

EMISJA CZĄSTEK O ROZMIARACH NANOMETROWYCH PODCZAS WYBRANYCH PROCESÓW OBRÓBKII MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

EMISSION OF NANOMETER SIZE PARTICLES
DURING SELECTED PROCESSES WITH CONSTRUCTION MATERIALS USING

Stella Bujak-Pietrek, Urszula Mikołajczyk

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland
Zakład Zagrożeń Fizycznych / Department of Physical Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: Procesy użytkowania i obróbki materiałów budowlanych zawierających nanomateriały mogą być związane z emisją do środowiska pracy dużej liczby cząstek o wymiarach nanometrowych, które są potencjalnym źródłem narażenia zawodowego na te struktury. Celem pracy była ocena emisji nanocząstek i cząstek ultradrobnych podczas wybranych procesów obróbki materiałów budowlanych. **Materiał i metody:** Badania przeprowadzono na stanowiskach ścierania i przesypania materiałów budowlanych, stosując 2 produkty – nanozaprawę oraz nanobeton. Pomiaru wykonano z zastosowaniem następującej aparatury: mierników DiSCmini, licznika GRIMM 1.109 i monitora DustTrak. Analizowano stężenia liczbowe, powierzchniowe i masowe cząstek oraz ich rozkłady wymiarowe. **Wyniki:** Pomiaru przeprowadzone za pomocą DiSCmini wykazały, że średnie stężenie liczbowe cząstek podczas analizowanych procesów mieściło się w zakresie $1,4 \times 10^4$ – $1,0 \times 10^5$ cząstek/cm³ i było najwyższe podczas ścierania nanozaprawy. Średnie średnice cząstek emitowanych podczas procesów były mniejsze (28,9–47,1 nm w zależności od procesu) niż średnice cząstek tła. Jednocześnie obserwowano wzrost średniej wartości stężenia powierzchniowego cząstek proporcjonalny do liczby cząstek, którego największą wartość – $255,9 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ – stwierdzono podczas ścierania nanozaprawy. Z analizy rozkładów wymiarowych (GRIMM 1.109) wynika, że zakres wymiarów cząstek uwalnianych w omawianych procesach był szeroki, jednak w przypadku ich największej liczby wynosił 60–145 nm. Analiza udziału masowego (DustTrak) poszczególnych frakcji wymiarowych aerozolu wykazała, że udział cząstek < 1 μm wynosił przynajmniej 50% ogółu analizowanych cząstek. **Wnioski:** Podczas badanych procesów obserwowano duży wzrost wszystkich analizowanych parametrów opisujących emisję cząstek ultradrobnych. Pozwala to wnioskować, że cząstki emitowane podczas obróbki materiałów budowlanych zawierających nanostruktury mogą stanowić potencjalny czynnik ryzyka zdrowotnego u osób narażonych na te materiały. Med. Pr. 2019;70(1):67–88

Słowa kluczowe: materiały budowlane, cząstki ultradrobne, stężenie liczbowe cząstek, stężenie powierzchniowe cząstek, rozkład wymiarowy cząstek, narażenie na nanocząstki

ABSTRACT

Background: The aim of the presented work was the assessment of occupational exposure to nanoparticles and ultrafine particles during selected processes of using construction materials. **Material and Methods:** The tests were carried out at the following workplaces: abrasion and pouring of 2 products – nanomortar and nanocrete. Measurements were carried out using the following devices: DiSCmini measurer, GRIMM 1.109 optical counter and DustTrak monitor. The number, surface area, mass concentration and size distribution were analyzed. **Results:** DiSCmini measurements showed that the mean number concentration of particles during the analyzed processes ranged of 1.4×10^4 – 1.0×10^5 particles/cm³, and the highest one was during nanomortar abrasion. The mean particles diameters during the processes ranged 28.9–47.1 nm depending on the process. An increase in the average value of the particles surface area concentration was observed, the largest value was found during nanomortar abrasion – $255.9 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. The size distributions analysis (GRIMM 1.109) showed that the dimensions of particles released in the processes had a wide range, however the majority of particles were in the range of 60–145 nm. The analysis of the mass concentration (DustTrak) showed that the fraction of particles < 1 μm was minimum 50% of the total analyzed particles during the process. **Conclusions:** During the processes under study, a large increase in all analyzed parameters describing the emission of ultrafine particles was observed. This allows to conclude that the smallest particles emitted during the using of nanostructures containing construction materials may be a potential health risk factor for people exposed to these materials. Med Pr. 2019;70(1):67–88

Key words: construction materials, ultrafine particles, particle number concentration, particle surface area concentration, nanoparticles exposure

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Stella Bujak-Pietrek, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi, Zakład Zagrożeń Fizycznych, ul. św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: stella.bujak@imp.lodz.pl
Nadesłano: 26 kwietnia 2018, zatwierdzono: 2 października 2018

WSTĘP

Przemysł budowlany, zwłaszcza w zakresie chemii i materiałów budowlanych, znajduje coraz więcej zastosowań dla nanotechnologii. Modyfikacja materiałów budowlanych przez dodanie nanomateriałów ma na celu polepszenie właściwości mechanicznych – tj. sprężystości, wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, zwiększenie odporności na korozję, poprawę plastyczności, zmniejszenie porowatości, nadanie produktom cech samoczyszczących, termoodpornych i antybakteryjnych, zwiększenie odporności na zarysowania oraz ochronę materiałów przed promieniami UV. Już niewielkie domieszki nanomateriałów znacznie poprawiają właściwości najważniejszych materiałów budowlanych i wykończeniowych, głównie betonu, cementu, zapraw murarskich, tynków zewnętrznych i wewnętrznych, fug, silikonów i innych. Dodatki w postaci nanocząstek są powszechnie stosowane przy produkcji szkła termochromatycznego, samoczyszczących i antybakteryjnych powłok oraz farb, a także nanopowłok do powierzchni drewnianych. Z rozwiązań nanotechnologicznych korzysta się również w systemach klimatyzacji i filtracji powietrza. Nanomateriały w postaci aerozeli i nanopianek polimerowych są wykorzystywane przy produkcji materiałów izolacyjnych nowej generacji, o doskonałych parametrach technicznych oraz użytkowych [1–6].

Do nanomateriałów najczęściej stosowanych w przemyśle budowlanym należą nanocząstki srebra i miedzi, które wykazują właściwości biobójcze (antybakteryjne, grzybobójcze). DITLENEK tytanu dodawany do tynków, farb oraz innych powłok powierzchniowych nadaje im właściwości hydrofobowe i powoduje „odpychanie” zanieczyszczeń, co ułatwia ich usuwanie i utrzymanie czystości. Nanorurki węglowe i nanowłókna służą do wzmacniania konstrukcji materiałów, natomiast nanocząstki niektórych wypełniaczy (krzemionki) podnoszą odporność mechaniczną powłok.

Nanocząstki – jako struktury o unikatowych właściwościach, które decydują o ich szerokim wykorzystaniu – mogą jednocześnie powodować szkodliwe skutki w organizmie człowieka, stanowiąc nowe i coraz częstsze zagrożenie zarówno zawodowe, jak i środowiskowe. Istnieje prawdopodobieństwo, że również

w procesach budowlanych podczas prac z materiałami zawierającymi dodatki w postaci nanostruktur dochodzi do ich uwalniania do powietrza na stanowiskach pracy. Podczas większości prac budowlanych, takich jak mieszanie, przesypywanie, wiercenie, cięcie czy burzenie, powstają duże ilości pyłu zawierającego cząstki o bardzo zróżnicowanej wielkości, w tym również frakcję najdrobniejszą – cząstki ultradrobne lub nanocząstki [7–9].

Dominującymi w budownictwie procesami obróbki materiałów mogących stanowić źródło pyłu, w którego składzie znajdują się cząstki o wymiarach nanometrowych, są wszystkie procesy, w których dochodzi do ścierania powierzchni zawierających nanocząstki. Bardzo pyłotwórcze są również procesy technologiczne związane z przesypywaniem, ważeniem i pakowaniem materiałów sypkich. Procesowi przesypywania materiałów budowlanych występujących w postaci proszków (np. zaprawy murarskiej, cementu, betonu itp.) i zawierających nanocząstki podczas ważenia, pakowania, jak i przygotowania gotowego produktu, może towarzyszyć uwalnianie do środowiska pracy dużej liczby nanocząstek, które stanowią źródła narażenia dla człowieka.

Trudno jest uzyskać dokładne informacje na temat dostępnych w handlu produktów zawierających nanomateriały, podobnie jak właściwie niemożliwe jest dokładne określenie, które nanomateriały użyto i w jakich ilościach zostały dodane do gotowego produktu. Obowiązujące przepisy nie wymagają podawania w informacjach handlowych ani w kartach charakterystyki szczegółowych danych dotyczących rodzaju i ilości nanomateriału w produkcie, a oświadczenie o zawartości dodatków w formie nanostruktur jest dobrowolne. Dlatego praktycznie niemożliwe jest precyzyjne zidentyfikowanie nanomateriału zastosowanego w danym produkcie i jego formy oraz ilości. Znacznie utrudnia to ocenę narażenia zawodowego i szacowanie ryzyka zdrowotnego osób pracujących z materiałami budowlanymi zawierającymi nanocząstki.

Wyniki badań toksykologicznych i epidemiologicznych wskazują, że nanocząstki uwalniane do środowiska w różnych procesach technologicznych mogą być niebezpieczne dla zdrowia człowieka, wywołując różne efekty biologiczne. Toksyczność tych struktur zależy od wielu czynników, przede wszystkim od właściwości fi-

zycznych i chemicznych, stężenia w powietrzu stanowią ska pracy oraz czasu narażenia. Istotnym czynnikiem może być także droga narażenia, czyli sposób, w jaki nanocząstki mogą dostać się do organizmu. W przypadku cząstek obecnych w powietrzu główną drogą jest układ oddechowy.

Wiele doniesień wskazuje, że najpoważniejszymi skutkami zdrowotnymi wynikającymi z narażenia zawodowego czy środowiskowego na cząstki o wielkościach nanometrowych są procesy patologiczne w układach oddechowym i krążenia. Ekspozycja na bardzo drobne cząstki może prowadzić do takich szkodliwych skutków zdrowotnych, jak podrażnienia oczu i dróg oddechowych, zaburzenia czynności śródbłonna naczyń, wrażliwość na infekcje dróg oddechowych, przewlekłe choroby płuc, a nawet nowotwory [10–14].

W Polsce – tak jak w innych krajach – nie ma szczegółowych badań i przepisów określających wymogi bezpieczeństwa podczas produkcji nanomateriałów, ich badania oraz użytkowania. Mimo że działania związane z określeniem ryzyka wynikającego z narażenia na cząstki ultradrobne są podejmowane codziennie na całym świecie, dostępnych jest niewiele informacji na temat poziomów narażenia pracowników na te struktury. Dlatego istotne wydaje się podjęcie próby określenia stopnia uwalniania nanocząstek i potencjalnej ekspozycji pracowników oraz prowadzenie badań ukierunkowanych na problem nanocząstek i nanotechnologii w środowisku pracy.

Celem przeprowadzonego badania była ocena stopnia uwalniania do powietrza stanowisk pracy podczas prac wykonywanych z użyciem materiałów budowlanych zawierających nanocząstki cząstek ultradrobnych i nanocząstek. Badanie potencjalnego narażenia prowadzono, oznaczając stężenie liczbowe cząstek, ich stężenie powierzchniowe i masowe, a także rozkłady wymiarowe cząstek emitowanych na autentycznych stanowiskach pracy. Badaniem objęto 2 procesy – ścieranie laboratoryjne próbek materiałów (nanobeton i nanozaprawa) oraz przesypywanie i pakowanie tych materiałów w postaci sypkiej.

MATERIAŁ I METODY

Pomiary prowadzono na 2 rodzajach stanowisk pracy:

- stanowisko laboratoryjnego badania odporności na ścieranie materiałów z nanocząstkami – oznaczenie odporności na ścieranie za pomocą urządzenia do badania ścieralności Böhme (prod. Ratiotec) polegało na umieszczeniu próbki na torze badań, na

który nasypywany jest materiał ścierny. Po uruchomieniu tarczy próbki poddaje się obciążeniu ściernemu 294 N w ciągu danej liczby cykli;

- stanowisko przesypywania materiałów z nanocząstkami – procesy ręcznego przesypywania i pakowania materiału odbywały się w hali produkcyjno-magazynowej (pomieszczenie z otwartą bramą wjazdową).

W powyższych pomiarach stosowano nanozaprawę (cement portlandzki, wodorotlenek wapnia i piasek kwarcowy) oraz nanobeton (cement portlandzki i piasek kwarcowy). Oba materiały, zgodnie z deklaracją producentów, wyprodukowano dzięki nowej technologii z zastosowaniem nanomateriałów. Producenci nie określili rodzaju i ilości nanomateriały wchodzących w skład produktów.

Ocena stopnia uwalniania cząstek o rozmiarach nanometrowych na stanowiskach pracy obejmowała oznaczenie stężenia liczbowego cząstek, ich stężenia powierzchniowego i stężenia masowego aerozolu. Strategia pomiarowa dotyczyła pobierania próbek przed rozpoczęciem wykonywania czynności na danym stanowisku pracy (tło), w czasie wykonywania prac (podczas ścierania próbek materiałów i podczas przesypywania materiałów) oraz po ich zakończeniu. Próbkę powietrza pobierano na wysokości ok. 1,5 m od podłoża, w rejonie odpowiadającym strefie oddychania pracowników.

