

Urszula Mikołajczyk
Stella Bujak-Pietrek
Irena Szadkowska-Stańczyk

EKSPOZYCJA NA CZĄSTKI ULTRADROBNE U PRACOWNIKÓW ZATRUDNIONYCH PRZY OBRÓBCE SADZY TECHNICZNEJ

WORKER EXPOSURE TO ULTRAFINE PARTICLES DURING CARBON BLACK TREATMENT

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia / Department of Environmental Health Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: Celem badania była ocena uwalniania do powietrza stanowisk pracy cząstek ultradrobnych podczas przesypu i pakowania sadzy technicznej. **Materiał i metody:** Ocena obejmowała wyniki pomiarów przeprowadzonych w zakładzie przesypu sadzy technicznej przed rozpoczęciem procesu przesypu, w czasie wykonywania i po zakończeniu procesu. Określono stężenie liczbowe cząstek o wymiarach z zakresu 10–1000 nm i 10–100 nm z wykorzystaniem kondensacyjnego licznika cząstek (condensation particle counter – CPC). Do oceny stężenia masowego cząstek użyto monitora stężenia aerozolu w powietrzu DustTrak II DRX aerosol concentration monitor. Oszacowano także stężenie powierzchniowe cząstek potencjalnie odkładających się w rejonie pęcherzykowym (alveolar – A) i tchawiczo-oskrzelowym (tracheo-bronchial – TB) człowieka, korzystając z monitora nanocząstek AeroTrak 9000. **Wyniki:** Średnie stężenie masowe cząstek podczas procesu było 6-krotnie wyższe w porównaniu z wartością przed jego rozpoczęciem. Zaobserwowano 3-krotny wzrost średniego stężenia liczbowego cząstek 10–1000 nm i cząstek 10–100 nm podczas wykonywania ww. czynności. Stężenie powierzchniowe cząstek potencjalnie zdeponowanych w rejonie pęcherzykowym (A) i w rejonie tchawiczo-oskrzelowym (TB) wzrosło 4-krotnie. **Wnioski:** Podczas przesypywania i pakowania sadzy odnotowano istotnie wyższe wartości każdego z analizowanych parametrów charakteryzujących narażenie na cząstki ultradrobne. Med. Pr. 2015;66(3):317–326

Słowa kluczowe: narażenie zawodowe, sadza techniczna, cząstki ultradrobne, stężenie liczbowe cząstek, stężenie powierzchniowe cząstek, pomiary stężenia cząstek

ABSTRACT

Background: The aim of the project was to assess the exposure of workers to ultrafine particles released during handling and packing of carbon black. The assessment included the results of the measurements performed in a carbon black handling plant before, during, and after work shift. **Material and Methods:** The number concentration of particles within the dimension range 10–1000 nm and 10–100 nm was assayed by a condensation particle counter (CPC). The mass concentration of particles was determined by a DustTrak II DRX aerosol concentration monitor. The surface area concentration of the particles potentially deposited in the alveolar (A) and tracheo-bronchial (TB) regions was estimated by an AeroTrak 9000 nanoparticle monitor. **Results:** An average mass concentration of particles during the process was 6-fold higher than that before its start, while a 3-fold increase in the average number concentration of particles within the dimension range 10–1000 nm and 10–100 nm was observed during the process. At the same time a 4-fold increase was found in the surface area concentration of the particles potentially deposited in the A and TB regions. **Conclusions:** During the process of carbon black handling and packing a significantly higher values of each of the analysed parameters, characterizing the exposure to ultrafine particles, were noted. Med Pr 2015;66(3):317–326

Key words: occupational exposure, ultrafine particles, carbon black, number concentration of particles, surface area concentration of particles, particles concentration measurement

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Urszula Mikołajczyk, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: ulmik@imp.lodz.pl
Nadesłano: 5 stycznia 2015, zatwierdzono: 31 marca 2015

Finansowanie / Funding: przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego – z projektu badawczego nr 5052/B/PO1/2010/38 pt. „Wskaźniki ekspozycji na nanocząstki w środowisku pracy i ich wpływ na czynności układu oddechowego”, kierownik projektu: prof. dr hab. med. Irena Szadkowska-Stańczyk; z projektu badawczego nr 7PR/236215/2011 MARINA Managing Risks of NanoMATERIALS, kierownik projektu: prof. dr hab. med. Konrad Rydzyński; z dotacji na działalność statutową nr IMP.3.8/2013 pt. „Ekspozycja na cząstki ultradrobne wśród pracowników zatrudnionych przy obróbce sadzy technicznej”, kierownik tematu: mgr inż. Urszula Mikołajczyk.

WSTĘP

Sadza techniczna jest wysoce rozdrobnioną formą prawie czystego węgla. Produkowana jest w warunkach kontrolowanych, w procesie niepełnego spalania lub termicznego rozkładu węglowodorów gazowych lub płynnych. Sadza należy do produktów najbardziej stabilnych chemicznie. Ze względu na swoje właściwości elektrostatyczne stosowana jest przede wszystkim w produkcji wyrobów gumowych, głównie opon. Surowiec ten jest również wykorzystywany jako czarny pigment w tuszach, tonerach, farbach i tworzywach sztucznych. Biorąc pod uwagę zakresy wymiarowe cząstek sadzy technicznej, surowiec ten spełnia całkowicie kryteria nanomateriału [1]. Wielkość pojedynczych cząstek wynosi 20–100 nm w zależności od rodzaju sadzy, a średnica agregatów tworzonych przez cząstki sadzy – 50–600 nm [2].

Ocena toksyczności czystych (bez domieszek) cząstek sadzy przeprowadzona w kilku eksperymentach kontrolowanych, w których narażenie osób badanych wynosiło 10–50 mg/m³, nie wykazała istotnych efektów klinicznych [3–5].

W 2012 r. Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization – WHO) opublikowała raport prezentujący m.in. skutki zdrowotne ekspozycji środowiskowej na cząstki sadzy. Wyniki badań epidemiologicznych przedstawione w raporcie wykazały, że środowiskowe narażenie na wysokie stężenia cząstek sadzy jako produktu różnorodnych procesów spalania wiąże się ze wzrostem umieralności głównie z powodu chorób układu krążenia i oddechowego. Równocześnie wykazano, że sadza w postaci węgla pierwiastkowego nie ma bezpośredniego działania toksycznego, ale może pełnić funkcję uniwersalnego nośnika powstających w procesach spalania substancji chemicznych o różnym stopniu toksyczności i różnym oddziaływaniu narządowym, głównie na układ oddechowy i krążenia [6].

