

dr EWA GAWĘDA
mgr inż. DOROTA KONDEJ
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Drobnodispersyjne cząstki metali – ocena narażenia zawodowego

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące występowania drobnodispersyjnych cząstek metali w powietrzu na stanowiskach pracy, na których są prowadzone procesy z udziałem metali i ich związków. Podano przykłady procesów, w których cząstki wytwarzane są w sposób celowy oraz niepożądany. Poruszono problemy związane z przeprowadzeniem oceny narażenia zawodowego (pobieranie próbek, wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń).

Fine particles of metals – occupational risk assessment

This paper presents issues related to the fine particles suspended in workplace air, where processes with metals and their compounds are conducted. Examples of wanted and unwanted generation of particles are given. Problems connected with occupational risk assessment (sampling methods, threshold limit values) are brought up.

Wprowadzenie

Przedmiotem artykułu jest oddziaływanie cząstek metali w działaniu inhaledyjnym, które (w postaci czystej i w postaci związków) stanowią znaczącą grupę czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy w Polsce. Metale mają szereg właściwości, które odróżniają je od innych pierwiastków, jak np.: metaliczny połysk, dobre przewodnictwo ciepła i elektryczności, dobre z reguły właściwości mechaniczne – można je walcować, kuć, toczyć, frezować, wyciągać na druty – co powoduje ich szerokie zastosowanie. Niektóre metale mają pozytywny wpływ na organizm człowieka jak również zwierząt, często są wręcz niezbędne do ich właściwego rozwoju i funkcjonowania (tzw. mikroelementy – np. żelazo, cynk, wapń, magnez, miedź). Mogą być dostarczane z pożywieniem i wodą, jednak swoje funkcje mogą spełniać tylko w określonych stężeniach. Natomiast takie metale, jak: ołów, rtęć, kadm, nikiel, które są zbędne dla organizmu, należą do grupy związków toksycznych.

Metale w postaci aktywnej mogą być przyczyną ostrych i przewlekłych zatruc zarówno przemysłowych, jak i środowiskowych. Ołów, rtęć czy kadm mogą występować w dużych ilościach w artykułach spożywczych pochodzenia roślinnego, co jest spowodowane zanieczyszczeniem gleby. Metale te są zaliczane do ciężkich i należą do czynników chemicznych o dużej sile działania toksycznego. Ogólnie uważa się, że pierwszym miejscem najbardziej wrażliwym na działanie szkodliwe metali ciężkich jest błona komórkowa. Wysoki stopień powinowactwa do tych czynników wykazują grupy sulfhydrylowe, które reagują z metalami, i dlatego ich obecność może zakłócać prawie wszystkie reakcje enzymatyczne, np. procesy obronne. Meta-

le kumulują się też w organizmie, zarówno w narządach wewnętrznych (np. nerkach, wątrobie), jak i w mózgu oraz układzie kostnym, powodując uszkodzenia, a niektóre mogą być przyczyną chorób nowotworowych.

W środowisku pracy w Polsce najczęściej występują: ołów, kadm, chrom, kobalt, żelazo, cynk, cyna, miedź, nikiel i inne. Z jednej strony są one szeroko stosowane, w związku z czym grupa osób narażonych zawodowo jest stosunkowo liczna, z drugiej natomiast, przynajmniej niektóre należą do czynników szkodliwych dla zdrowia człowieka. Zmiany w syntezie białka i zaburzenia wytwarzania kwasu adenozynotrifosforowego (ATP) są podstawowymi działaniami szkodliwymi, które powodują metale, uszkadzając błony komórkowe oraz błony organelli komórkowych (mitochondriów, lizosomów i jąder). Zmiany procesów metabolicznych w organizmie pod wpływem metali lub metaloidów (arsen, selen) są ujawniane zarówno w postaci skutków biochemicznych jak i klinicznych, których występowanie jest związane z krytycznym stężeniem pierwiastków w narządach.

Rozdrobnienie cząstek zawieszonych w powietrzu na stanowiskach pracy

W warunkach przemysłowych pracownicy narażeni są przede wszystkim na metale i metaloidy oraz ich związki występujące w postaci pyłów lub/i dymów. Pod pojęciem pyłów metali rozumie się cząstki ciał stałych zawieszane w gazach, zwłaszcza w powietrzu, powstające głównie w procesach obróbki mechanicznej. Dymy natomiast obejmują cząstki ciał stałych zawieszane w gazach, zwłaszcza w powietrzu, powstające w procesach termicznych lub chemicznych.