Badania na stanowiskach pracy i określenie stężenia cząstek ultradrobnych i nanocząstek emitowanych podczas analizowanych procesów przeprowadzono z zastosowaniem następującej aparatury:

- indywidualnych mierników DiSCmini (prod. Matter Aerosol, Szwajcaria) do oznaczenia stężenia liczbowego cząstek, wyznaczenia ich średniej średnicy (10–300 nm – średnica modalna) oraz stężenia powierzchniowego cząstek deponowanych w drogach oddechowych – frakcji A (zakres pomiarowy – cząstki o wymiarach 10–700 nm, w zakresie stężeń 10^3 – 10^6 cząstek/cm³),
- licznika optycznego GRIMM model 1.109 z przystawką NanoSizer model 1.321 do wyznaczenia stężenia liczbowego cząstek wraz z ich rozkładami wymiarowymi (w zakresie 10–32 μm z podziałem na 31 kanałów pomiarowych w zakresie stężeń 1 – 2×10^6 cząstek/dm³),
- monitora stężenia aerozolu DustTrak model 8534 (prod. TSI, USA) do oznaczenia stężenia masowego aerozolu (cząstek o wymiarach 0,1–15 μm) z uwzględnieniem frakcji wymiarowych: PM₁, PM_{2,5}, frakcji respirabilnej, PM₁₀ oraz frakcji cząstek ogółem ≤ 15 μm (w zakresie stężeń 0,001–150 mg/m³).

W zakresie badanych zmiennych analizowano parametry centralnej tendencji (średnia arytmetyczna) i rozproszenia (odchylenie standardowe oraz wartości minimalne i maksymalne wyników pomiarów).

WYNIKI

Ścieranie materiałów budowlanych z nanocząstkami

Szczegółowe wyniki dotyczące pomiarów przeprowadzonych na stanowiskach ścierania materiałów budowlanych zawierających nanocząstki przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rycinach 1–5.

Na podstawie wyników pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem mierników DiSCmini stwierdzono, że średnie stężenie liczbowe cząstek o wielkościach mieszczących się w zakresie wymiarowym 10–700 nm w powietrzu na stanowisku przed przystąpieniem do wykonywania czynności (tło bliskie) wynosiło $2,4 \times 10^4$ cząstek/cm³ przed badaniem ścieralności nanobetonu i $1,9 \times 10^4$ cząstek/cm³ przed ścieraniem nanozaprawy. Po rozpoczęciu prac polegających na ścieraniu

materiałów budowlanych średnie wartości stężeń tych cząstek wzrastały do $4,5 \times 10^4$ cząstek/cm³ podczas ścierania nanobetonu i $1,0 \times 10^5$ cząstek/cm³ podczas ścierania nanozaprawy (tabela 1). Większą emisję cząstek obserwowano podczas ścierania nanozaprawy, a stwierdzone podczas tego procesu średnie stężenie było pięciokrotnie większe niż stężenie cząstek tła. Chwilowe stężenia były nawet siedemnastokrotnie większe niż średnie stężenie przed rozpoczęciem ścierania (rycina 1).

Analizując wartości średnich średnic cząstek, stwierdzono, że średni wymiar cząstek obecnych w pomieszczeniu przed rozpoczęciem czynności polegających na ścieraniu materiałów budowlanych wynosił 50–60 nm. Średnie średnice cząstek emitowanych podczas procesów ścierania materiałów były w obu przypadkach mniejsze niż średnice cząstek tła. W przypadku ścierania nanozaprawy średnice emitowanych cząstek były mniejsze średnio o 10 nm, a nanobetonu – o 15 nm (tabela 1). Na rycinie 2 przedstawiono zmiany wartości wzrastało ponad trzynastokrotnie, a jego wartość podczas tego procesu była rzędu $8,8 \times 10^4$ cząstek/cm³. Po zakończeniu wykonywania czynności związanych z prze-

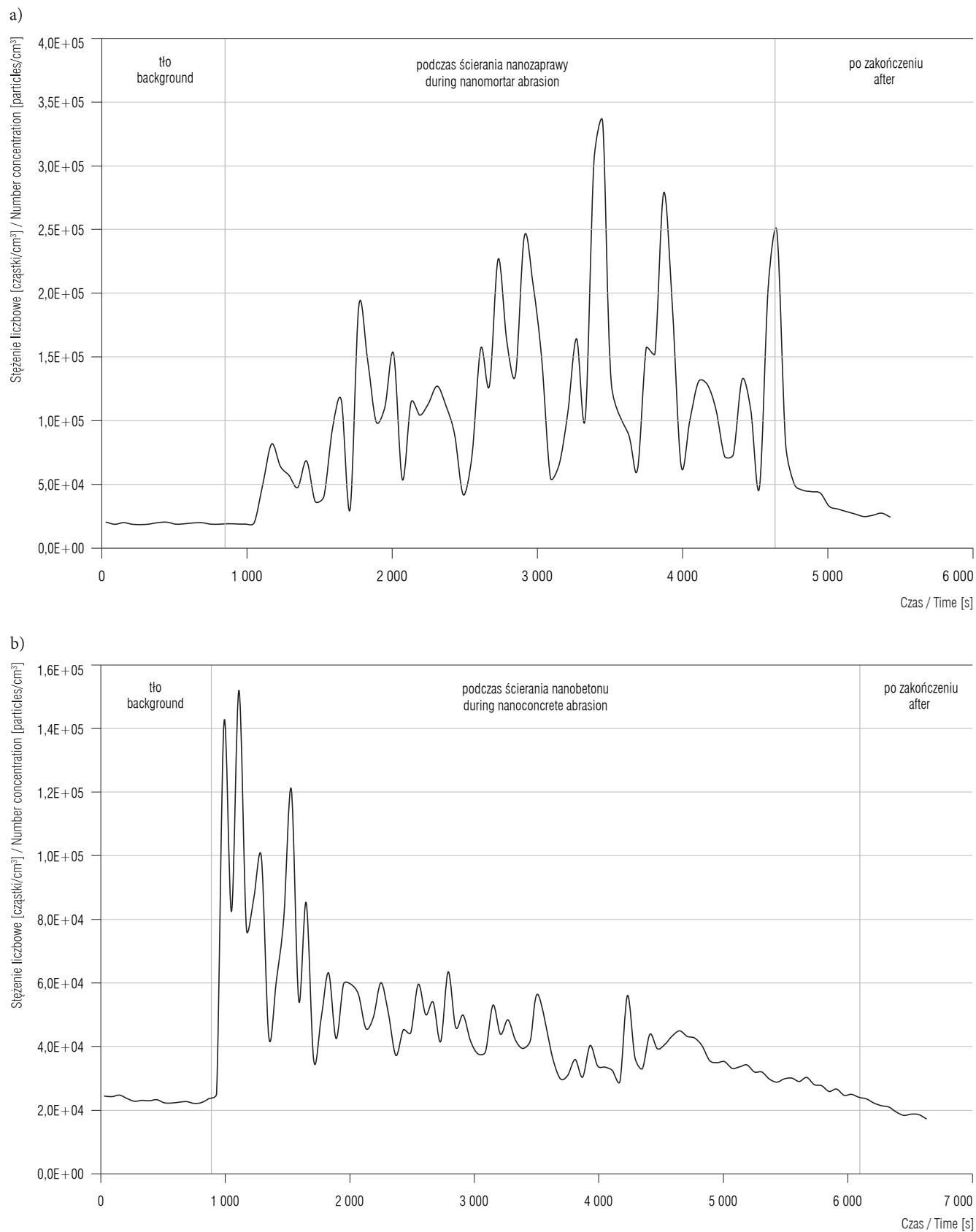
Tabela 1. Wartości parametrów oznaczanych za pomocą mierników DiSCmini podczas ścierania i przesywania nanozaprawy i nanobetonu

Table 1. Values of parameters determined using DiSCmini during abrasion and pouring of nanomortar and nanoconcrete

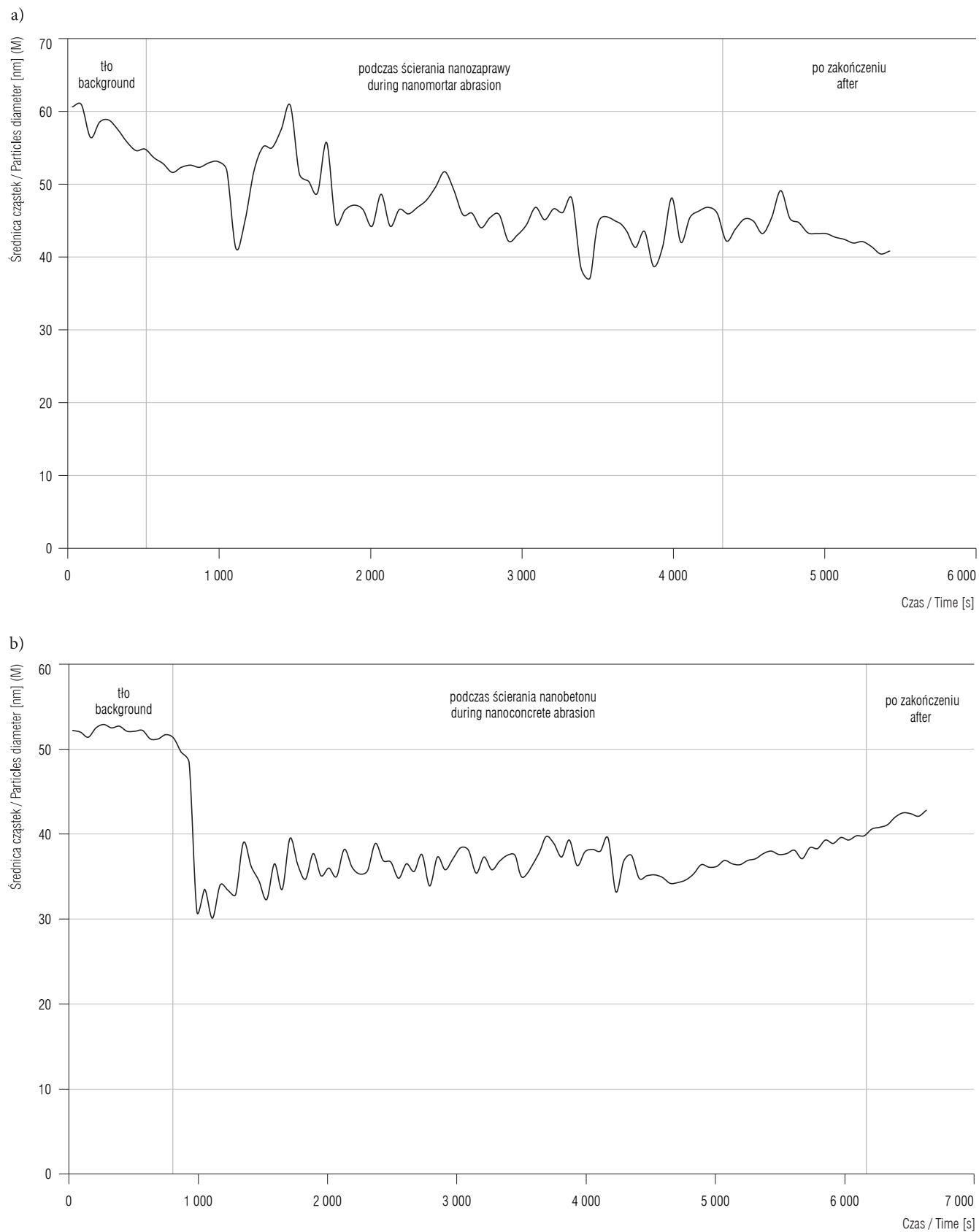
Czynność / Etap pomiaru Activity/Measurement step	Stężenie liczbowe [cząstki/cm ³] Number concentration [particles/cm ³]		Średnica cząstek Particles diameter [nm]		Stężenie powierzchniowe Surface area concentration [μm ² /cm ³]	
	M±SD	min.–maks. min.–max	M±SD	min.–maks. min.–max	M±SD	min.–maks. min.–max
Ścieranie nanobetonu / Nanoconcrete abrasion						
tło / background	23 650±736	22 803–24 733	52,3±0,5	51,4–52,9	67,1±1,6	65,5–69,2
podczas ścierania / during abrasion	45 156±23 348	22 124–151 963	37,7±4,5	30,1–52,2	87,7±36,1	51,3–242,6
po zakończeniu ścierania / after abrasion	20 056±2 071	17 273–23 527	41,6±1,0	39,9–42,8	44,7±3,4	39,7–50,2
Ścieranie nanozaprawy / Nanomortar abrasion						
tło / background	19 360±826	18 359–20 332	57,9±2,2	54,6–60,9	63,3±3,0	61,1–70,1
podczas ścierania / during abrasion	103 880±71 502	18 671–334 094	47,1±4,6	37,1–60,8	255,9±155,0	54,6–661,3
po zakończeniu ścierania / after abrasion	27 566±2 932	24 337–32 753	41,9±0,9	40,4–43,2	62,7±8,0	53,7–77,0
Przesypywanie nanobetonu / Nanoconcrete pouring						
tło / background	9 599±1411	8 019–11 185	32,6±2,1	30,8–36,4	16,3±1,4	14,5–17,9
podczas przesywania / during pouring	13 498±7 592	6 138–49 708	28,9±5,5	17,4–43,9	19,6±10,8	10,6–70,3
po zakończeniu przesywania / after pouring	11 780±757	10 522–13 110	32,6±4,0	27,1–36,9	20,2±3,5	15,9–25,8
Przesypywanie nanozaprawy / Nanomortar pouring						
tło / background	6 680±354	6 154–7 411	79,9±2,3	75,0–83,3	31,4±0,6	30,4–32,5
podczas przesywania / during pouring	8 8417±130 066	6 222–1 075 789	36,3±16,5	18,1–82,1	107,4±115,5	30,1–946,7
po zakończeniu przesywania / after pouring	15 989±924	14 503–17 135	45,7±1,0	44,3–47,7	40,0±1,5	38,1–41,6

Tabela 2. Stężenie masowe cząstek z uwzględnieniem frakcji wymiarowych podczas ścierania oraz przesywywania nanozaprawy i nanobetonu
Table 2. Measurement of size segregated mass concentration during the nanomortar and nanoconcrete abrasion process and pouring

