

Żaklina KONOPACKA, Zbigniew NĘDZA, Michał STOPA<sup>1</sup>

## **OZNACZANIE WOLNEJ KRYSZALICZNEJ KRZEMIONKI W PYŁACH EMITOWANYCH NA STANOWISKACH PRACY W GÓRNICTWIE SKALNYM**

Dla oceny narażenia zawodowego na pyły emitowane na stanowiskach pracy w zakładach górnictwa skalnego należy oznaczyć zawartość wolnej krystalicznej krzemionki, będącą podstawą do określenia wartości NDS zgodnie z przepisami. Aktualnie w Polsce większość laboratoriów oznacza tę zawartość metodą chemiczną. Nieliczne laboratoria do jej oznaczania stosują metodę spektrofotometrii w podczerwieni. Przedstawiono wyniki oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki dla sześciu próbek pyłu, pobranych w trakcie eksploatacji różnych kopalni. Oznaczenie krzemionki wykonano przywołanymi metodami w dwóch akredytowanych laboratoriach.

### **1. WSTĘP**

W zakładach górnictwa skalnego zagrożenie pyłem występuje na stanowiskach związanych z urabianiem kopaliny oraz jej obróbką i przeróbką. Duże stężenia pyłu są na stanowiskach: górnika skalnika, operatora palnika termicznego, operatora perforatora, operatora wiertnicy, kliniarza, kamieniarza oraz operatora łupiarzki.

Ocena narażenia na pyły polega na wykonaniu pomiarów stężeń pyłów na stanowiskach pracy, określeniu wskaźników ekspozycji na pyły w odniesieniu do całodziennego czasu pracy i porównaniu uzyskanych wskaźników ekspozycji z wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń pyłów (NDS-ów).

<sup>1</sup> Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii PWr., zaklina.konopacka@pwr.edu.pl, zbigniew.nedza@pwr.edu.pl, michal.stopa@pwr.edu.pl

Wyniki oceny narażenia są podstawą oceny ryzyka zawodowego oraz doboru środków ochrony przed zapyleniem. W Polsce ocenę narażenia zawodowego przeprowadza się na podstawie ogólnej strategii pomiarów i norm: PN-EN 689:2002, PN-/Z-04008/07, 2002 oraz Rozporządzenia *ws. badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy*. Kryteria oceny narażenia oraz rodzaj niezbędnych badań wraz z podaniem wartości dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy określa Rozporządzenie *ws. najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy*.

Od początku XX wieku prowadzone są systematycznie badania nad chorobami płuc o etiologii pyłowej, które wyjaśniły już wiele zagadnień związanych ze szkodliwym działaniem pyłów, zawierających wolną krystaliczną krzemionkę. Krystaliczny dwutlenek krzemu  $\text{SiO}_2$  występujący w środowisku pracy jest obecnie powszechnie uznanym czynnikiem etiologicznym krzemicy płuc (*silicosis*). Zostało to wielokrotnie udowodnione doświadczalnie, jak również potwierdzone wynikami badań epidemiologicznych. Z punktu widzenia anatomopatologicznego pylice obejmują bardzo zróżnicowane zmiany morfologiczne. Mogą to być złoże pyłu w tkance płucnej nie wywołujące reakcji (pyły obojętne, np. dwutlenek tytanu  $\text{TiO}_2$ ) lub postępujący patologiczny rozwój tkanki łącznej w płucach (pyły o działaniu zwłókniającym). Szczególnie przy wydobywaniu i obróbce surowców mineralnych może dochodzić do emisji pyłów o wysokich stężeniach i dużym stopniu rozdrobnienia, które najczęściej zawierają w swoim składzie wolną krystaliczną krzemionkę, najważniejszy czynnik powodujący rozsiany dyfuzyjny lub guzkowaty rozwój tkanki łącznej w płucach.

W rozwoju krzemicy płuc, obok stężenia pyłu i zawartości wolnej krystalicznej krzemionki, decydującą rolę odgrywa czas ekspozycji. Charakterystyczne dla krzemicy jest to, że po zakończeniu ekspozycji na pył, zmiany pylicze w płucach nadal się rozwijają. Wśród możliwych przyczyn szkodliwego działania różnych odmian krystalicznych  $\text{SiO}_2$  można również wymienić:

- występowanie aktywnej powierzchni cząstek wolnej krystalicznej krzemionki,
- działanie na układy immunologiczne (odpornościowe).

Ze względu na skutki zdrowotne najważniejsze są cząstki o średnicy poniżej  $\text{Ø}7 \mu\text{m}$ , umożliwiające ich przeniknięcie do obszaru wymiany gazowej. Ta frakcja pyłu nazywa się frakcją respirabilną i jest odpowiedzialna za rozwój pylicy płuc, większości nowotworów oraz zapalenia pęcherzyków płucnych. Należy jednak zaznaczyć, że pył nierespirabilny (osadzający się w obrębie górnych dróg oddechowych i w obszarze tchawiczo-oskrzelowym) nie może być traktowany jako obojętna biologicznie część składowa aerozolu. Część nierespirabilna pyłu, uszkadzając mechanizm eliminacji pyłu z organizmu przez niszczenie nabłonka migawkowego (przewlekłe nieżyty oskrzeli) powoduje, że wnikanie pyłu do obszaru pęcherzykowego staje się łatwiejsze (*Nauka o pracy...*, 1999).