Pyły i dymy są wchłaniane do organizmu człowieka głównie przez drogi oddechowe, a ich szkodliwy wpływ jest uzależniony m.in. od stopnia rozdrobnienia cząstek zawieszonych w powietrzu na stanowiskach pracy. Mogą również przedostawać się (być wchłaniane) do organizmu przez skórę. Zbiór wszystkich cząstek otoczonych powietrzem w określonej objętości powietrza stanowi pył całkowity. Do układu oddechowego przedostają się głównie cząstki znajdujące się w strefie oddychania człowieka. Cząstki pyłu/dymu są wdychane przez nos oraz usta i w zależności od swoich wymiarów ulegają depozycji w różnych odcinkach układu oddechowego.

Ze względu na możliwe skutki zdrowotne najbardziej szkodliwe są cząstki o wymiarach umożliwiających ich przenikanie do obszaru wymiany gazowej. Cząstki te stanowią pył respirabilny, czyli pył o średniej średnicy aerodynamicznej cząstek $3,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ i geometrycznym odchyleniu standardowym $1,5 \pm 0,1$, który przedostaje się do obszaru wymiany gazowej, a więc do pęcherzyków płucnych.

Niektóre metale, przede wszystkim o niskiej temperaturze topnienia, w postaci pyłu lub dymu zawierającego znaczne ilości bardzo małych cząstek, a nawet par, mogą się znajdować w strefie oddychania pracownika [1]. To ostatnie stwierdzenie dotyczy w szczególności takich metali, jak ołów czy cyna oraz procesów z ich udziałem zachodzących w stosunkowo niskich temperaturach, kiedy paruje swobodna powierzchnia stopionego metalu (np. w procesach lutowania).

Niektóre cząstki mogą mieć wymiary nawet rzędu kilku nanometrów, czyli miliardowych części metra, co decyduje o ich szczególnych właściwościach. Cząstka o wymiarach $1 \mu\text{m}$ jest 100 razy większa od cząstki o wymiarach 10 nm, ale masie tylko jednej cząstki o wymiarach $1 \mu\text{m}$, odpowiada masa aż miliona cząstek o wymiarach 10 nm (przy porównaniu przeprowadzonym dla tej samej substancji). Przy rozpatrywaniu procesów z udziałem metali i ich związków, w których następuje emisja cząstek drobnodispersyjnych istotne są również informacje dotyczące stopnia

rozdrobienia, ponieważ – nawet przy stosunkowo niskim stężeniu masowym czynnika szkodliwego – liczba cząstek zawieszonych w powietrzu może być bardzo duża.

Występowanie cząstek drobnodispersyjnych metali w warunkach przemysłowych

W warunkach przemysłowych bardzo drobne cząstki (nawet o wymiarach nanometrowych) zawierające metale lub ich związki mogą być wytwarzane w sposób zamierzony, jak również mogą być emitowane w procesach przemysłowych jako czynnik niepożądany.

Cząstki drobnodispersyjne o wymiarach rzędu nanometrów są stosowane przy produkcji nanomateriałów. Jedną z trzech głównych grup nanomateriałów (obok nanomateriałów mineralnych oraz nanorurek) stanowią nanotlenki metali, np. tlenki cynku, indu, cyny, ceru, tytanu, glinu, krzemu oraz innych metali, w tym metali ziem rzadkich. Nanocząstki ditlenku tytanu i tlenku cynku są obecnie stosowane w filtrach przeciwsłonecznych oraz w szkle odpornym na zarysowanie. Nanokrystaliczny ditlenek tytanu i nanotlenki niektórych metali ziem rzadkich są wykorzystywane w produkcji katalizatorów, a także w kosmetyce, m.in. w środkach przeznaczonych do pielęgnacji skóry wrażliwej oraz kosmetykach dla niemowląt. Tlenki metali i metale, np. ditlenek tytanu czy metaliczne srebro i miedź, tworzą nanopowłoki fotokatalityczne o właściwościach samoczyszczących, bakteriostatycznych i dezodoryzacyjnych.