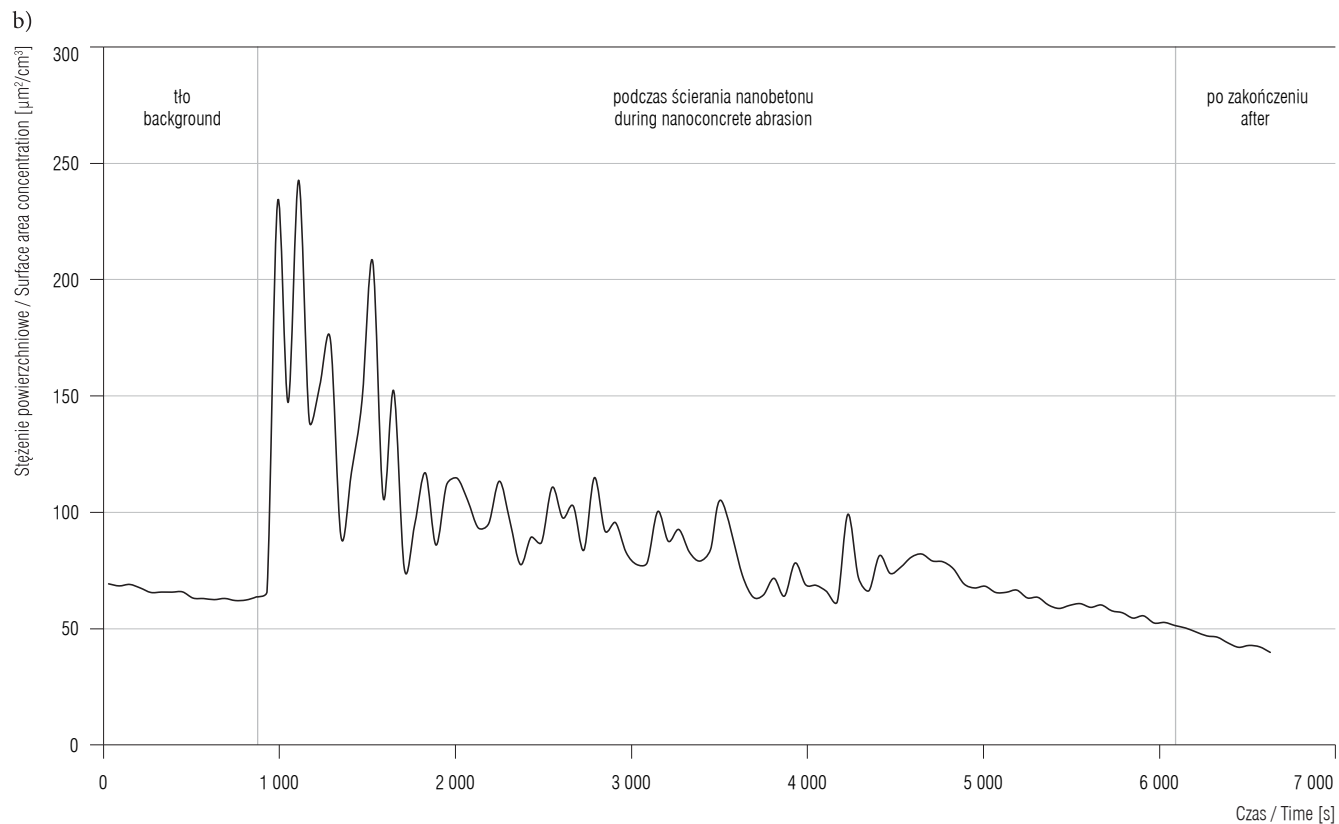
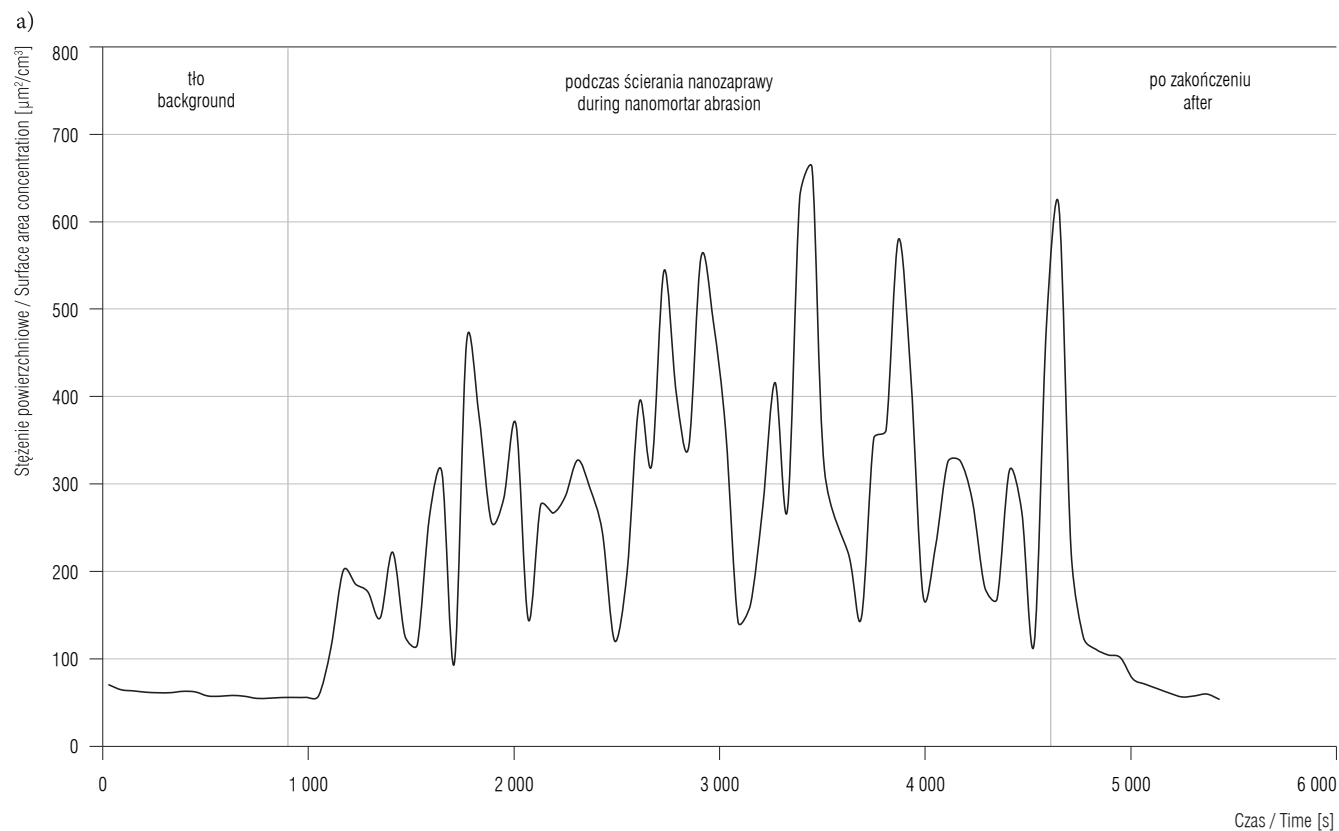
Czynność / Etap pomiaru Activity/Measurement step	Stężenie masowe z uwzględnieniem frakcji wymiarowych Size segregated mass concentration [mg/m ³]											
	PM ₁			PM _{2,5}			PM ₁₀			cząstki < 15 000 nm particles < 15 000 nm		
	M±SD	min.-maks. min.-max	M±SD	min.-maks. min.-max	M±SD	min.-maks. min.-max	M±SD	min.-maks. min.-max	M±SD	min.-maks. min.-max	M±SD	min.-maks. min.-max
Ścieranie nanobetonu / / Nanoconcrete abrasion												
tło / background	0,25±0,02	0,23–0,28	0,26±0,02	0,24–0,29	0,27±0,02	0,25–0,30	0,31±0,03	0,29–0,37	0,31±0,03	0,29–0,37	0,31±0,03	0,29–0,37
podczas ścierania / during abrasion	1,15±0,56	0,44–2,49	1,18±0,57	0,45–2,55	1,24±0,60	0,47–2,65	1,93±0,95	0,68–3,81	1,93±0,95	0,68–3,81	1,93±0,95	0,68–3,81
po zakończeniu ścierania / after abrasion	0,52±0,15	0,34–0,79	0,54±0,16	0,36–0,81	0,58±0,17	0,38–0,86	0,82±0,27	0,50–1,29	0,82±0,27	0,50–1,29	0,82±0,27	0,50–1,29
Ścieranie nanozaprawy / Nanomortar abrasion												
tło / background	0,16±0,01	0,15–0,18	0,17±0,01	0,15–0,19	0,17±0,01	0,16–0,19	0,21±0,02	0,18–0,24	0,21±0,02	0,18–0,24	0,21±0,02	0,18–0,24
podczas ścierania / during abrasion	0,76±0,28	0,14–1,30	0,78±0,29	0,15–1,30	0,82±0,31	0,15–1,44	1,27±0,49	0,18–2,23	1,27±0,49	0,18–2,23	1,27±0,49	0,18–2,23
po zakończeniu ścierania / after abrasion	0,53±0,17	0,33–0,73	0,55±0,17	0,35–0,75	0,60±0,18	0,50–0,81	0,87±0,28	0,50–1,19	0,87±0,28	0,50–1,19	0,87±0,28	0,50–1,19
Przesywywanie nanobetonu / / Nanoconcrete pouring												
tło / background	0,13±0,03	0,10–0,17	0,14±0,03	0,11–0,18	0,14±0,03	0,11–0,18	0,19±0,05	0,13–0,27	0,19±0,05	0,13–0,27	0,19±0,05	0,13–0,27
podczas przesywywania / during pouring	1,20±0,84	0,17–4,36	1,26±0,87	0,17–4,54	1,37±0,95	0,18–5,02	2,11±1,66	0,24–9,16	2,11±1,66	0,24–9,16	2,11±1,66	0,24–9,16
po zakończeniu przesywywania / after pouring	1,23±0,42	0,70–1,87	1,29±0,44	0,75–1,97	1,39±0,48	0,82–2,16	2,16±0,80	1,15–3,30	2,16±0,80	1,15–3,30	2,16±0,80	1,15–3,30
Przesywywanie nanozaprawy / / Nanomortar pouring												
tło / background	0,14±0,07	0,10–0,30	0,14±0,08	0,11–0,31	0,14±0,08	0,11–0,32	0,17±0,14	0,11–0,49	0,17±0,14	0,11–0,49	0,17±0,14	0,11–0,49
podczas przesywywania / during pouring	1,14±0,65	0,14–2,98	1,19±0,67	0,14–3,05	1,27±0,70	0,14–3,17	1,89±1,06	0,16–4,64	1,89±1,06	0,16–4,64	1,89±1,06	0,16–4,64
po zakończeniu przesywywania / after pouring	0,22±0,04	0,18–0,28	0,23±0,04	0,19–0,30	0,24±0,05	0,19–0,32	0,28±0,06	0,23–0,38	0,28±0,06	0,23–0,38	0,28±0,06	0,23–0,38



Rycina 1. Zmiany stężenia liczbowego cząstek ultradrobnych emitowanych podczas ścierania: a) nanozaprawy, b) nanobetonu
Figure 1. Changes in the particles number concentration during the investigation of: a) nanomortar, b) nanoconcrete abrasion resistance



Rycina 2. Zmiany wartości średniej średnicy cząstek ultradrobnych emitowanych podczas ścierania: a) nanozaprawy, b) nanobetonu
Figure 2. Changes in the particles mean diameter value during the investigation of: a) nanomortar, b) nanoconcrete abrasion resistance



Rycina 3. Zmiany wartości stężenia powierzchniowego cząstek ultradrobnych w poszczególnych etapach badania odporności na ścieranie: a) nanozaprawy, b) nanobetonu

Figure 3. Changes in the particles surface area concentration during the investigation of: a) nanomortar, b) nanoconcrete abrasion resistance

