

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 zawieszonych w gazach, zwłaszcza w powietrzu, powstające głównie w procesach obróbki mechanicznej. Dymy natomiast obejmują cząstki ciał stałych zawieszonych 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  $\mu\text{m}$ . 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  $\mu\text{m}$  (lub 1,5  $\mu\text{m}$ ).

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