Narażenie na cząstki drobnodispersyjne podczas produkcji nanomateriałów nie wydaje się jednak duże, ponieważ większość procesów przebiega w kontrolowanych warunkach, w zamkniętych systemach wyposażonych w odpowiednie instalacje wentylacyjne. Zwiększona emisja cząstek drobnodispersyjnych może mieć miejsce np. podczas operacji czyszczenia urządzeń stosowanych przy produkcji nanomateriałów [2-4].

Bardziej istotna, w aspekcie zagrożenia zdrowia pracowników, może być obecność

małych cząstek metali w powietrzu na stanowiskach, na których są prowadzone różnego rodzaju procesy z udziałem metali. Cząstki drobnodispersyjne zawierające metale i ich związki mogą występować w konwencjonalnych zakładach przemysłowych podczas powszechnie stosowanych procesów technologicznych. Cząstki te powstają wówczas jako produkt uboczny prowadzonych procesów. Obecność znacznych ilości cząstek drobnodispersyjnych stwierdzano zarówno w dymach powstających podczas prowadzenia procesów przebiegających w wysokich temperaturach (na gorąco), jak i w pyłach emitowanych podczas obróbki mechanicznej (szczególnie podczas obróbki skrawaniem z zastosowaniem urządzeń wysokoobrotowych) [4-6].

Procesy przebiegające „na gorąco”, w których stwierdzono obecność bardzo małych cząstek to:

- nakładanie powłok, gdzie proszek jest uprzednio częściowo stapiany, a następnie rozpylany na powierzchni w celu uzyskania cienkiej metalicznej powłoki
- rafinacja metali, ich obróbka oraz wytwarzanie stopów
- spawanie (gazowe, elektryczne, w osłonach gazów szlachetnych, laserowe, elektronowe itp.)
- cięcie termiczne (gazowe, plazmowe, laserowe)
- lutowanie (miękkie i twarde).

Jak wynika z danych literaturowych, główny udział cząstek emitowanych podczas prowadzenia tych procesów stanowią zwykle cząstki o wymiarach poniżej 1 μm . Wśród nich występują również cząstki znacznie mniejsze, nawet o wymiarach kilku nanometrów [4-6].

Ocena narażenia zawodowego

Ocenę narażenia zawodowego na czynniki chemiczne, występujące w powietrzu na stanowisku pracy, przeprowadza się przez porównanie wielkości narażenia inhalacyjnego pracownika, określonego na podstawie pomiarów stężeń tych czynników, z odpowiednimi wartościami dopuszczalnymi.

Pobieranie próbek powietrza

Bardzo ważnym etapem pomiaru jest pobieranie próbek powietrza, które powinno odbywać się zgodnie z zasadami określonymi w odpowiednich normach [7, 8]. Sposób pobierania próbek powinien być natomiast dostosowany do postaci w jakiej określona substancja chemiczna znajduje się w powietrzu, w otoczeniu pracownika, a więc czy jest to np. pył, pary, czy i pary i pył itp., a także od stopnia dyspersji. Skład frakcyjny pyłu/dymu w znacznym stopniu zależy od sposobu jego powstawania, jak również temperatury procesu.

Do pobierania próbek powietrza zawierających cząstki metali i ich związków stosuje się różnego rodzaju filtry: głównie membranowe, lecz także bibułowe, z włókien szklanych, polichloru winylu itd. Przyjmuje się, że filtry takie praktycznie w 100% zatrzymują pyły, dymy i ciekłe aerozole metali szkodliwych. Średnica porów np. typowych filtrów membranowych, stosowanych do pobierania próbek powietrza na zawartość metali, wynosi 0,85 μm (lub 1,5 μm).

Obecnie w literaturze światowej można coraz częściej znaleźć informacje nt. obecności w powietrzu na stanowiskach pracy, gdzie są realizowane procesy z udziałem metali, cząstek o bardzo małych wymiarach, niekiedy znacznie mniejszych od średnicy porów filtra. Należy przypuszczać, że przynajmniej część tych małych cząstek nie zostanie zdeponowana na filtrze i wyniki pomiarów stężeń metali będą w takim przypadku zaniżone. Uzyskane na ich podstawie informacje dotyczące warunków pracy na danym stanowisku nie będą odzwierciedlały faktycznej wielkości narażenia zawodowego. Można spróbować temu zaradzić, wprowadzając odpowiednie modyfikacje w sposobie pobierania próbek powietrza. I tak np. do pobierania próbek powietrza zanieczyszczonego ołowiem zaproponowano zastosowanie filtrów membranowych

z naniesionym jodem (filtry jodowane) [1]. Nie są to jednak sprawy proste i poprawienie skuteczności zatrzymywania przez standardowe filtry małych cząstek metali wymaga podjęcia odpowiednich badań.