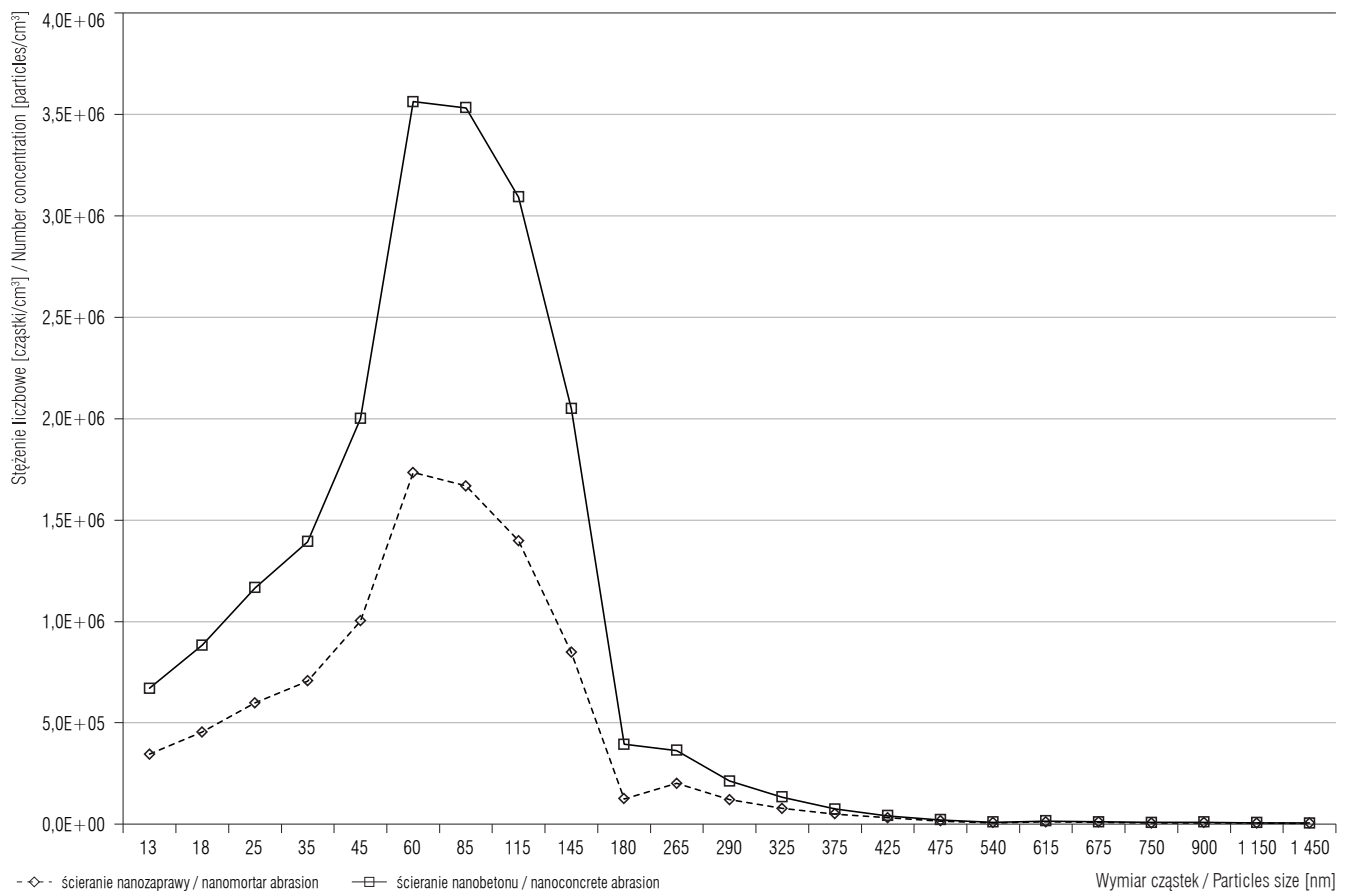
średnich średnic cząstek przed rozpoczęciem procesu (tła), w trakcie ścierania i po jego zakończeniu.

Z danych przedstawionych w tabeli 1 i na rycinie 3 wynika, że podczas omawianych procesów ścierania materiałów zawierających nanocząstki wzrastało stężenie powierzchniowe cząstek, wyrażone jako pole powierzchni cząstek przypadające na jednostkę objętości powietrza. Przed rozpoczęciem wykonywania czynności związanych ze ścieraniem nanobetonu średnia wartość stężenia powierzchniowego cząstek wynosiła $67,1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Po rozpoczęciu procesu ścierania nanobetonu stężenie to wzrastało do $87,7 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Na stanowisku ścierania nanozaprawy stężenie powierzchniowe cząstek tła było zbliżone do stężenia cząstek przed ścieraniem nanobetonu i wynosiło $63,3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, jednak w tym przypadku wzrost tego parametru był znacznie większy i w trakcie prowadzenia badania ścieralności nanozaprawy średnie stężenie powierzchniowe emitowanych cząstek wynosiło $255,9 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Wska-

zuje to na czterokrotny wzrost tego wskaźnika podczas procesu ścierania zaprawy z nanocząstkami. W obu przypadkach po zakończeniu procesu ścierania stężenie powierzchniowe ulegało obniżeniu do wartości początkowej.

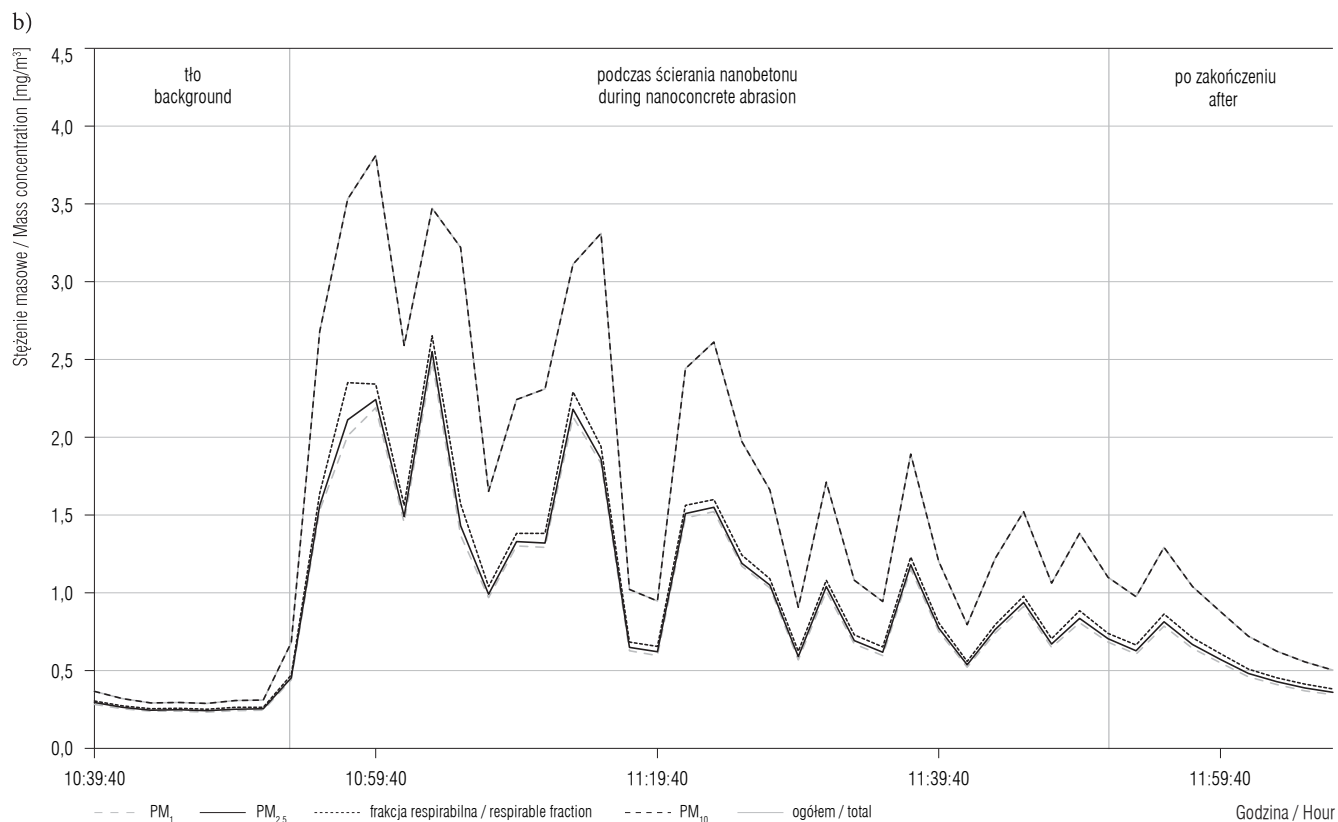
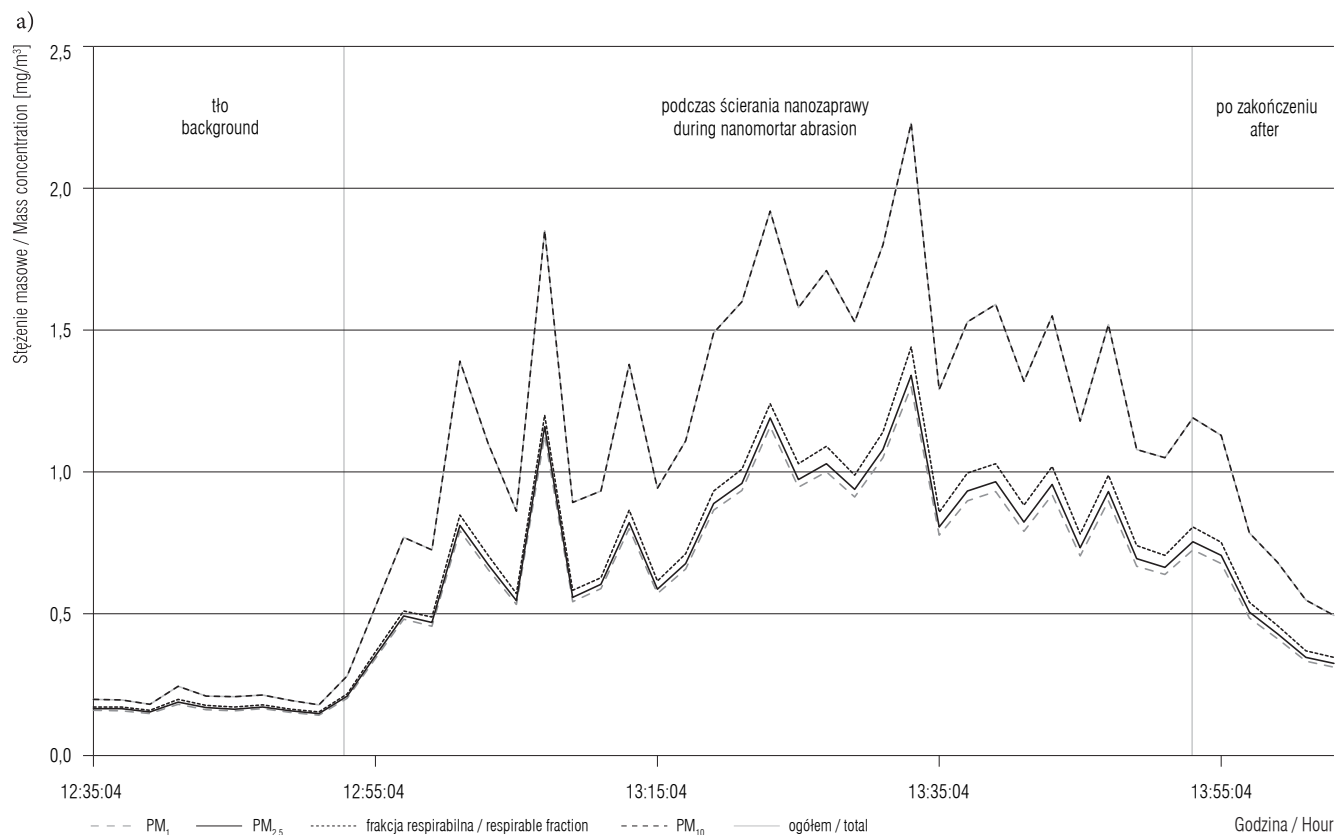
Należy podkreślić, że podczas procesów ścierania obserwowano zmienne stężenia powierzchniowe w trakcie procesu. Na rycinie 3 przedstawiono zmienność stężenia powierzchniowego cząstek emitowanych podczas omawianych procesów.

Z analizy rozkładów wymiarowych (przeprowadzonych za pomocą miernika GRIMM 1.109) cząstek uwalnianych w procesach ścierania nanobetonu i nanozaprawy wynika, że ich zakres wymiarowy był bardzo szeroki. W przypadku ścierania zaprawy, betonu zawierającego nanocząstki w powietrzu na stanowisku pracy stwierdzono obecność najmniejszych cząstek (kilka-kilkunastie nanometrów) do cząstek grubych (nawet do kilkunastu mikrometrów). Zdecydowana



Rycina 4. Stężenie liczbowe cząstek z uwzględnieniem ich rozkładów wymiarowych oznaczone za pomocą miernika GRIMM 1.109 podczas badania ścieralności nanozaprawy i nanobetonu

Figure 4. Number concentration with size distribution measured by GRIMM 1.109, during the investigation of nanomortar and nanoconcrete abrasion resistance



Rycina 5. Stężenie masowe cząstek z uwzględnieniem frakcji wymiarowych podczas badania odporności na ścieranie: a) nanozaprawy, b) nanobetonu

Figure 5. Size segregated mass concentration during the investigation of the: a) nanomortar, b) nanoconcrete abrasion resistance

większość cząstek uwalnianych w tych procesach to cząstki o wielkości do ok. 145 nm, a największe stężenia liczbowe obserwowano w przypadku cząstek o wymiarach 60–85 nm (rycina 4).

Stężenie masowe cząstek (mierzone za pomocą Dust-Trak) uwalnianych podczas ścierania materiałów budowlanych zawierających nanocząstki oznaczono z uwzględnieniem poszczególnych frakcji wymiarowych aerozolu: $PM_{1,}$ $PM_{2,5,}$ frakcji respirabilnej, PM_{10} i frakcji wszystkich cząstek w zakresie możliwości pomiarowych aparatu, tj. < 15 000 nm (frakcja cząstek ogółem). Wyniki pomiarów stężenia masowego cząstek z uwzględnieniem ich frakcji wymiarowych zamieszczono w tabeli 2 i na rycinie 5.

Średnie stężenie masowe aerozolu frakcji $PM_{1,}$ (cząstek o wymiarach < 1000 nm) w pomieszczeniu przed rozpoczęciem badania ścieralności nanobetonu wynosiło 0,25 mg/m³, a nanozaprawy – 0,16 mg/m³. Po rozpoczęciu obu procesów ścierania stężenie to wzrastało około 4,5 raza i wynosiło średnio 1,15 mg/m³ podczas ścierania nanobetonu i 0,76 mg/m³ podczas ścierania nanozaprawy. Większy, sześciokrotny wzrost stężenia masowego cząstek w tych procesach obserwowano dla frakcji PM_{10} i frakcji cząstek ogółem mierzonych na stanowisku pracy. Dla tych frakcji stężenie cząstek wynosiło 0,31 mg/m³ i 1,93 mg/m³, dla, odpowiednio, tła i ścierania nanobetonu, a w przypadku nanozaprawy – 0,21 mg/m³ (tło) i 1,27 mg/m³ (ścieranie). Po zakończeniu wykonywania czynności polegających na ścieraniu materiałów budowlanych stężenie masowe cząstek poszczególnych frakcji w pomieszczeniu stopniowo malało. W przypadku frakcji $PM_{1,}$ wartość średnia stężenia wynosiła 0,52 mg/m³ po zakończeniu ścierania nanobetonu i 0,53 mg/m³ po ścieraniu nanozaprawy.