Wyniki badań na zwierzętach doświadczalnych, opublikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) w monografii z 2010 r., wykazały działanie rakotwórcze sadzy, a dowody działania kancerogennego u ludzi nie są wystarczające [7]. W związku z powyższym IARC sklasyfikowała sadzę techniczną jako czynnik przypuszczalnie rakotwórczy dla człowieka, należący do grupy 2B [7]. Obserwacje innych kohort przeprowadzone w USA i Europie, nieobjęte raportem IARC, także nie dostarczyły jednoznacznych dowodów na rakotwórczego działania sadzy [8,9].

Inni autorzy opublikowali także wyniki badań na zwierzętach i ludziach dokumentujące występowanie stanów zapalnych w układzie oddechowym, zmian w obrazie radiograficznym płuc i ograniczeń parametrów spirometrycznych, które wskazują na zmiany czynnościowe wynikające z ekspozycji na sadzę [10–14].

Higieniczna ocena narażenia na sadzę polega na tradycyjnej analizie wagowej próbek frakcji wdychalnej i odniesienia uzyskanego wyniku do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), który w Polsce wynosi 4 mg/m³ [15]. Normatyw ten nie uwzględnia dodatkowych efektów zdrowotnych, które mogą wystąpić w wyniku inhalacji tak rozdrobnionego materiału. Obecnie brakuje zarówno precyzyjnych przepisów prawnych określających standardy higieniczne, wymagane przy pracy z materiałem zawierającym cząstki ultradrobne, jak i wytycznych do oceny narażenia na stanowiskach pracy, na których uwalniane cząstki są wielkości od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów. Odrębnym problemem jest ustalenie, które stężenie cząstek – liczbowe, powierzchniowe czy masowe – może istotnie wpływać na wystąpienie efektów zdrowotnych i powinno być brane pod uwagę przy ocenie narażenia [16–21].

Celem prezentowanej analizy była ocena uwalniania do powietrza stanowisk pracy cząstek ultradrobnych podczas przesypu i pakowania sadzy technicznej. Ocena ta obejmowała oznaczenie stężenia liczbowego cząstek, stężenia powierzchniowego cząstek potencjalnie odkładających się w pęcherzykach płucnych (alveolar – A) i w rejonie tchawiczo-oskrzelowym (tracheo-bronchial – TB) człowieka, a także oznaczenie stężenia masowego cząstek.

MATERIAŁ I METODY

Pomiary przeprowadzono w zakładzie przesypu sadzy technicznej w ciągu 3 różnych dni roboczych. W miejscu objętym pomiarami pracowało 8 pracowników, którzy zajmują się przesypem i pakowaniem sadzy. Pomiary wykonano z wykorzystaniem następującej aparatury:

- Kondensacyjny licznik cząstek CPC model 3007-2 (prod. TSI, USA) – do oznaczenia stężenia liczbowego cząstek o wymiarach 10–1000 nm. Stężenie liczbowe cząstek o wymiarach 10–100 nm (cząstek/cm³) wyliczono metodą pośrednią. W tym celu stosowano selektor model 376 060 do kondensacyjnego licznika cząstek, który uniemożliwia zliczenie cząstek poniżej określonej średnicy, w tym przypadku – 100 nm. Liczbę cząstek o wymiarach 10–100 nm uzyskano

z różnicy między liczbą wszystkich zliczonych cząstek (10–1000 nm) a liczbą cząstek zliczonych przy zastosowaniu selektora (100–1000 nm).

- Monitor nanocząstek AeroTrak 9000 (prod. TSI, USA) – do obliczenia stężenia powierzchniowego cząstek o wymiarach 10–1000 nm przypadających na jednostkę objętości powietrza osadzających się w drogach oddechowych, w rejonie pęcherzykowym (A) i tchawiczowo-oskrzelowym (TB) ($\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$) człowieka.
- Monitor stężenia aerozolu w powietrzu Dust-Trak II DRX model 8534 (prod. TSI, USA) ($0,1 \pm 15 \mu\text{m}$) – do wyznaczenia stężenia masowego cząstek (mg/m^3).

Próbki pobierano przed rozpoczęciem, w czasie wykonywania czynności związanej z przesypaniem i pakowaniem sadzy oraz po zakończeniu pracy, na wysokości 1,5 m od podłoża, w strefie najbardziej zbliżonej do strefy oddychania pracowników. Każdą próbkę

pobierano przez 16 min z 2-minutowym okresem uśredniania. W ciągu jednego dnia pomiarowego przeprowadzono 3–12 prób. W strefie pomiaru nie było innych źródeł emisji cząstek.

W analizie statystycznej obliczono wartości średniej arytmetycznej, odchylenia standardowego oraz wyznaczono wartości najwyższe i najniższe. Do oceny istotności różnic między wartościami średnimi zastosowano test U Manna-Whitneya.

WYNIKI

W tabeli 1. zestawiono wyniki dotyczące stężenia liczbowego cząstek o wymiarach 10–1000 nm i 10–100 nm oraz udziału procentowego cząstek o wymiarach 10–100 nm.

Średnie stężenie liczbowe cząstek o wymiarach 10–1000 nm w trakcie trwania procesu wyniosło 9200–21 700 cząstek/ cm^3 w zależności od dnia

Tabela 1. Stężenie liczbowe cząstek przed przesypaniem i pakowaniem sadzy technicznej oraz podczas tych czynności i po ich zakończeniu

Table 1. Number concentration of particles before, during and after pouring and packing of carbon black

Dzień pomiaru Day of measurement	Faza procesu Process phase	Próby 16-minutowe 16-minutes samples [n]	Stężenie liczbowe cząstek wg wymiarów [cząstki/ cm^3] Number concentration of particles by dimensions [particle/ cm^3]						Cząstki o wymiarach 10–100 nm Particle dimensions 10–100 nm [%]
			10–1 000 nm			10–100 nm			
			AM	SD	min.–maks. min.–max	AM	SD	min.–maks. min.–max	
1	a	2	5 300	182	5 100–5 700	4 100	175	3 800–4 440	77
	b	2	14 200***	1 375	12 600–18 800	12 100*	1 477	10 500–16 900	85
	c	2	13 300*	1 386	10 800–15 600	10 900	1 366	8 500–13 200	82
2	a	2	5 400	245	5 100–5 900	3 600	208	3 200–4 100	67
	b	6	9 200*	1 447	6 300–12 200	7 000*	1 212	4 700–9 100	76
	c	2	6 200***	749	5 500–8 300	4 100***	725	3 600–6 500	67
3	a	2	3 100	215	2 800–3 400	2 200	235	1 900–2 600	71
	b	4	21 700*	7 420	5 400–36 500	14 100*	7 520	3 000–30 100	65
	c	2	3 900***	393	3 600–5 100	2 800***	363	2 500–3 900	72
Ogółem / Total	a	6	4 600	1 118	2 800–5 900	3 300	859	1 900–4 400	72
	b	12	14 400*	7 257	5 400–36 500	10 300*	5 712	3 000–30 100	73
	c	6	7 800***	4 124	3 600–15 600	6 000***	3 693	2 500–13 200	73

a – przed procesem / before the process, b – podczas procesu / during the process, c – po procesie / after the process.