Cząstki drobnodispersyjne metali a wartości NDS

Jest jeszcze drugi aspekt obecności drobnodispersyjnych cząstek metali w powietrzu w różnego rodzaju procesach z udziałem metali i ich związków. W rozporządzeniu ministra gospodarki i pracy w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [9] wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) w większości przypadków odnoszą się do metalu i jego związków w przeliczeniu na ten metal. Nie są uzależnione od postaci w jakiej ten metal znajduje się faktycznie w powietrzu na stanowisku pracy. W niektórych przypadkach (np. kadmu) uściślono, iż jest to pył i dym (tu wartość NDS jest identyczna), albo (np. miedź) podano inną wartość dla pyłu, a inną dla dymu. W domyśle należy uznać, że podana w tym rozporządzeniu wartość NDS (i w niektórych przypadkach NDSch) odnosi się do pyłu/dymu całkowitego. W pomiarach przeprowadzanych w celu oceny narażenia zawodowego na poszczególne metale oznacza się sumaryczną zawartość danego metalu w badanym powietrzu – filtr z pobraną próbką mineralizuje się, przygotowuje roztwór do analizy i oznacza stężenie określonego metalu w tym roztworze np. metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), a następnie wylicza się stężenie w 1 m^3 . Te wartości odnosi się do wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i ocenia na tej podstawie warunki pracy (sposób interpretacji wyników określą PN-Z-04008-7:2002 [7]).

W sytuacjach rzeczywistych znaczna część cząstek o wymiarach mniejszych niż średnica filtrów użytych do pobierania próbek zostanie jednak na filtrze zatrzymana. Dzieje się tak dzięki dominującemu dyfuzyjnemu mechanizmowi filtracji, któremu najsilniej podlegają cząstki o małej średnicy [10] i wyniki pomiarów będą zaniżone przypuszczalnie w stosunkowo niewielkim stopniu. Pozostaje jednak niejasne, czy informacja nt. wielkości narażenia na metale, uzyskana tylko na podstawie porównania sumarycznych wartości stężeń wszystkich cząstek metalu zawieszonych w powietrzu (bez uwzględnienia faktu łatwiejszego wnikania do dróg oddechowych cząstek drobnodispersyjnych), będzie wystarczająca.

Ponieważ o szkodliwym wpływie czynnika na organizm człowieka decydują nie tylko właściwości chemiczne, ale również fizyczne (w tym rozkład wy-

miarowy cząstek), można przypuszczać, że w przypadku przeprowadzania oceny narażenia na pyły/dymy metali należałoby wyodrębnić frakcję obejmującą małe, a może bardzo małe cząstki.

W odniesieniu do pyłów krzemionki (i innych pyłów) wyodrębnia się z pyłu całkowitego frakcję respirabilną przez określenie różnych wartości NDS dla pyłu całkowitego i dla frakcji respirabilnej. W tym kierunku idą też zmiany w polskich wartościach normatywów higienicznych odnoszących się do metali. W projekcie rozporządzenia MGiP z lutego 2005 r. dla glinu metalicznego wprowadzono dwie wartości NDS: dla pyłu/dymu całkowitego – 2 mg/m^3 oraz dla frakcji respirabilnej – $0,7 \text{ mg/m}^3$ [11].

Takie podejście do wartości NDS narzuca konieczność skorygowania sposobu postępowania na etapie pobierania próbki powietrza. Należy bowiem wyodrębnić z pyłu/dymu całkowitego frakcję respirabilną. Może jednak należałoby wprowadzić dalszy podział, czyli zaproponować dodatkowo normatywy higieniczne dla najmniejszych cząstek metali obecnych w powietrzu otoczenia pracownika. Jest to jednak zagadnienie do rozwiązania przez toksykologów.