Dla frakcji cząstek ogółem (< 15 000 nm), stężenia po zakończeniu procesu ścierania wynosiły 0,82 mg/m³ w przypadku nanobetonu i 0,87 mg/m³ – nanozaprawy. Analiza udziału poszczególnych frakcji wymiarowych emitowanego aerozolu wykazała, że podczas ścierania obu badanych materiałów budowlanych udział cząstek najdrobniejszych (poniżej 1 μm) wynosił 60% ogółu analizowanych cząstek. Na rycinie 5 przedstawiono kształtowanie się poziomów oraz dynamikę zmian stężenia masowego cząstek poszczególnych frakcji wymiarowych aerozolu podczas procesów ścierania materiałów budowlanych zawierających nanocząstki.

Przesypywanie materiałów budowlanych z nanocząstkami

Wyniki pomiarów wykonanych na stanowiskach przesypywania materiałów budowlanych zawierających na-

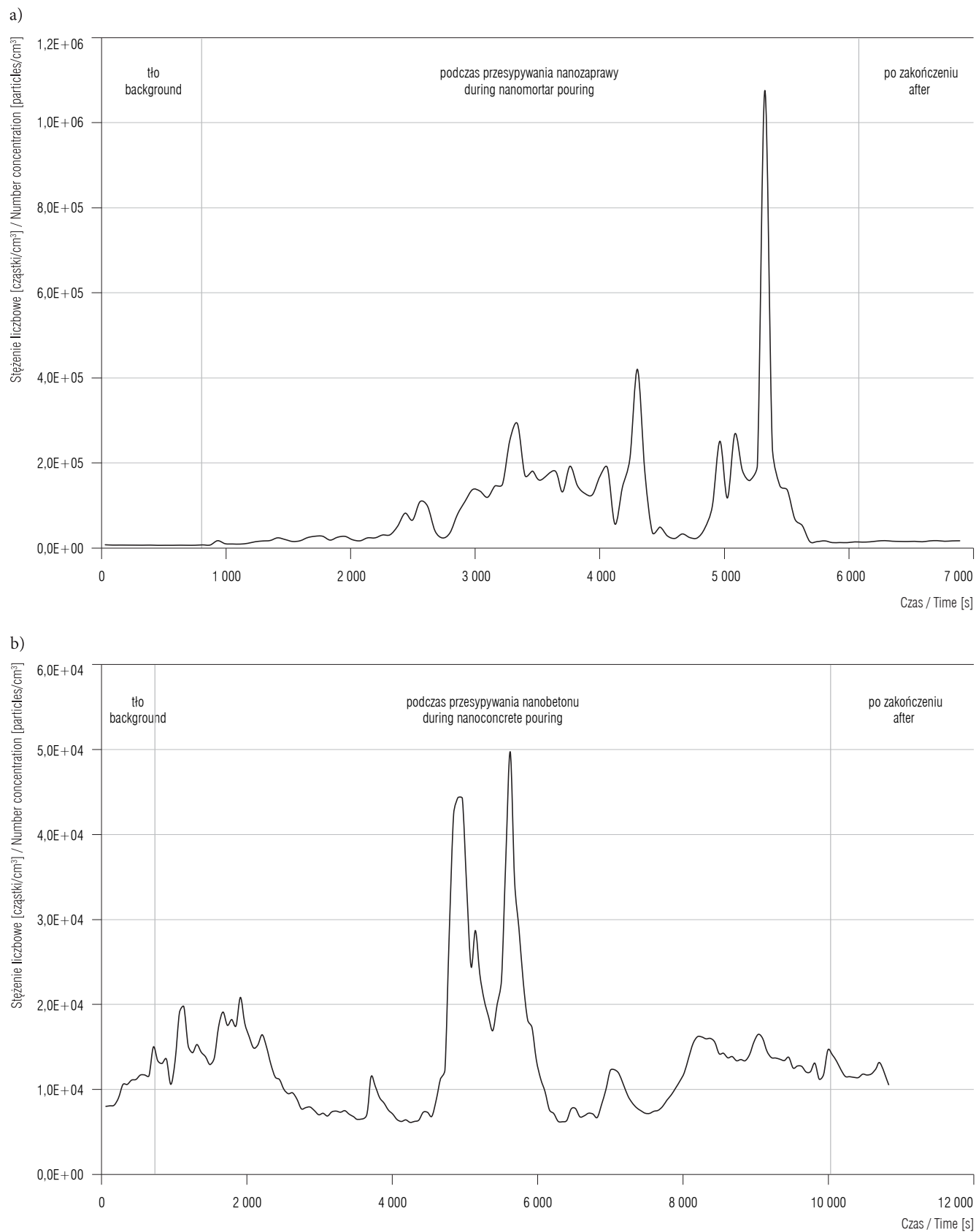
nocząstki przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rycinach 6–10.

Analiza wyników pomiarów uzyskanych za pomocą mierników DiSCmini wykazała, że wartość średniego stężenia liczbowego cząstek o wielkościach w zakresie 10–700 nm w powietrzu na stanowisku przed rozpoczęciem prac polegających na przesypywaniu nanozaprawy wynosiła $6,7 \times 10^3$ cząstek/cm³. Podczas przesypywania zaprawy z nanocząstkami średnie stężenie liczbowe wzrastało ponad trzynastokrotnie, a jego wartość podczas tego procesu była rzędu $8,8 \times 10^4$ cząstek/cm³. Po zakończeniu wykonywania czynności związanych z przesypywaniem nanozaprawy obserwowano spadek stężenia liczbowego cząstek – jego wartość średnia w ciągu ok. 15 min bezpośrednio po zakończeniu analizowanego procesu wynosiła $1,6 \times 10^4$ cząstek/cm³ (tabela 1 i rycina 6a).

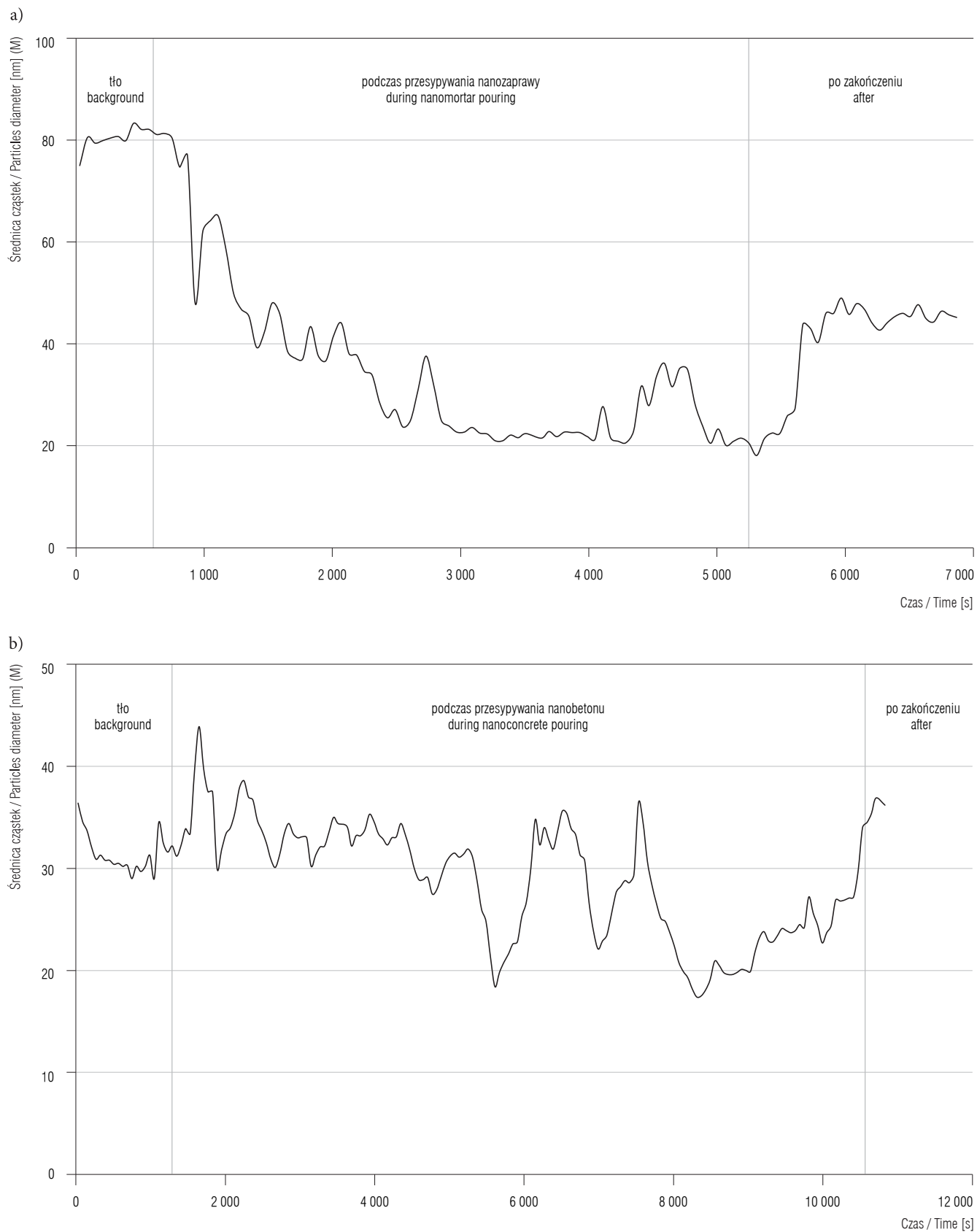
Podobną zależność obserwowano podczas przesypywania drugiego produktu opartego na nanotechnologii – nanobetonu. Stężenie cząstek tła bliskiego (na badanym stanowisku, przed przystąpieniem do wykonywania czynności) wynosiło $9,6 \times 10^3$ cząstek/cm³. Podczas prac związanych z przesypywaniem nanobetonu średnie stężenie cząstek 10–700 nm wynosiło $1,4 \times 10^4$ cząstek/cm³ i było półtorakrotnie wyższe niż stężenie przed rozpoczęciem prac (tabela 1 i rycina 6b). Taki wzrost mógłby sugerować, że emisja pyłu w omawianym procesie była nieduża, jednak w rzeczywistości jest to proces bardzo pyłotwórczy. Cząstki emitowane do środowiska pracy podczas przesypywania tego typu materiałów mogą być jednak znacznie większe niż mierzalny zakres miernika DiSCmini.

Średnia średnica cząstek oznaczona na stanowisku przesypywania nanozaprawy przed rozpoczęciem wykonywania czynności (średnica cząstek tła) wynosiła 80 nm. Stwierdzono, że podczas przesypywania zaprawy budowlanej z nanocząstkami średnie średnice cząstek były mniejsze niż średnice cząstek tła o ponad połowę (36,3 nm). Podczas przesypywania nanobetonu średnie średnice cząstek również były mniejsze niż w przypadku cząstek tła, jednak w tym przypadku różnica w średnim wymiarze cząstek nie była tak duża. Odpowiednie wartości wynosiły 32,6 nm dla cząstek tła i 28,9 nm dla cząstek emitowanych podczas przesypywania nanobetonu. Zmiany wartości średniej średnicy cząstek emitowanych podczas przesypywania materiałów budowlanych przedstawiono na rycinie 7.

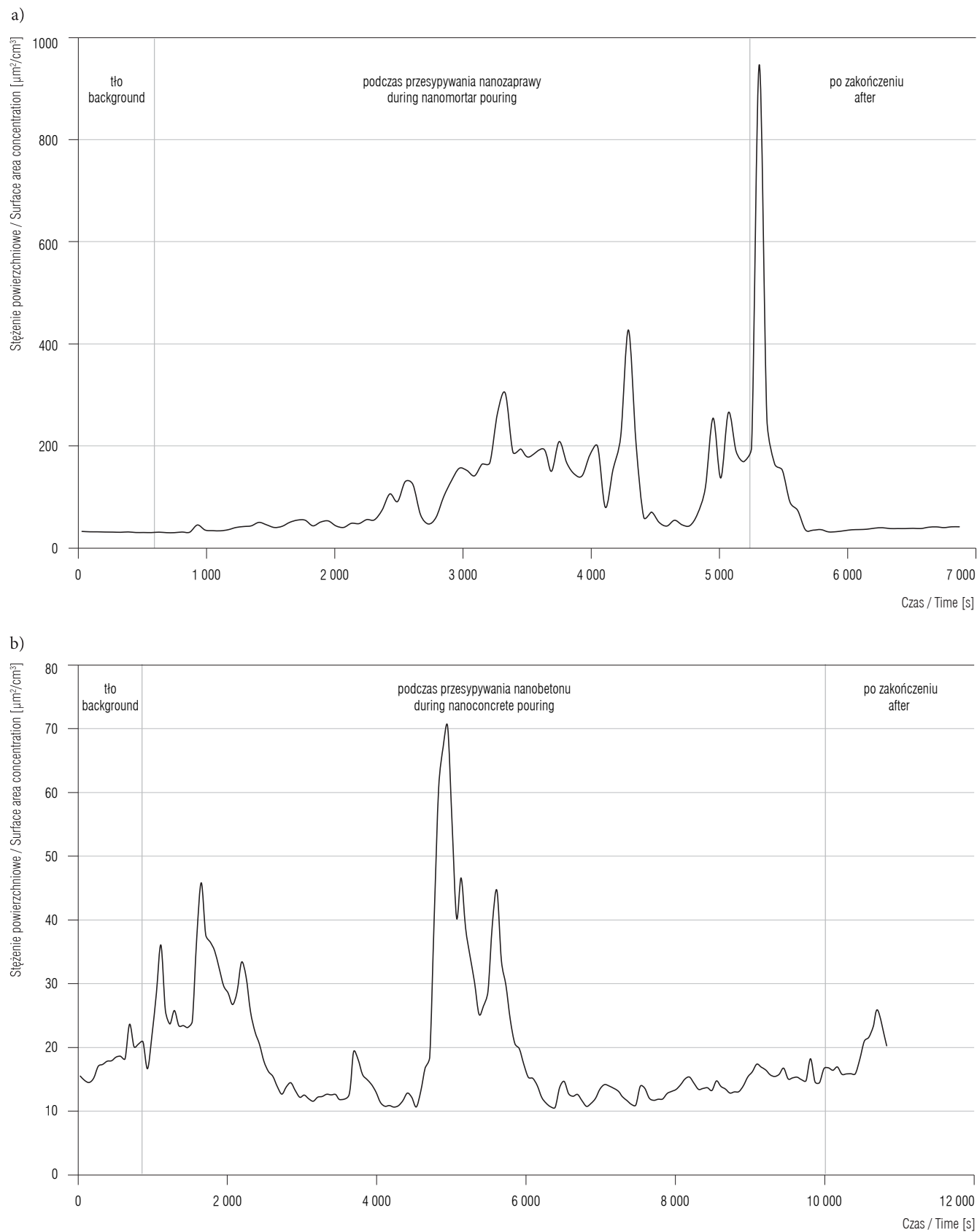
Stężenie powierzchniowe cząstek emitowanych podczas przesypywania nanozaprawy wzrastało niemal trzyipółkrotnie do wartości 107,4 μm²/cm³: przed rozpoczę-