AM – średnia arytmetyczna / arithmetic mean, SD – odchylenie standardowe / standard deviation, min. – wartość minimalna / minimal value, maks. – wartość maksymalna / max – maximal value.

* Istotność statystyczna różnic między wartościami średnimi a–b oraz a–c, $p < 0,05$ / Statistical significance of differences between mean values a–b and a–c, $p < 0.05$.

** Istotność statystyczna różnic między wartościami b–c, $p < 0,05$ / Statistical significance of differences between mean values b–c, $p < 0.05$.

wykonywania pomiarów. Analizując łącznie 3 dni pomiarowe, stwierdzono, że średnie stężenie liczbowe cząstek 10–1000 nm przed rozpoczęciem pracy wynosiło 4600 cząstek/cm³, w czasie przesywania i pakowania sadzy – 14 400 cząstek/cm³, a po zakończeniu badanego procesu – 7800 cząstek/cm³. Średnie stężenie liczbowe cząstek o wymiarach 10–100 nm przed rozpoczęciem pracy wynosiło 3300 cząstek/cm³, w czasie przesywania i pakowania sadzy – 10 300 cząstek/cm³, natomiast po zakończonym procesie – 6000 cząstek/cm³.

W poszczególnych dniach trwania procesu stężenie liczbowe cząstek 10–100 nm było zróżnicowane i wynosiło 7000–14 100 cząstek/cm³. Średnie stężenie liczbowe zarówno cząstek wielkości 10–1000 nm, jak i 10–100 nm wzrosło 3-krotnie podczas procesu przesywania sadzy w porównaniu z wartością zmierzoną przed jego rozpoczęciem. Średnie stężenie tych cząstek zmalało o połowę po zakończeniu procesu w porównaniu z wartością w trakcie trwania przesywania i pakowania sadzy. Zarówno obserwowany wzrost stężeń, jak i ich spadek były istotny statystycznie ($p < 0,05$).

W wynikach uzyskanych z 3 dni pomiarowych udział procentowy cząstek 10–100 nm w ogólnej liczbie cząstek (10–1000 nm) zliczonych przy udziale kondensacyjnego licznika cząstek wynosił 65–85% w zależności od etapu badanego procesu. Dynamikę zmian stężeń liczbowych cząstek wielkości 10–1000 nm oraz 10–100 nm w czasie całego okresu pomiarowego dla wybranego dnia pomiarowego przedstawiono na rycinie 1.

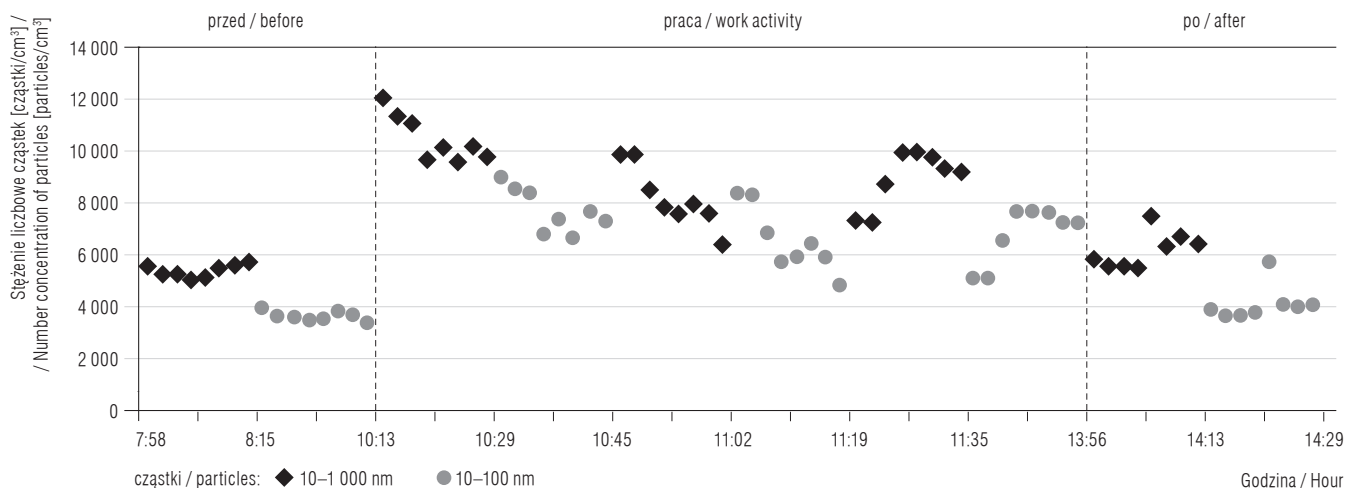
W tabeli 2. przedstawiono wyniki oznaczenia stężenia powierzchniowego cząstek potencjalnie deponowanych w rejonie pęcherzykowym (A) i tchawiczo-oskrzelowym (TB) człowieka. Średnie stężenie powierzchniowe

cząstek o wymiarach 10–1000 nm, potencjalnie osadzających się w rejonie A wynosiło 32,9 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ przed rozpoczęciem, 130,5 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ w trakcie przesywania i pakowania sadzy oraz 83,3 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ po zakończeniu pracy. W przypadku frakcji TB wartości te wynosiły: 9,5 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ przed rozpoczęciem pracy, 42,4 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ w trakcie pracy oraz 17,5 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ po jej zakończeniu.

Różnice w kolejnych dniach pomiarowych w trakcie przesywania i pakowania sadzy wynosiły: dla frakcji A – 109–223 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, a dla frakcji TB – 34,6–78,8 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Stężenie powierzchniowe cząstek frakcji pęcherzykowej (A) każdorazowo było istotnie wyższe od stężenia powierzchniowego frakcji tchawiczo-oskrzelowej (TB).

Z uzyskanych danych wynika, że stężenie powierzchniowe cząstek potencjalnie deponowanych w rejonie pęcherzykowym (A) i tchawiczo-oskrzelowym (TB) istotnie wzrosło (4-krotnie) w trakcie przesywania sadzy w porównaniu z wynikami uzyskanymi przed rozpoczęciem pracy. Stężenia te po jej zakończeniu istotnie obniżyły się 1,5-krotnie dla A i 2,4-krotnie dla TB. Na rycinie 2. przedstawiono zmianę poziomu stężenia powierzchniowego frakcji A i TB w czasie całego przykładowego okresu pomiarowego.