Metody badania cząstek drobnodispersyjnych

W przypadku cząstek drobnodispersyjnych występujących w powietrzu, m.in. w procesach z udziałem metali i ich związków, specjaliści rozważają zastosowanie innych metod pomiarowych niż stosowane obecnie przy ocenie narażenia zawodowego [4, 5, 12]. Ze względu na właściwości cząstek drobnodispersyjnych (duża liczba i duża powierzchnia przy stosunkowo małej masie cząstek) proponuje się raczej przeprowadzenie pomiaru stężenia liczbowego cząstek, rozkładu wymiarowego cząstek, stężenia odnoszącego się do powierzchni lub zbadanie budowy cząstek (w tym składu chemicznego). Przeprowadzenie tego typu pomiarów przy stosunkowo małym masie cząstek proponuje się raczej przeprowadzenie pomiaru stężenia liczbowego cząstek, rozkładu wymiarowego cząstek, stężenia odnoszącego się do powierzchni lub zbadanie budowy cząstek (w tym składu chemicznego). Przeprowadzenie tego typu pomiarów przy stosunkowo małej masie cząstek proponuje się raczej przeprowadzenie pomiaru stężenia liczbowego cząstek, rozkładu wymiarowego cząstek, stężenia odnoszącego się do powierzchni lub zbadanie budowy cząstek (w tym składu chemicznego). Przeprowadzenie tego typu pomiarów przy stosunkowo małej masie cząstek proponuje się raczej przeprowadzenie pomiaru stężenia liczbowego cząstek, rozkładu wymiarowego cząstek, stężenia odnoszącego się do powierzchni lub zbadanie budowy cząstek (w tym składu chemicznego). Przeprowadzenie tego typu pomiarów przy stosunkowo małej masie cząstek proponuje się raczej przeprowadzenie pomiaru stężenia liczbowego cząstek, rozkładu wymiarowego cząstek, stężenia odnoszącego się do powierzchni lub zbadanie budowy cząstek (w tym składu chemicznego).

korzystaniem właściwych technik pomiarowych, jak absorpcyjna spektroskopia atomowa (ASA), spektroskopia masowa (MS) czy emisyjna analiza rentgenowska ze wzbudzeniem protonowym (PIXE). Badania nad cząstkami drobnodispersyjnymi wymagają również opracowania nowych procedur i uregulowań prawnych zawierających definicje badanych wielkości, warunków przeprowadzania badań, sposobu postępowania, a także ewentualnie wprowadzenia odpowiednich normatywów higienicznych.

* * *

Ocenę narażenia na metale i metaloidy (kadm, nikiel, ołów, miedź, arsen i wiele innych) oraz ich związki występujące w powietrzu na stanowiskach pracy obecnie przeprowadza się jednak w odniesieniu do wszystkich cząstek zawieszonych w badanym powietrzu, traktując je jako całość (stężenie sumaryczne), bez uwzględnienia wymiarów cząstek i możliwości łatwiejszego wnikania do organizmu człowieka cząstek drobnodispersyjnych, a więc cząstek o potencjalnie większej „sile działania toksycznego”.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Gawęda E. *Pobieranie próbek powietrza zanieczyszczonego ołowiem*. „Bezpieczeństwo Pracy” 3(260), 1993, 24-25
- [2] *Nanomateriały w przemyśle chemicznym*. „Przemysł Chemiczny” 2004, 83/5, 255
- [3] Makles Z. *Nanomateriały – nowe możliwości, nowe zagrożenia*. „Bezpieczeństwo Pracy” 2 (403), 2005, 2-4
- [4] Luther W. (ed.) *Industrial application of nanomaterials – chances and risks. Technology analysis*. Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH. Düsseldorf 2004
- [5] Aitken R. J., Creely K. S., Tran C. L. *Nanoparticles: An occupational hygiene review*. Research Report 274. HSE Books. 2004
- [6] BIA Report 7/2003c. *BIA – Workshop “Ultrafine aerosols at workplaces”*. HVBG. Sankt Augustin 2004
- [7] PN-Z-04008-7:2002. *Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników*
- [8] PN-EN 689:2002. *Powietrze na stanowiskach pracy. Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategia pomiarowa*
- [9] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 217, poz. 1833)
- [10] Brown R.C. *Air filtration*. Pergamon Press, Oxford 1993
- [11] Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy – projekt z lutego 2005
- [12] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, London 2004