Rycina 6. Zmiany stężenia liczbowego cząstek ultradrobnych emitowanych podczas przesypywania: a) nanozaprawy, b) nanobetonu
Figure 6. Changes in ultrafine particles number concentration during the: a) nanomortar, b) nanoconcrete pouring



Rycina 7. Zmiany wartości średniej średnicy cząstek ultradrobnych emitowanych podczas przesypywania: a) nanozaprawy, b) nanobetonu
Figure 7. Changes in particles mean diameter value during the: a) nanomortar, b) nanoconcrete pouring



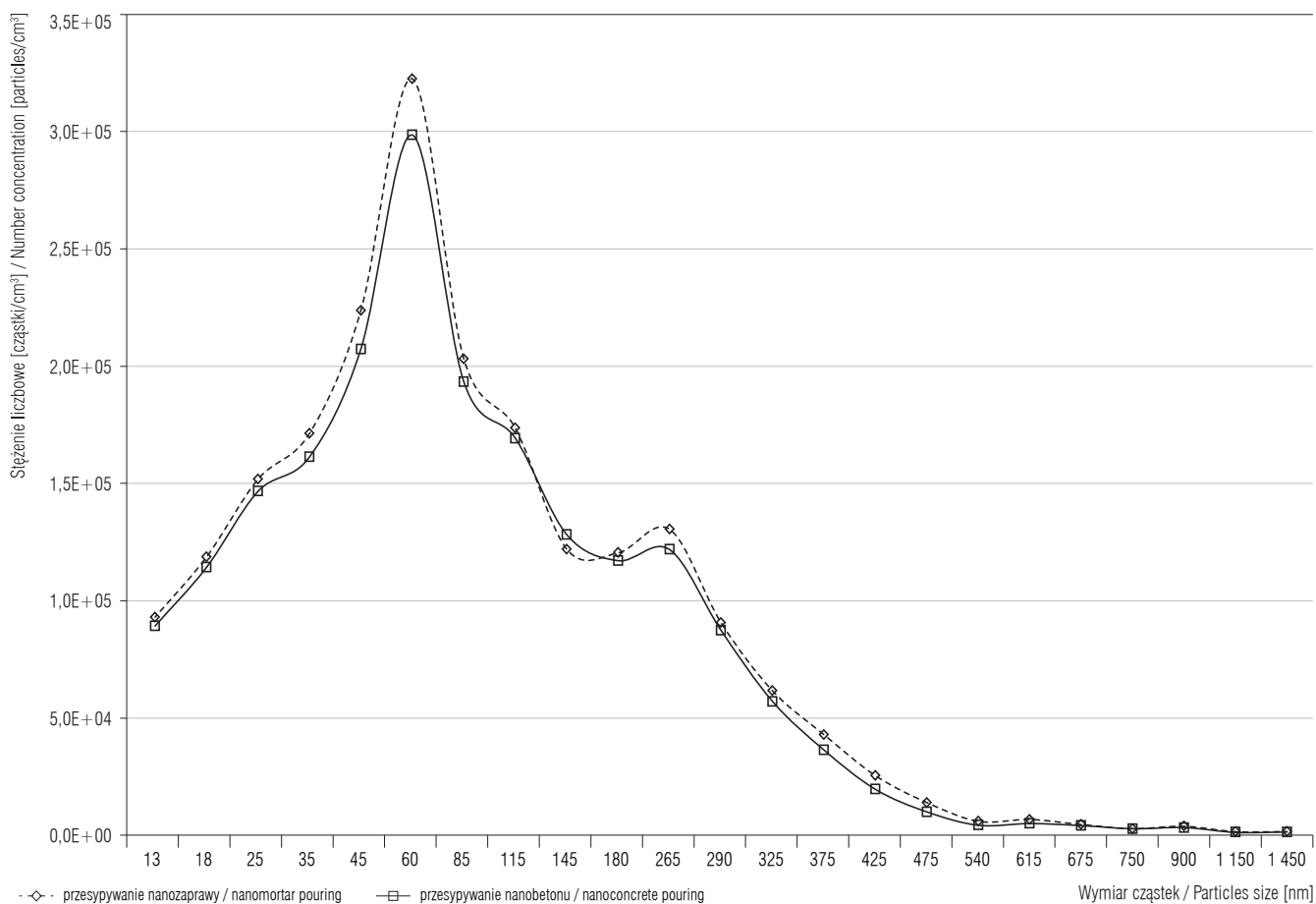
Rycina 8. Zmiany wartości stężenia powierzchniowego cząstek ultradrobnych podczas przesywania: a) nanozaprawy, b) nanobetonu
Figure 8. Changes in particles mean diameter value during the: a) nanomortar, b) nanoconcrete pouring

ciem przesypywania wartość ta wynosiła $31,4 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Było to skutkiem emisji dużej liczby cząstek o rozmiarach mniejszych niż cząstki tła. Również podczas przesypywania nanobetonu obserwowano wzrost stężenia powierzchniowego cząstek w powietrzu stanowiska pracy, jednak mniejszy niż w przypadku poprzedniego materiału. Odpowiednio stężenie to wynosiło $16,3 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ przed rozpoczęciem pracy i $19,5 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ w trakcie przesypywania nanobetonu (20% wzrost wartości tego parametru). Zmienność w zakresie stężenia powierzchniowego podczas przesypywania opartych na nanotechnologii materiałów budowlanych przedstawiono w tabeli 1 i na rycinie 8.

Analiza rozkładów wymiarowych (wyznaczonych za pomocą miernika GRIMM 1.109) cząstek emitowanych podczas procesów przesypywania nanobetonu i nanozaprawy wykazała bardzo szeroką, obejmującą cały zakres pomiarowy aparatu, rozpiętość wielkości cząstek uwalnianych w obu analizowanych przypadkach. Przy wyso-

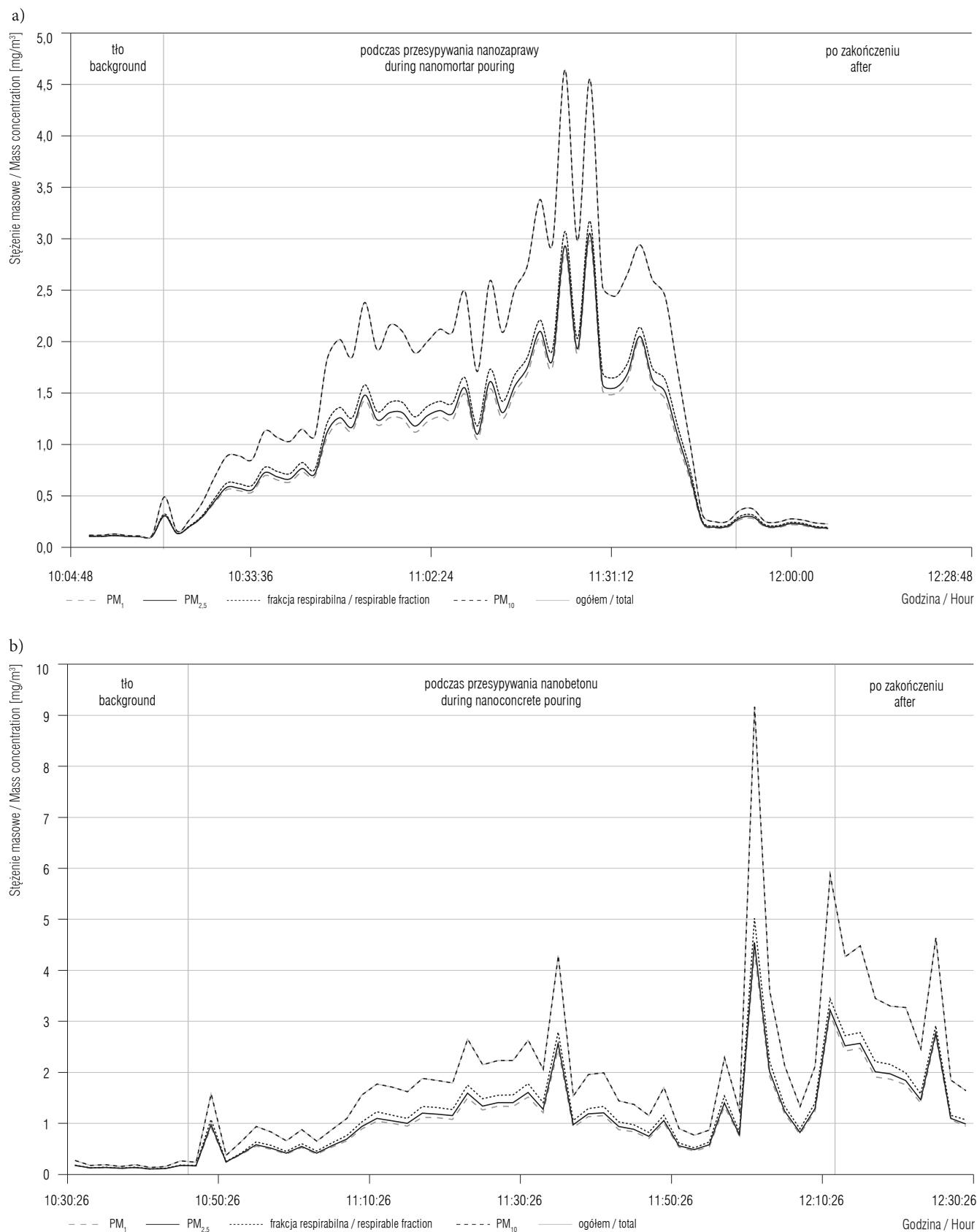
kich stężeniach cząstek o tak zróżnicowanych wielkościach największe stężenia liczbowe odnotowano dla cząstek o wymiarach do 100 nm (rycina 9).

Wartości średnie stężenia masowego frakcji PM_{10} aerozolu (cząstek < 1000 nm) w hali, gdzie wykonywano czynności związane z przesypywaniem materiałów budowlanych, przed rozpoczęciem analizowanych procesów wynosiły $0,13 \text{ mg}/\text{m}^3$ (nanobeton) i $0,14 \text{ mg}/\text{m}^3$ (nanozaprawa). Podczas wykonywania prac polegających na przesypywaniu nanobetonu średnia wartość stężenia tej frakcji wynosiła $1,20 \text{ mg}/\text{m}^3$, czyli przeciętnie wzrosła ponad dziewięciokrotnie. Podczas przesypywania nanozaprawy obserwowano ośmiokrotny wzrost stężenia PM_{10} , a średnia jego wartość podczas tego procesu wynosiła $1,14 \text{ mg}/\text{m}^3$. Podobne krotności wzrostów stężeń obserwowano dla frakcji $\text{PM}_{2,5}$ i respirabilnej przy obu procesach. W przypadku frakcji PM_{10} i frakcji cząstek ogółem (< 15 000 nm) obserwowano przynajmniej jedenastokrotny wzrost stężenia masowego podczas



Rycina 9. Stężenie liczbowe cząstek z uwzględnieniem ich rozkładów wymiarowych podczas przesypywania nanozaprawy oraz nanobetonu

Figure 9. Number concentration with size distribution during the nanomortar and nanoconcrete pouring



Rycina 10. Stężenie masowe cząstek z uwzględnieniem frakcji wymiarowych podczas przesypywania: a) nanozaprawy, a) nanobetonu
 Figure 10. Size segregated mass concentration during the: a) nanomortar, b) nanoconcrete pouring

analizowanych procesów w stosunku do wartości zmierzonych przed rozpoczęciem czynności. Odpowiednie wartości wynosiły dla nanobetonu $0,19 \text{ mg/m}^2$ przed procesem i $2,11 \text{ mg/m}^2$ podczas przesypywania, a dla nanozaprawy – $0,17 \text{ mg/m}^2$ przed przesypywaniem i $1,89 \text{ mg/m}^2$ w trakcie wykonywania pracy (dla obu omawianych frakcji).

Udział cząstek frakcji PM_{10} wynosił 60% ogółu analizowanych cząstek w przypadku przesypywania nanozaprawy i 56% w przypadku przesypywania nanobetonu (tabela 2).

Na rycinie 10 przedstawiono zmiany wartości stężenia masowego cząstek z uwzględnieniem ich frakcji wymiarowych.