Tabela 3. prezentuje wyniki dotyczące stężenia masowego cząstek z uwzględnieniem poszczególnych frakcji (particulate matter – PM) – PM₁, PM_{2,5}, frakcji respirabilnej, PM₁₀ i cząstek ogółem (0,1–15 μm). Stężenie masowe wszystkich cząstek ogółem oznaczonych przez DustTrak II DRX wynosiło 0,10 mg/m³ przed rozpoczęciem badanego procesu, 0,74 mg/m³ podczas wykonywania czynności przesywania sadzy i 0,28 mg/m³ po zakończeniu pracy. Średnie stężenie



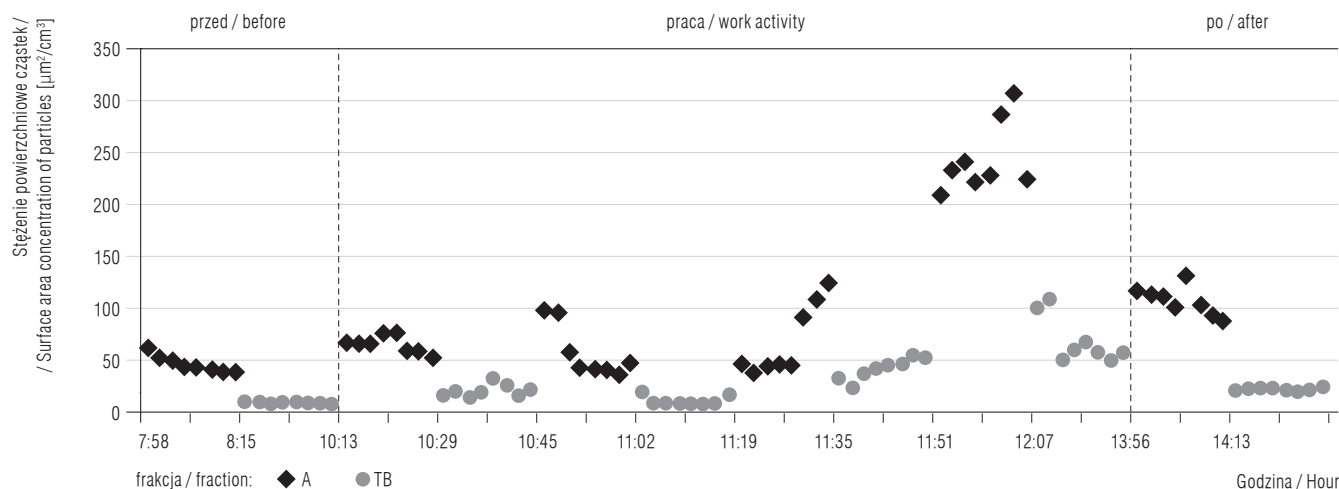
Ryc. 1. Stężenie liczbowe cząstek o wymiarach 10–1000 nm i 10–100 nm

Fig. 1. Number concentration of particles of the dimension range 10–1000 nm and 10–100 nm

Tabela 2. Stężenie powierzchniowe cząstek potencjalnie odkładających się w rejonie pęcherzykowym (A) i tchawiczo-oskrzelowym (TB) człowieka przed przesypaniem i pakowaniem sadzy technicznej oraz podczas tych czynności i po ich zakończeniu
Table 2. Surface area concentration of particles potentially deposited in the alveolar (A) and tracheo-bronchial (TB) regions before, during and after pouring and packing of carbon black

Dzień pomiaru Day of measurement	Faza procesu Process phase	Próby 16-minutowe A 16-minute samples [n]	Stężenie powierzchniowe cząstek Surface area concentration of particles [$\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$]					
			frakcja pęcherzykowa alveolar fraction [A]			frakcja tchawiczo-oskrzelowa tracheo-bronchial fraction [TB]		
			AM	SD	min.-maks. min.-max	AM	SD	min.-maks. min.-max
1	a	2	14,3	0,8	12,5–15,0	3,1	0,1	3,1–3,3
	b	2	223,0	154,7	55,8–516,9	78,8	12,9	66,6–107,9
	c	2	37,6	2,2	34,5–40,9	10,3	1,1	9,1–12,2
2	a	2	46,1	7,5	37,9–62,8	8,2	0,6	7,4–9,2
	b	8	109,0*	86,2	36,4–308,5	34,6*	26,0	6,0–107,6
	c	2	107,7	12,9	89,7–132,4	21,5	1,0	19,9–23,2
3	a	2	37,2*	9,1	28,1–60,6	18,7	21,5	6,2–80,7
	b	6	129,5	26,7	82,1–228,9	43,3*	16,1	21,9–102,4
	c	2	110,8	23,2	71,6–154,2	20,6***	5,1	14,2–31,0
Ogółem / Total	a	6	32,9	15,7	12,5–62,8	9,5	11,4	3,1–52,0
	b	16	130,5*	88,2	36,4–516,9	42,4*	25,8	6,1–107,9
	c	6	83,3***	36,1	34,5–146,6	17,5***	6,4	9,1–31,0

Objaśnienia jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.



Ryc. 2. Stężenie powierzchniowe cząstek – frakcja pęcherzykowa (A) i tchawiczo-oskrzelowa (TB)
Fig. 2. Surface area concentration of particles – alveolar fraction (A) and tracheo-bronchial (TB) fraction

masowe cząstek (PM_{10}) przed rozpoczęciem pracy miało wartość $0,09 \text{ mg/m}^3$, która wzrosła do $0,58 \text{ mg/m}^3$ w trakcie procesu i wynosiła $0,23 \text{ mg/m}^3$ po jego za-

kończeniu. W poszczególnych dniach wykonywania pomiarów otrzymano zróżnicowane wyniki PM_{10} – od $0,49 \text{ mg/m}^3$ do $1,16 \text{ mg/m}^3$.

