) (Quasi) Real-time detection of catalytically active nanoparticles in presence of a background aerosol [W:] *European Aerosol Conference 2012*. Granada, Spain 2-7.09.2012. [<http://www.eac2012.com/EAC2012Book/files/98.pdf>].
- Pfefferkorn F., Bello D., Haddad G. (2010) Characterization of exposures to airborne nanoscale particles during friction stir welding of aluminum. *Ann. Occup. Hyg.* 54, 486–503.
- Płonka M. (2014) Co trzeba wiedzieć korzystając z modelu ARIMA i które parametry są kluczowe? 7.10.2014. [http://support.predictivesolutions.pl/ekspres/download/EB54/mat/model_ARIMA_istotnosc_parametrow.pdf].
- Rajan B., Alesbury R., Carton B. i in. (1997) European proposal for core information for storage and exchange of workplace exposure measurements on chemical agents. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 12, 31–9.
- Ramachandran G. (2008) Toward better exposure assessment strategies – the new NIOSH Initiative. *Ann. Occup. Hyg.* 52, 297–301.
- Schneider T., Brouwer D., Koponen I. i in. (2011) Conceptual model assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 21, 450–463.
- Smith T.J., Kriebel D. (2010) A biologic approach to environmental assessment and epidemiology. New York, Oxford University Press.
- Smith R.W., Sahl J.D., Kelsh M.A. i in. (1997) Task based exposure assessment: analytical strategies for summarizing data by occupational groups. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 58, 402–412.
- Tielemans E., Marquart H., De Cock J. i in. (2002) A proposal for evaluation of exposure data. *Ann. Occup. Hyg.* 36, 287–97.
- Tiered approach to an exposure measurement and assessment of nanoscale aerosols released from engineered nanomaterials in workplace operations. (2011) [<https://www.vci.de/Downloads/Tiered-Approach.pdf>].
- Virji M.A., Woskie S.R., Waters M. i in. (2009) Agreement between task-based estimates of the full-shift noise exposure and the full-shift noise dosimetry. *Ann. Occup. Hyg.* 53, 201–2014.
- White S.A., van den Broek N. (2004) Methods for assessing reliability and validity for a measurement tool. A case study and critique using the WHO hemoglobin colour scale. *Stat. Med.* 23, 1603–19.