OMÓWIENIE

Właściwości nanocząstek jako produktów nanotechnologii oferują wiele możliwości ich wykorzystania w branży budowlanej zarówno w produktach tzw. chemii budowlanej, nadając im zupełnie nową funkcję, jak i w materiałach konstrukcyjnych, poprawiając ich właściwości. Nanotechnologia najczęściej wykorzystywana jest w takich produktach jak cement, zaprawa, beton, farby i powłoki, materiały izolacyjne oraz szkło [15,16]. Nadal jednak użycie nanomateriałów w ogólnie pojętych produktach budowlanych jest niewielkie. Przyczyną może być zarówno koszt nanomateriałów, jak i brak informacji na temat bezpieczeństwa ich użytkowania. Obecnie stosowane zasady prowadzenia pomiarów i oceny narażenia zawodowego na czynniki szkodliwe nie obejmują oznaczenia stężenia cząstek ultradrobnych i nanocząstek emitowanych na stanowiskach pracy.

W niniejszej publikacji zaprezentowano wyniki analizy przeprowadzonej na podstawie pomiarów stężeń cząstek drobnych i ultradrobnych uwalnianych podczas ścierania i przesypywania 2 najpowszechniej stosowanych materiałów budowlanych, które – zgodnie z deklaracją producentów – zostały wyprodukowane z zastosowaniem nanomateriałów.

Analizą objęto takie parametry jak stężenie liczbowe cząstek, wartość ich średniej średnicy i stężenie powierzchniowe cząstek potencjalnie deponowanych w rejonie pęcherzyków płucnych. Parametry te są wskazywane jako istotniejsze z punktu widzenia potencjalnych efektów zdrowotnych wynikających z narażenia na cząstki o wymiarach nanometrowych niż powszechnie stosowane stężenie masowe z uwagi na znikomą masę tych cząstek przy niekiedy bardzo dużej ich liczbie. Wyznaczono rozkłady wymiarowe cząstek w zakre-

sie $10 \text{ nm} - 32 \text{ }\mu\text{m}$. Oznaczono również stężenia masowe cząstek z uwzględnieniem ich frakcji wymiarowych. Pomiary przeprowadzono na 2 stanowiskach – badania ścieralności materiałów budowlanych oraz przesypywania materiałów. W obu procesach wykorzystano 2 materiały – nanobeton i nanozaprawę.

Na podstawie przedstawionej w artykule analizy stwierdzono, że stężenie liczbowe cząstek w zakresie wymiarowym $10 - 700 \text{ nm}$ wzrastało we wszystkich analizowanych procesach w stosunku do stanu przed rozpoczęciem badania, chociaż poziom tych wzrostów był różny. Stężenie liczbowe omawianych cząstek było w odniesieniu do tła większe średnio dwukrotnie podczas ścierania nanobetonu i pięciokrotnie podczas ścierania nanozaprawy. Chwilowe stężenia były nawet kilkunastokrotnie wyższe podczas ścierania materiałów w porównaniu ze stężeniem cząstek tła. Podczas przesypywania zaprawy z nanocząstkami stężenie cząstek w powyższym zakresie wzrastało trzynastokrotnie, a podczas przesypywania nanobetonu średni wzrost był półtorakrotny. Może to wynikać z różnych wartości uzyskanych dla tła – pomiary prowadzono w hali zakładu budowlanego, gdzie wszelkie inne czynności, np. związane z przenoszeniem innych niż badane materiałów, mogą wpływać na ruch cząstek, a tym samym na ich stężenie przed przystąpieniem do wykonywania badanej czynności. Ponadto wymiary emitowanych cząstek mogą przekraczać możliwości zliczania aparatu.

W badaniu przeprowadzonym podczas wykonywania różnych czynności budowlanych (mieszanie, wiercenie i cięcie betonu), w którym oznaczano wartości stężeń liczbowych cząstek o wymiarach $5 - 560 \text{ nm}$, stwierdzono, że średnie wartości stężenia liczbowego tych cząstek podczas mieszania suchego betonu były czterdziestokrotnie (w zależności od składu mieszaniny) większe niż poziom cząstek tła [17]. W badaniu tym obserwowano również wzrost stężenia liczbowego cząstek podczas wiercenia w utwardzonym betonie i było ono średnio czterokrotnie większe ($279,11 \times 10^3 \text{ cząstek/cm}^3$), niż stężenie cząstek tła ($69,85 \times 10^3 \text{ cząstek/cm}^3$). Stężenie liczbowe cząstek odnotowane w powyższym badaniu podczas cięcia betonu wynosiło $732,27 \times 10^3 \text{ cząstek/cm}^3$ i było ponad pięciokrotnie większe od wartości oznaczonej dla tła ($127,32 \times 10^3 \text{ cząstek/cm}^3$).

W innym badaniu, w którym oceniano, w jakim stopniu proces recyklingu betonu jest źródłem cząstek stałych w środowisku oraz ich rozprzestrzeniania się w powietrzu, mierzono stężenie cząstek o wymiarach $5 - 560 \text{ nm}$ w różnych odległościach od źródła emisji (urządzenia do mielenia betonu). Stężenie liczbowe

cząstek na stanowisku zlokalizowanym w bezpośrednim sąsiedztwie źródła emisji wynosiło $2,18 \times 10^5$ cząstek/cm³ w odniesieniu do wartości tła, która wynosiła $0,17 \times 10^5$ cząstek/cm³ [18].

W badaniu przeprowadzonym w warunkach laboratoryjnych [19] podczas 3 symulowanych działań budowlanych na próbkach utwardzonego betonu wykonano pomiary stężenia liczbowego cząstek i ich rozkłady wielkości. Symulowane czynności obejmowały kruszenie (miażdżenie) betonu, rozbiórkę płyty betonowej i przetwarzanie odpadów betonowych (recykling betonu). W badaniu tym mierzono cząstki 5–560 nm i, jak podali autorzy, w zakresie tym na ogół mieści się ponad 99% liczby cząstek występujących w środowisku [20,21]. Podczas kruszenia betonu wartość średnia stężenia liczbowego cząstek wynosiła $2,27 \times 10^4$ cząstek/cm³ przy wartości tła $1,47 \times 10^4$ cząstek/cm³. Średnie stężenia liczbowe cząstek przy rozbiórce płyt z betonu wynosiły $2,41 \times 10^5$ cząstek/cm³ i $1,66 \times 10^5$ cząstek/cm³, odpowiednio, dla 1 i 2 rozburzanej płyty. Autorzy zaobserwowali nawet dwudziestokrotne wzrosty chwilowego stężenia podczas tego procesu w porównaniu z poziomem tła. Proces przetwarzania odpadów betonowych był w powyższym doświadczeniu prowadzony w 2 trybach – na sucho i na mokro. Odpowiednie wartości średnie stężenia liczbowego wynosiły $2,51 \times 10^5$ cząstek/cm³ w procesie suchym i $0,52 \times 10^5$ cząstek/cm³ w procesie z rozpylaniem wody. Wartości stężenia w odniesieniu do tła w przypadku przetwarzania betonu na sucho wzrosły siedemnastokrotnie, a w procesie mokrym – trzykrotnie.

Z analizy przeprowadzonej na podstawie badań autorek niniejszej publikacji, jak również z innych badań wykonanych zarówno w warunkach rzeczywistych, jak i laboratoryjnych, wynika, że procesy obróbki powszechnie stosowanych materiałów budowlanych mogą być źródłem wysokich stężeń liczbowych cząstek stałych, w tym w szczególności cząstek najdrobniejszych, o wymiarach nanometrowych. Biorąc pod uwagę dostępne dowody epidemiologiczne i toksykologiczne sugerujące, że przy ekspozycji na najdrobniejsze cząstki to właśnie liczba jest istotniejszą miarą narażenia niż jakiegokolwiek wskaźniki, których podstawą jest masa cząstek, właśnie ten parametr może odgrywać kluczową rolę przy ocenie narażenia.

Kolejnym parametrem poddanym analizie w niniejszej publikacji były wartości wyznaczonej za pomocą DiSCmini średniej średnicy cząstek emitowanych w procesach ścierania i przesypywania materiałów budowlanych z nanocząstkami. Stwierdzono, że przeciętnie średnice cząstek emitowanych w obu procesach to

kilkadziesiąt nanometrów (29–60 nm w zależności od procesu i użytego materiału). Jak wynika z analizy wartości tego parametru w trakcie wykonywania prac w odniesieniu do wartości uzyskanej przed ich rozpoczęciem, w obu procesach średnice cząstek emitowanych podczas ich trwania były mniejsze niż średnice cząstek tła, co może wskazywać na to, że cząstki powstające podczas badanych czynności, tj. ścierania i przesypywania materiałów budowlanych, są drobniejsze od cząstek pyłu osiadłego w pomieszczeniu podczas pomiaru tła. Wartości te są zgodne z wynikami uzyskanymi w podobnych procesach obróbki betonu.

W badaniu przeprowadzonym w warunkach laboratoryjnych oznaczano emisję cząstek w 3 następujących procesach: mieszania betonu na sucho, mieszania betonu po dodaniu wody i przenoszeniu gotowej mieszanki do formy [22]. W cytowanym badaniu oprócz całkowitego stężenia cząstek i procentowego udziału cząstek najdrobniejszych przedstawiono również ich średnią wielkość w każdym z obserwowanych procesów. Autorzy wykazali, że cząstki emitowane podczas mieszania betonu na sucho miały największą średnią średnicę (96,3 nm), ale było ich najwięcej – $679\,331$ cząstek/cm³ ($6,8 \times 10^8$ cząstek/dm³). Udział procentowy cząstek ultradrobnych stanowił 57% ogółu. Wartości średniej średnicy cząstek podczas procesów „na mokro” – mieszania i przenoszenia zaprawy do formy – były mniejsze i wynosiły 42,7 nm (mieszanie betonu z wodą) oraz 58,6 nm (przelewanie betonu). Stężenia liczbowe cząstek w tych procesach były niższe – wynosiły, odpowiednio, $313\,955$ cząstek/cm³ i $264\,144$ cząstek/cm³, przy czym cząstki ultradrobne stanowiły ponad 80% tej wartości.

Kolejnym parametrem uwzględnionym w niniejszym badaniu, opisującym ekspozycję na nanocząstki i cząstki ultradrobne uwalniane do środowiska podczas wybranych czynności z materiałami budowlanymi, było stężenie powierzchniowe. Niewiele badań dotyczących ekspozycji na cząstki odnosi się do analizy ich stężenia powierzchniowego, rozumianego jako pole powierzchni cząstek przypadające na jednostkę objętości, w jakiej cząstki się znajdują. Nadal najczęściej mierzonym parametrem w tym zakresie jest stężenie masowe, któremu coraz częściej towarzyszy oznaczanie stężenia liczbowego cząstek emitowanych do środowiska, co często ma miejsce podczas pomiarów środowiska komunalnego [23,24]. Stężenie powierzchniowe jest parametrem wyznaczanym sporadycznie, bardzo rzadko na autentycznych stanowiskach pracy, częściej w warunkach laboratoryjnych lub podczas pomiarów środowiskowych na terenach zurbanizowanych [25].

W badaniach przeprowadzonych na różnych stanowiskach pracy stwierdzono dość duże zróżnicowanie wartości tego parametru, wynikające z różnorodności miejsc pracy i procesów technologicznych, a także z zastosowanej do pomiaru aparatury. Odnotowane w badaniu Geissa i wsp. [26] średnie wartości stężenia powierzchniowego cząstek na stanowisku spawania wynosiły $800 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, przy czym wartość ta była dziesięciokrotnie większa od poziomu tła. W tym samym badaniu stężenie powierzchniowe cząstek emitowanych w kuchni przy stołówce w zależności od pory dnia i procesu gotowania osiągało wartości 20–1000 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

W innym badaniu, w którym mierzono m.in. stężenie powierzchniowe cząstek potencjalnie deponowanych w płucach pracowników podczas laboratoryjnej syntezy grafenu za pomocą mierników DiSCmini, stwierdzono, że wartość tego parametru mieściła się w zakresie 4,21–11,49 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ w zależności od laboratorium [27].

Równie dużą zmienność poziomów stężenia powierzchniowego cząstek deponowanych w pęcherzykach płucnych obserwowano w niniejszym badaniu. Podczas wykonywania prac polegających na ścieraniu materiałów budowlanych uzyskano następujące wyniki: 87,7 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (nanobeton) i 255,9 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ (nanozaprawa), a podczas przesypywania, odpowiednio – 19,5 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ i 107,4 $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$.

Jak wynika z analizy stężeń liczbowych uwzględniających rozkłady wymiarowe cząstek (wyznaczonych za pomocą miernika GRIMM 1.109 z przystawką NanoSizer 1.321) emitowanych podczas analizowanych procesów, wielkość cząstek jest bardzo zróżnicowana, jednak zdecydowana ich większość mieści się w zakresie do ok. 100 nm. Podobną zależność zaobserwowano w badaniu [19], w którym autorzy stwierdzili, że cząstki o wymiarach 5–100 nm stanowią nawet 93% cząstek powstających podczas burzenia betonowej płyty. W tym samym badaniu stwierdzono, że cząstki > 300 nm stanowią $< 1\%$ ogółu cząstek powstających w analizowanych procesach: burzenia betonu oraz jego recyklingu „na sucho” i „na mokro”.