Tabela 3. Stężenie masowe cząstek z uwzględnieniem poszczególnych frakcji przed przesypaniem i pakowaniem sadzy technicznej oraz podczas tych czynności i po ich zakończeniu

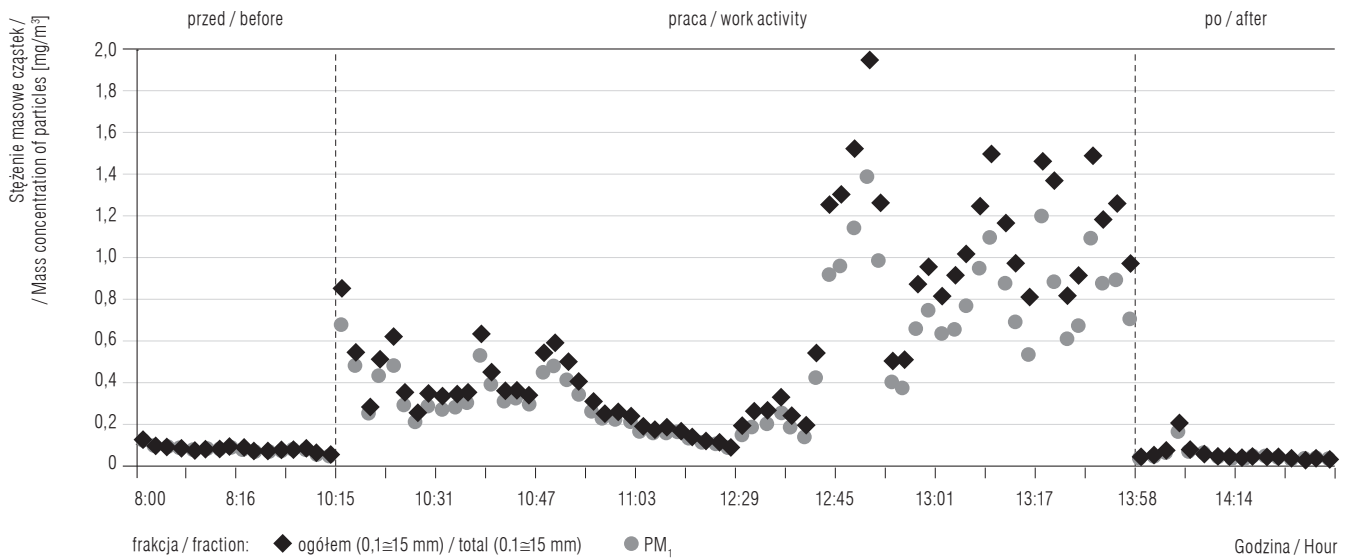
Table 3. The size segregated mass concentration of particles before, during and after pouring and packing of carbon black

Dzień pomiaru Day of measurement	Faza procesu Process phase	Próby 16-minutowe A 16-minute samples	Stężenie masowe cząstek z uwzględnieniem frakcji wymiarowych Size segregated mass concentration of particles [mg/m ³]														
			PM ₁			PM _{2,5}			frakcja respirabilna respirable fraction			PM ₁₀			ogółem total [0,1±15 µm]		
			AM	SD	min.-maks. min.-max	AM	SD	min.-maks. min.-max	AM	SD	min.-maks. min.-max	AM	SD	min.-maks. min.-max	AM	SD	min.-maks. min.-max
1	a	2	0,08	0,01	0,06–0,10	0,08	0,01	0,06–0,10	0,08	0,02	0,06–0,11	0,09	0,02	0,07–0,12	0,09	0,02	0,07–0,12
	b	2	1,16*	0,52	0,58–2,66	1,23*	0,55	0,62–2,84	1,29*	0,60	0,64–3,02	1,40*	0,67	0,67–3,32	1,40*	0,67	0,67–3,32
	c	2	0,33***	0,10	0,20–0,52	0,36***	0,11	0,20–0,55	0,37***	0,11	0,21–0,57	0,40***	0,12	0,23–0,60	0,40***	0,12	0,23–0,61
2	a	2	0,07	0,02	0,04–0,11	0,07	0,02	0,04–0,12	0,07	0,02	0,04–0,12	0,08	0,02	0,05–0,13	0,08	0,02	0,05–0,13
	b	8	0,49*	0,33	0,08–1,38	0,53*	0,36	0,08–1,48	0,57*	0,40	0,08–1,60	0,64*	0,46	0,09–1,94	0,64*	0,46	0,09–1,94
	c	2	0,05***	0,03	0,02–0,16	0,05***	0,03	0,03–0,17	0,05***	0,03	0,03–0,18	0,06***	0,03	0,03–0,19	0,10***	0,03	0,03–0,19
3	a	2	0,13	0,04	0,07–0,23	0,13	0,04	0,07–0,23	0,13	0,04	0,07–0,24	0,13	0,05	0,08–0,25	0,13	0,05	0,08–0,25
	b	6	0,52*	0,20	0,09–1,04	0,56*	0,22	0,10–1,13	0,59*	0,23	0,10–1,18	0,65*	0,26	0,12–1,26	0,65*	0,26	0,12–1,26
	c	2	0,31***	0,18	0,10–0,70	0,33***	0,19	0,10–0,73	0,35***	0,20	0,11–0,77	0,38***	0,22	0,12–0,85	0,38***	0,22	0,12–0,85
Ogółem / / Total	a	6	0,09	0,04	0,04–0,23	0,09	0,04	0,04–0,23	0,10	0,04	0,04–0,24	0,10	0,04	0,05–0,25	0,10	0,04	0,05–0,25
	b	16	0,58*	0,39	0,08–2,66	0,63*	0,42	0,08–2,84	0,67*	0,44	0,08–3,02	0,74*	0,50	0,09–3,32	0,74*	0,50	0,09–3,32
	c	6	0,23***	0,17	0,02–0,68	0,25***	0,19	0,03–0,73	0,26***	0,20	0,03–0,77	0,28***	0,22	0,03–0,85	0,28***	0,22	0,03–0,85

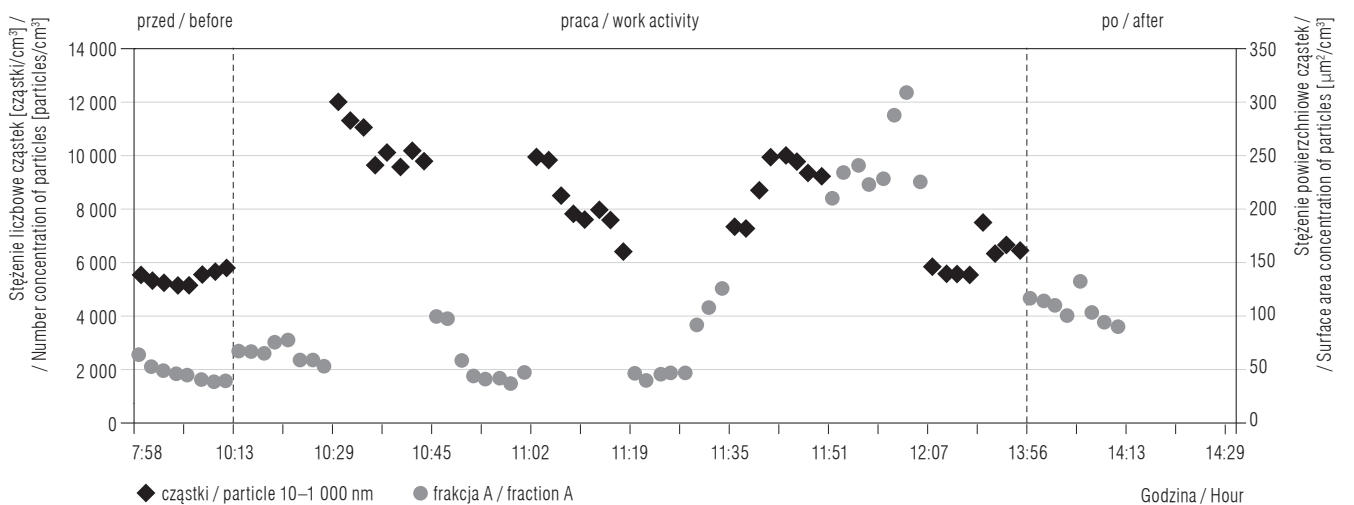
Objaśnienia jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.