Najpowszechniej stosowaną miarą oceny narażenia jest stężenie masowe oznaczane metodą grawimetryczną lub z zastosowaniem mierników laserowych. Również podczas realizacji niniejszego badania oznaczono stężenie masowe cząstek emitowanych w omawianych wyżej procesach z uwzględnieniem ich frakcji wymiarowych. Stężenie frakcji PM_{10} , czyli cząstek < 1000 nm – najdrobniejszych z możliwych do oznaczenia stosowaną metodą, podczas wykonywania prac

polegających na ścieraniu opartych na nanotechnologii materiałów budowlanych dla obu materiałów było 4,5 raza wyższe niż przed rozpoczęciem prac mimo różnic w wartości stężeń. Dla frakcji cząstek większych, tj. PM_{10} i cząstek $< 15\ 000$, wzrost był jeszcze większy: sześciokrotny w porównaniu z wartością tła, a stężenia – 1,93 mg/m^3 i 1,3 mg/m^3 podczas ścierania, odpowiednio, nanobetonu i nanozaprawy. Znacznie wyższe stężenia obserwowano podczas przesypywania materiałów budowlanych. Podczas tych procesów stężenia PM_{10} dla nanozaprawy i nanobetonu wynosiły, odpowiednio, 1,14 mg/m^3 i 1,20 mg/m^3 , i wzrastały, odpowiednio, 8 i 9 razy. Przynajmniej jedenastokrotny wzrost stężenia obserwowano w przypadku PM_{10} oraz ogółu analizowanych cząstek, tj. cząstek $< 15\ 000$ nm. Stężenia tych frakcji podczas przesypywania nanozaprawy i nanobetonu wynosiły, odpowiednio, 1,89 mg/m^3 i 2,11 mg/m^3 . Dla wszystkich badanych czynności udział cząstek frakcji PM_{10} stanowił ponad 50% cząstek mierzonych za pomocą monitora DustTrak.

W cytowanym wcześniej badaniu [17] podczas wykonywania takich czynności jak mieszanie suchego betonu, wiercenie i cięcie betonu utwardzonego mierzono stężenia masowe cząstek poszczególnych frakcji PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} . Największe stężenia cząstek obserwowano podczas procesu mieszania, w którym ich średnia wartość dla frakcji PM_{10} wynosiła nawet 1986,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, podczas gdy wartość tła – 61,60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na tym samym stanowisku stężenie PM_{10} wynosiło 663,61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tło: 7,14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Odpowiednie wartości stężenia frakcji PM_{10} podczas wiercenia i cięcia wynosiły 2827,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tło: 63,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) i 3777,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tło: 74,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Podczas tych czynności obserwowano również duży wzrost stężenia cząstek najdrobniejszych, czyli frakcji PM_{10} . W przypadku czynności związanych z wierceniem w betonie wartość stężenia PM_{10} wynosiła 801,49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ przy stężeniu tła 6,95 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a podczas cięcia betonu – 867,75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (tło: 7,12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Obserwowane w powyższym badaniu krotności wzrostów stężeń poszczególnych frakcji były większe niż w badaniu autorek niniejszej publikacji i w zależności od stanowiska i badanej frakcji stwierdzono kilkudziesięciokrotne lub nawet ponad stukrotne wzrosty badanych parametrów.

W innym badaniu Azarmi i wsp. [28] ocenili uwalnianie cząstek pyłu zawieszonego, w tym cząstek ultradrobnych, i ekspozycję zawodową podczas różnych rzeczywistych czynności remontowych. Próbkę pobierano przez 55 godz. w ciągu 8 dni trwania remontu. W badaniu oceniono średnie wartości stężeń dla PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ i PM_{10} podczas prac remontowych, przy braku aktywności

powodujących emisję cząstek oraz stężenie tła. Stwierdzono, że średnie stężenia różnych frakcji PM wzrastają podczas wykonywania prac remontowych w różnicowany sposób. Odnotowane w badaniu stężenia cząstek były 2–43 razy większe w okresach aktywności niż podczas kolejnych okresów braku aktywności czy względem wartości tła. Najwyższe średnie wartości stężeń, jakie stwierdzono podczas prac remontowych dla poszczególnych frakcji, wynosiły $15,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla PM_{10} , $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla $\text{PM}_{2,5}$ i $0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dla PM_1 . Wyniki nie są bezpośrednio porównywalne z wynikami niniejszych badań, ponieważ obejmują całość prac wykonywanych podczas remontu, ale wykazują podobną tendencję: kilkakrotnie większe stężenia dla wszystkich analizowanych frakcji.

Należy zaznaczyć, że procesy przesypywania materiałów są bardzo pyłotwórcze i wyniki oznaczania cząstek ultradrobnych i nanocząstek mogą być zakłócone przez dużą liczbę większych cząstek, obecnych na stanowisku pracy. Wpływ większych cząstek dotyczy w szczególności wyników stężenia masowego, ale może dotyczyć również pozostałych parametrów.

Dane uzyskane w niniejszym badaniu i w badaniach innych autorów wskazują na duże zróżnicowanie analizowanych parametrów w zależności od wykonywanych czynności i materiałów użytych podczas prowadzenia pomiarów. Nawet w ciągu 1 dnia można zaobserwować bardzo dużą dynamikę zmian wartości stężeń w zakresie wszystkich analizowanych parametrów. Wynika to ze zróżnicowanej intensywności wykonywanych czynności oraz z tego, że na wartość pomiaru wpływają również czynniki zewnętrzne, np. warunki środowiskowe w trakcie prowadzenia pomiarów, ruch powietrza w pomieszczeniach itp.

Z uwagi na ograniczony stan wiedzy na temat toksycznego działania cząstek o wymiarach nanometrycznych i niedostateczne dane na temat zagrożeń dla zdrowia osób użytkujących wyroby zawierające nanocząstki należałoby, w miarę możliwości, ograniczać ich stosowanie lub zastępować je innymi substancjami. Gdy nie jest to możliwe, narażenie pracowników powinno być minimalizowane poprzez stosowanie środków zapobiegawczych: technicznej kontroli u źródła emisji, środków organizacyjnych i ochrony osobistej.

Do kompleksowej oceny ekspozycji na cząstki ultradrobne konieczne wydaje się uwzględnienie wszystkich analizowanych parametrów, nie tylko dotychczas stosowanego parametru, jakim jest stężenie masowe. Może to sprawiać trudności związane zarówno z wyborem odpowiedniej aparatury, jak i opracowaniem właściwej metodyki do

oceny narażenia indywidualnego na cząstki o wymiarach nanometrycznych oraz ustaleniem kryteriów tej oceny.

WNIOSKI

Podczas wykonywania prac związanych z obróbką (ścieraniem i przesypywaniem) wybranych materiałów budowlanych obserwowano wzrost w zakresie wszystkich analizowanych parametrów określających stopień emisji cząstek stałych, tj. ich stężenia liczbowego (1,5–13 razy), powierzchniowego (1,2–4 razy) i wagowego (4,5–11 razy).

Przeciętne średnice cząstek emitowanych podczas analizowanych procesów były w każdym przypadku mniejsze niż średnice cząstek tła.

Stężenie masowe analizowanych cząstek wzrosło podczas badanych procesów od 4,5 raza do ponad 11 razy w zależności od wykonywanych czynności, użytego materiału i mierzonej frakcji aerozolu. Analiza udziału poszczególnych frakcji wymiarowych aerozolu wykazała, że podczas przesypywania nanobetonu udział cząstek najdrobniejszych ($< 1 \mu\text{m}$) wynosił ponad 50–60% ogółu analizowanych cząstek w zakresie stężenia masowego.

Powyższe ustalenia potwierdzają, że cząstki ultradrobne uwalniane w procesach związanych z obróbką materiałów budowlanych mogą stanowić czynnik ryzyka zdrowotnego osób narażonych, a także wskazują potrzebę zdobywania wiedzy na temat stężeń cząstek ultradrobnych i nanocząstek w środowisku pracy. Wskazują również na konieczność wprowadzenia lepszej kontroli w celu ograniczenia ekspozycji na cząstki o wymiarach nanometrycznych.

PIŚMIENNICTWO

1. Raki L., Beaudoin J., Alizadeh R., Makar J., Sato T.: Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials* 2010;3:918–942, <https://doi.org/10.3390/ma3020918>
2. Saloma A.N., Iswandi I., Mikrajuddin A.: Improvement of concrete durability by nanomaterials. *Procedia Eng.* 2015; 125:608–612, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.078>
3. Mann S.: Nanoforum report: Nanotechnology and construction [Internet]. European Nanotechnology Gateway 2006 [cytowany 3 kwietnia 2018]. Adres: <https://nanotech.law.asu.edu>
4. Jones W.F., Gibb A., Goodier C., Bust P., Song M., Jin J.: Nanomaterials in construction – What is being used, and where? *Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Construction materials*. ICE Publishing, United Kingdom 2016, <https://doi.org/10.1680/jcoma.16.00011>

5. Said A.M., Zeidan M.S., Bassuoni M.T., Tian Y.: Properties of concrete incorporating nano-silica. *Constr. Build. Mater.* 2012;36:838–844, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.044>
6. Hanus M.J., Harris A.T.: Nanotechnology innovations for the construction industry. *Prog. Mater. Sci.* 2013;58:1056–1102, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>
7. West G.H., Lippy B.E., Cooper M.R., Marsick D., Burrelli L.G., Griffin K.N. i wsp.: Toward responsible development and effective risk management of nano-enabled products in the U.S. construction industry. *J. Nanopart. Res.* 2016; 18:49, <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3352-y>
8. Pacheco-Torgal F., Jalali S.: Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Constr. Build. Mater.* 2011;25:582–590, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.07.009>
9. Jones W., Gibb A., Goodier C., Bust P., Jin J., Song M.: Nanomaterials in construction and demolition – How can we assess the risk if we don't know where they are? *J. Phys. Conf. Ser.* 2015;617:12031, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/617/1/012031>
10. Gwinn M.R., Vallyathan V.: Nanoparticles: Health effects – pros and cons. *Environ. Health Perspect.* 2006;114:1818–1825, <https://doi.org/10.1289/ehp.8871>
11. Gilmour S.P., Ziesenis A., Morrison E.R., Vickers M.A., Drost E.M., Ford I. i wsp.: Pulmonary and systemic effects of short-term inhalation to ultrafine carbon black particles. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2004;195:35–44, <https://doi.org/10.1016/j.taap.2003.10.003>
12. Radomski A., Jurasz P., Alonso-Escolano D., Drews M., Morandi M., Malinski T. i wsp.: Nanoparticle induced platelet aggregation and vascular thrombosis. *Br. J. Pharmacol.* 2005;146:882–893, <https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0706386>
13. Schulte P.A., Schaubauer-Berigan M.K., Mayweather C., Gareci C.L., Zumwalde R., McKernan J.L.: Issues in development of epidemiologic studies of workers exposed to engineered nanoparticles. *J. Occup. Environ. Med.* 2009; 51(3):323–335, <https://doi.org/10.1097/JOM.0b013e3181990c2c>
14. Pietroiusti A., Stockmann-Juvala H., Lucaroni F., Savolainen K.: Nanomaterial exposure, toxicity, and impact on human health. *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* 2018;10(5):e1513, <https://doi.org/10.1002/wnan.1513>
15. Broekhuizen P., Broekhuizen F., Cornelissen R., Reijnders L.: Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. *J. Nanopart. Res.* 2011;13:447–462, <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0195-9>
16. Gibb A., Jones W., Goodier C., Bust P., Song M., Jin J.: Nanotechnology in construction and demolition: What we know, what we don't [Internet]. Institution of Occupational Safety and Health, Wigston 2017 [cytowany 26 kwietnia 2018]. Adres: www.iosh.co.uk/nanotechnology
17. Azarmi F., Prashant K., Mulheron M.: The exposure to coarse, fine and ultrafine particle emissions from concrete mixing, drilling and cutting activities. *J. Hazard. Mater.* 2014;27:268–279, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.003>
18. Kumar P., Morawska L.: Recycling concrete: An undiscovered source of ultrafine particles. *Atmos. Environ.* 2014;90:51–58, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.035>
19. Kumar P., Mulheron M., Som C.: Release of ultrafine particles from three simulated building processes. *J. Nanopart. Res.* 2012;14:771, <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0771-2>
20. Kumar P., Fennell P., Langley D., Britter R.: Pseudo-simultaneous measurements for the vertical variation of coarse, fine and ultra fine particles in an urban street canyon. *Atmos. Environ.* 2008;42:4304–4319, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.010>
21. Kumar P., Fennell P., Hayhurst A., Britter RE.: Street versus rooftop level concentrations of fine particles in a Cambridge street canyon. *Boundary Layer Meteorol.* 2009; 131:3–18, <https://doi.org/10.1007/s10546-008-9300-3>
22. Asadi S., Hassan M.M., Dylla H.: Characterization of nanoparticles released during asphalt and concrete laboratory activities. *Int. J. Pavement Res. Technol.* 2014;7(3):211–217, [https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2014.7\(3\).211](https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2014.7(3).211)
23. Yip M., Madl P., Wiegand A., Hoffmann W.: Exposure assessment of Diesel bus emissions. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2006;3(4):309–315, <https://doi.org/10.3390/ijerph2006030038>
24. Wang Y., Zhu Y., Salinas R., Ramirez D., Karnae S., John K.: Roadside measurements of ultrafine particles at a busy urban intersection. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2008;58: 1449–1457, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.58.11.1449>
25. Kuuluvainen H., Ronkko T., Jarvinen A., Saari S., Karjalainen P., Lahde T. i wsp.: Lung deposited surface area size distribution of particulate matter in different urban areas. *Atmos. Environ.* 2016;136:105–113, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.04.019>
26. Geiss O., Bianchi I., Barreri-Moreno J.: Lung-deposited surface area concentration measurement in selected occupational and non-occupational environments. *J. Aerosol Sci.* 2016;96:24–37
27. Iavicoli I., Fontana L., Pingue P., Todea A.M., Asbach C.: Assessment of occupational exposure to engineered na-

- nomaterials in research laboratories using personal monitors. *Sci. Total Environ.* 2018;627:689–702, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.260>
28. Azarmi F, Kumar P, Mulheron M., Colaux J.L., Jeynes C., Adhami S. i wsp.: Physicochemical characteristics and occupational exposure to coarse, fine and ultrafine particles during building refurbishment activities. *J. Nanopart. Res.* 2015;17(343):1–19, <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3141-z>