Stężenie masowe cząstek (PM_{10}) podczas przesypywania i pakowania sadzy wzrosło aż 6-krotnie w stosunku do wartości przed jego rozpoczęciem, a po zakończeniu pracy zaobserwowano jego 2,5-krotny spadek. Prawie identyczne tendencje dotyczące stężenia masowego stwierdzono w przypadku pozostałych analizowanych frakcji i ogółu cząstek zliczonych przez aparat DustTrak II DRX. Wszystkie różnice były istotne statystycznie ($p < 0,05$). Stężenie masowe cząstek ogółem i PM_{10} odnotowane podczas wybranego okresu pomiarowego z uwzględnieniem czynności przesypywania i pakowania sadzy ilustruje rycina 3.

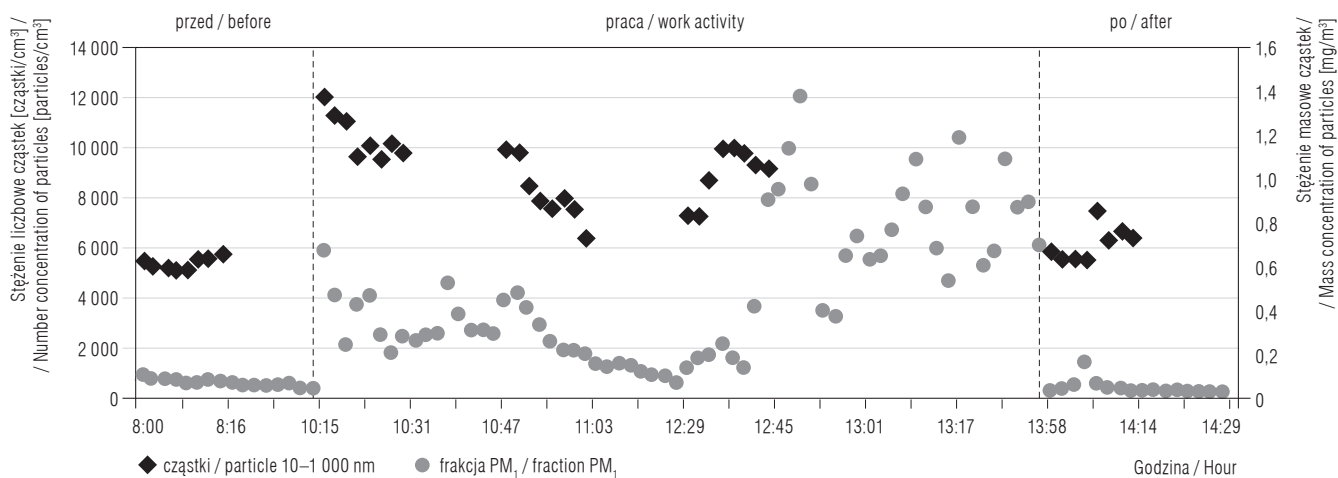
Z porównania badanych parametrów wynika, że wzrostowi stężenia liczbowego towarzyszył wzrost stężenia powierzchniowego. Porównanie stężenia cząstek – liczbowego wynoszącego 10–1000 nm i powierzchniowego (frakcja A) – w poszczególnych fazach pomiaru prezentuje rycina 4. Wykazano także, że wraz ze wzrostem stężenia liczbowego wzrastało stężenie masowe (PM_{10}). Zestawienie stężenia liczbowego cząstek (10–1000 nm) z ich stężeniem masowym (PM_{10}) ilustruje rycina 5. Z kolei wraz ze wzrostem stężenia powierzchniowego występował wzrost stężenia masowego cząstek PM_{10} . Na rycinie 6. przedstawiono stężenie powierzchniowe cząstek frakcji A z ich stężeniem masowym (PM_{10}).



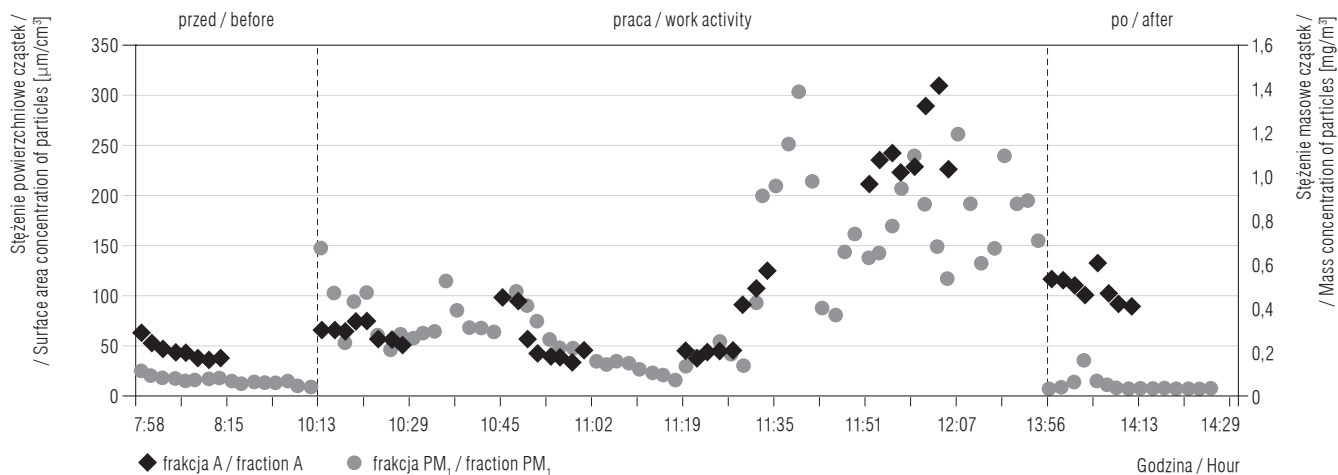
Ryc. 3. Stężenie masowe cząstek ogółem ($0,1 \leq 15 \mu m$) i frakcji PM_{10} (cząstki pyłu zawieszonoego $< 1 \mu m$)
 Fig. 3. Mass concentration of particles total ($0.1 \leq 15 \mu m$) and fraction PM_{10} (particulate matter $< 1 \mu m$)



Ryc. 4. Stężenie liczbowe (10–1000 nm) i powierzchniowe (frakcja A) cząstek w poszczególnych fazach pomiarowych
 Fig. 4. Number (10–1000 nm) and surface area (fraction A) concentrations of particles in individual measurement phases



Ryc. 5. Stężenie liczbowe cząstek (10–1000 nm) i masowe (PM₁) w poszczególnych fazach pomiarowych
 Fig. 5. Number (10–1000 nm) and mass (PM₁) concentrations of particles in individual measurement phases



Ryc. 6. Stężenie powierzchniowe (frakcja A) i masowe (PM₁) cząstek w poszczególnych fazach pomiarowych
 Fig. 6. Surface area concentration (fraction A) and mass concentration (PM₁) of particles in individual measurement phases

OMÓWIENIE

Wyniki wielu badań wskazują, że podczas produkcji i stosowania sadzy technicznej występuje narażenie na cząstki o wymiarach nanometrowych. Do emisji dużych ilości tak drobnych cząstek dochodzi przede wszystkim podczas przesypywania i pakowania sadzy technicznej. Cząstki ultradrobne obecne w środowisku pracy mogą pochodzić także ze źródeł towarzyszących danemu procesowi, np. podczas emisji spalin pracujących silników diesla. Cząstki te – ze względu na niewielkie rozmiary i łatwość, z jaką pokonują barierę komórkową – mogą przyczynić się do rozwoju procesów patologicznych o różnym charakterze. W ostatniej dekadzie prowadzone są badania mające na celu ocenę zagrożeń zdrowotnych, które wynikają z emisji cząstek

o wymiarach nanometrowych do środowiska zarówno w trakcie procesów produkcji, jak i stosowania nanomateriałów [22,23].

Wszystkie analizowane parametry wykazywały podobną dynamikę zmian w czasie przesypywania i pakowania sadzy technicznej. Stężenia liczbowe, powierzchniowe i masowe cząstek były istotnie wyższe podczas przesypywania i pakowania sadzy przy czym największe różnice w porównaniu ze stężeniami przed rozpoczęciem pracy dotyczyły stężenia powierzchniowego.

Wang i wsp. [24] w badaniach przeprowadzonych podczas pakowania, magazynowania i granulacji sadzy technicznej wykonali analizę stężenia liczbowego i powierzchniowego cząstek z użyciem następujących urządzeń – MEAD (modified electrical aerosol detector) i NSAM (nanoparticle surface area monitor). Autorzy

cytowanego badania uzyskali następujące wyniki pomiarów stężenia liczbowego cząstek w poszczególnych strefach: pakowania – 25 700 cząstek/cm³, magazynowania – 42 100 cząstek/cm³ i granulacji – 13 700 cząstek/cm³. Stężenie powierzchniowe cząstek odnotowane w tym badaniu wynosiły podczas pakowania: A – 625 μm²/cm³, TB – 93,8 μm²/cm³; podczas magazynowania: A = 1003 μm²/cm³; TB = 155 μm²/cm³, a podczas procesu granulacji: A = 374 μm²/cm³ i TB = 57,3 μm²/cm³ [24].

Wyniki uzyskane przez ww. autorów dotyczące procesu pakowania były podobne do uzyskanych w niniejszym badaniu, w którym średnie stężenie liczbowe cząstek podczas przesypywania i pakowania sadzy technicznej wynosiło 14 400 cząstek/cm³, a stężenie powierzchniowe cząstek sadzy: dla frakcji A – 130,5 μm²/cm³ i frakcji TB – 42,4 μm²/cm³.

Wyniki badań przeprowadzonych przez Kuhlbuscha w Niemczech [25], z wykorzystaniem Condensation Particle Counter (CPC) 3025, w 3 różnych zakładach – podczas produkcji, granulowania i magazynowania sadzy technicznej – wykazały, że stężenie liczbowe cząstek ultradrobnych wynosi 8000–44 000 cząstek/cm³. Analiza wykonana przez autorów niniejszej publikacji wykazała podobne stężenia – średnie stężenie liczbowe mieściło się w przedziale od 5300 cząstek/cm³ do blisko 21 700 cząstek/cm³. Najwyższe stężenie masowe cząstek PM₁₀ uzyskane przez Kuhlbuscha przy użyciu Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) 1400 ab w jednym z badanych zakładów w czasie 2–3 godz. wynosiło 4000 mg/m³ [25].

W innej publikacji tego samego autora przedstawiono stężenie masowe cząstek (TEOM), które wynosiło 18–280 μg/m³ dla PM₁, 14–113 μg/m³ dla PM_{2,5} i 40–340 μg/m³ dla PM₁₀ [26]. Wyniki niniejszego badania wykazały zdecydowanie wyższe stężenie masowe cząstek podczas przesypu i pakowania sadzy technicznej, które wynosiło 80–2660 μg/m³ dla PM₁, 80–2840 μg/m³ dla PM_{2,5} i 90–3320 μg/m³ dla PM₁₀.

WNIOSKI

- Podczas procesu przesypu i pakowania sadzy technicznej istotnie zwiększa się stężenie liczbowe cząstek ultradrobnych o wymiarach 10–1000 nm, a także stężenie powierzchniowe i masowe cząstek.
- Wykazano średni udział cząstek o wymiarach 10–100 nm na poziomie powyżej 70% wszystkich cząstek zliczonych przez kondensacyjny licznik cząstek o wymiarach 10–1000 nm.
- Stężenia powierzchniowe obu frakcji – pęcherzykowej i tchawiczo-oskrzelowej – istotnie wzrastały podczas przesypywania i pakowania sadzy.
- Stężenie powierzchniowe cząstek odnoszonych do frakcji pęcherzykowej (A) było istotnie wyższe niż cząstek zdeponowanych w rejonie tchawicy i oskrzeli, co ma istotne znaczenie dla procesów patologicznych w drogach oddechowych.
- Stężenie masowe poszczególnych frakcji wymiarowych wzrastało w podobnym stopniu podczas analizowanego procesu.
- Stężenie masowe cząstek (PM₁) stanowiło blisko 80% wszystkich cząstek o wymiarach 0,1–15 μm.
- Wykazano także, że wzrostowi stężenia liczbowego towarzyszył wzrost stężenia powierzchniowego, a wraz ze wzrostem stężenia powierzchniowego występował wzrost stężenia masowego cząstek (PM₁).

PIŚMIENNICTWO

1. Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (text with EEA relevance) (2011/696/EU). DzU UE L 275/38 z dnia 20 października 2011 r.
2. International Carbon Black Association (ICBA) [Internet]. Carbon black uses [cytowany 7 stycznia 2014]. Adres: <http://carbon-black.org/index.php/carbon-black-uses>
3. Stewart J.C., Chalupa D.C., Devlin R.B., Frasier L.M., Huang L.S., Little E.L.: Vascular effects of ultrafine particles in persons with type 2 diabetes. *Environ. Health Perspect.* 2010;118(12):1692–1698, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1002237>
4. Mills N.L., Miller M.R., Lucking A.J., Beveridge J., Flint L., Boere A.J.F.: Combustion-derived nanoparticulate induces the adverse vascular effects of diesel exhaust inhalation. *Eur. Heart J.* 2011;32(21):2660–2671, <http://dx.doi.org/10.1093/eurheartj/ehr195>
5. Routledge H.C., Manney S., Harrison R.M., Ayres J.G., Townend J.N.: Effect of inhaled sulphur dioxide and carbon particles on heart rate variability and markers of inflammation and coagulation in human subjects. *Heart* 2006;92(2):220–227, <http://dx.doi.org/10.1136/hrt.2004.051672>
6. Janssen N.A.H., Gerlofs-Nijlan, M.E., Lanki T., Salonen R.O., Cassee F., Hoek G. i wsp.: Health effects of black carbon. World Health Organization, Kopenhaga 2012, ss. 1–96
7. International Agency for Research on Cancer (IARC). Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans carbon black, titanium dioxide, and talc. Vol. 93. The Agency, Lyon 2010

8. Smith K.R., Jerrett M., Anderson H.R., Burnett R.T., Atkinson R.W., Cohen A. i wsp.: Public health benefits of strategies to reduce greenhouse-gas emissions: Health implications of short-lived greenhouse pollutants. *Lancet* 2009;74:2091–2103, [http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736\(09\)61716-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0140-6736(09)61716-5)
9. Beelen R., Hoek G., Brandt P., Goldbohm R.A., Fischer P., Schouten L.J. i wsp.: Long-term effects of traffic-related air pollution on mortality in a Dutch cohort (NLCS-AIR study). *Environ. Health Perspect.* 2008;116:196–202, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.10767>
10. Saputra D., Yoon J.H., Park H., Heo Y., Yang H., Lee E.J. i wsp.: Inhalation of carbon black nanoparticles aggravates pulmonary inflammation in mice. *Toxicol. Res.* 2014;30(2):83–90, <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.10767>
11. Schreiber N., Ströbele M., Kopf J., Hochscheid R., Kotte E., Weber P. i wsp.: Lung alterations following single or multiple low-dose carbon black nanoparticle aspirations in mice. *J. Toxicol. Environ. Health* 2013;76(24):1317–1332, <http://dx.doi.org/10.1080/15287394.2013.853634>
12. Hailemariam Y., Amiri H.M., Nugent K.: Acute respiratory symptoms following massive carbon black exposure. *Occup. Med.* 2012;62:578–580, <http://dx.doi.org/10.1093/occmed/kqs149>
13. Harber P., Muranko H., Solis S., Torossian A., Merz B.: Effect of carbon black exposure on respiratory function and symptoms. *J. Occup. Environ. Med.* 2003;45(2):144–155, <http://dx.doi.org/10.1097/01.jom.0000052955.59271.66>
14. Gardiner K., Calvert I.A., van Tongeren M.J., Harrington J.M.: Occupational exposure to carbon black in its manufacture: Data from 1987 to 1992. *Ann. Occup. Hyg.* 1996;40(1):65–77, <http://dx.doi.org/10.1093/annhyg/40.1.65>
15. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU z 2014 r., poz. 817*
16. Brouwer D., Duuren-Stuurman B., Berges M., Jankowska E., Bard D., Mark D.: From workplaces air measurement results toward estimates of exposure? Development of strategy to assess exposure to manufactured nano-objects. *J. Nanopart. Res.* 2009;11(8):1867–1881, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-009-9772-1>
17. Abbott L.C., Maynard A.D.: Exposure assessment approaches for engineered nanomaterials. *Risk. Anal.* 2010;30(11):1634–1644, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1539-6924.2010.01446.x>
18. Schneider T., Brouwer D., Koponen I., Jensen K., Fransman W., van Duuren-Stuurman B.: Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 2011;21(15):450–463, <http://dx.doi.org/10.1038/jes.2011.4>
19. Brouwer D., Berges M., Virji M.A., Fransman W., Bello D., Hodson L.: Harmonization of measurement strategies for exposure to manufactured nano-objects; report of a workshop. *Ann. Occup. Hyg.* 2012;56(1):1–9, <http://dx.doi.org/10.1093/annhyg/mer099>
20. Methner M., Hodson L., Dames A., Geraci C.: Nanoparticle emission assessment technique (NEAT) for the identification and measurement of potential inhalation exposure to engineered nanomaterials – Part B: Results from 12 Field Studies. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2010;7(3):163–176, <http://dx.doi.org/10.1080/15459620903508066>
21. Oberdörster G., Gelein R.W.K., Cox C.: Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhal. Toxicol.* 2004;16:437–445, <http://dx.doi.org/10.1080/08958370490439597>
22. Kuhlbusch A.J., Asbach C., Fissan H., Göhler D., Stintz M.: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. *Part. Fibre Toxicol.* 2011;8(22):1–18, <http://dx.doi.org/10.1186/1743-8977-8-22>
23. Neghab M., Mohraz M.H., Hassanzadeh J.: Symptoms of respiratory disease and lung functional impairment associated with occupational inhalation exposure to carbon black dust. *J. Occup. Health* 2011;53:432–438, <http://dx.doi.org/10.1539/joh.11-0083-OA>
24. Wang Y.F., Tsai P.J., Chen C.W., Chen D.R., Hsu D.J.: Using a modified electrical aerosol detector to predict nanoparticles exposure to different regions of the respiratory tract for workers in a carbon black manufacturing industry. *Environ. Sci. Technol.* 2010;44:6767–6774, <http://dx.doi.org/10.1021/es1010175>
25. Kuhlbusch T.A.J., Fissan H.: Particle characteristics in the reactor and pelletizing areas of carbon black production. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2006;3(10):558–567, <http://dx.doi.org/10.1080/15459620600912280>
26. Kuhlbusch T.A.J., Neumann S., Fissan H.: Number size distribution, mass concentration, and particles composition of PM1, PM2.5, and PM10 in bag filling areas of carbon black production. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2004;1(10):660–671, <http://dx.doi.org/10.1080/15459620490502242>