## 2. WARTOŚCI DOPUSZCZALNE STĘŻEŃ PYŁU KRYSZALICZNEJ KRZEMIONKI

Przewidywana w Polsce zmiana przepisów, dotyczących oceny narażenia na pyły, związana będzie z przyjęciem nowych wartości NDS oraz koniecznością stosowania do oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki tylko metody spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni. W tabeli 1 przedstawiono wartości dopuszczalnych stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy, zalecane przez ACGIH (Amerykańską Konferencję Rządowych Higienistów Przemysłowych), NIOSH (Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia) w USA oraz normatywy przyjęte w różnych krajach (Maciejewska, 2007). Jak z tabeli tej wynika wartości normatywne dla krystalicznej krzemionki są wyrażane w dwojaki sposób, jako:

- dopuszczalna masa respirabilnej frakcji pyłu krystalicznej krzemionki,
- polimorficzna odmiana w 1 m<sup>3</sup> powietrza pobranego na stanowisku pracy, odniesiona do 8- lub 10-godzinnego dnia pracy i 40-godzinnego tygodnia pracy.

Inny sposób – to ograniczanie stężenia pyłu zawierającego krystaliczną krzemionkę w określonych przedziałach procentowej zawartości, bądź obliczanie wartości normatywu wg podanego wzoru, z uwzględnieniem udziału kwarcu lub WKK. Tak określone wartości dopuszczalne stężeń, po przeliczeniu na 100% krystalicznej krzemionki, odpowiadają nie jednej wartości normatywu wyrażonego masą pyłu w jednostce objętości powietrza, lecz zawarte są w przedziale stężeń (Maciejewska, 2007).

Jak wynika z tabeli 1, w większości krajów europejskich wielkości dopuszczalne dla respirabilnej krystalicznej krzemionki nie przekraczają 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Liczące się w świecie organizacje amerykańskie zajmujące się ochroną zdrowia ACGIH i NIOSH zalecają natomiast wielkości dopuszczalne na poziomie 0,025–0,05 mg/m<sup>3</sup> dla frakcji respirabilnych kwarcu, krystobalitu i trydymitu.

Odnosząc się do krajowych regulacji prawnych należy stwierdzić, że nie zostały ustalone jednoznaczne normatywy dla krystalicznej krzemionki, a jedynie jej udział procentowy w pyle, decyduje o NDS dla pyłu respirabilnego. Przeliczeniowy NDS dla respirabilnej krystalicznej krzemionki przyjmuje wartości 0,02–0,5 mg/m<sup>3</sup>.

Przyjęty w Polsce sposób określania wielkości dopuszczalnej dla respirabilnego pyłu przemysłowego, powoduje istotne różnicowania w ocenie narażenia, uzależnione od procentowego udziału WKK.

Przez krajowych higienistów podnoszony jest problem zmian regulacji prawnych i normatywnych; wnioskowane są projekty ustalenia NDS dla respirabilnej krystalicznej krzemionki na poziomie 0,05 mg/m<sup>3</sup> oraz harmonizacji i unifikacji metod badawczych, a także terminologii podstawowych pojęć wg kryteriów zdrowotnych (Stefanicka, 2012).

Tab. 1. Wartości dopuszczalne stężeń krzemionki krystalicznej w środowisku pracy

Tab. 1. Limit values of SiO<sub>2</sub> concentration for workplace (Maciejewska, 2007)

Kraj	Odmiany	Frakcja pyłu	Wartość dopuszczalna [mg/m <sup>3</sup> ]	Zakres wartości w przeliczeniu na 100% SiO <sub>2</sub>
Polska	pyły zawierające wolną krystaliczną krzemionkę >50%	respirabilna	0,3	0,15–0,3
		wdychalna	2,0	1,0–2,0
	pyły zawierające wolną krystaliczną krzemionkę 2–50%	respirabilna	1,0	0,02–0,5
		wdychalna	4,0	0,08–2,0
USA ACGIH	krzemionka krystaliczna α kwarc krystobalit	respirabilna	0,025	—
USA NIOSH	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	—
Australia			0,1	
Austria			0,15	
Czechy			0,1	
Irlandia			0,05	
Włochy			0,05	
Francja Hiszpania	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,5	—
Niemcy	kwarc krystobalit trydymit	—	brak normatywu; pracodawcy zobowiązani do minimalizowania zagrożenia	
Dania	kwarc	respirabilna wdychalna	0,1 0,3	—
Wielka Brytania	krzemionka krystaliczna	respirabilna wdychalna	0,1 6,0	—
Japonia OEL-C Occupational Exposure Limit Ceiling OEL Occupa- tional Expo- sure Limit	krzemionka krystaliczna	respirabilna	0,03	—
	pyły < 10% wolnej krzemionki	respirabilna wdychalna	1,0 4,0	0,01–0,1 0,04–0,4

### 3. PORÓWNANIE WYNIKÓW

Oznaczenie wolnej krystalicznej krzemionki można wykonać metodą chemiczną polegającą na tym, że nierozpuszczalną wolną krzemionkę przeprowadza się w rozpuszczalny krzemian alkaliczny poprzez stapianie z węglanami, który tworzy z molibdenianem amonu zabarwiony na żółto kompleks molibdenowy – dający się przeprowadzić w tzw. błękit molibdenianowy za pomocą odczynników o właściwościach redukujących. Obydwa kompleksy krzemowo molibdenowe mogą być podstawą kolorymetrycznych metod (PN/91/Z-04018/04: 1991) oznaczania wolnej krzemionki w pyłe. Ten sposób oznaczania krzemionki jest stosowany aktualnie przez większość laboratoriów w Polsce.

Według projektowanej zmiany przepisów, dotyczących oceny narażenia zawodowego na pyły, metoda kolorymetryczna (chemiczna) będzie zastąpiona metodą fizyczną – spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni. Zawartość krzemionki określana będzie we frakcji respirabilnej. W metodach fizycznych można wykorzystać dyfrakcyjne widma rentgenowskie lub widma w zakresie podczerwieni. Analiza widm rentgenowskich lub widm IR umożliwia także mineralogiczną analizę pyłu (identyfikację faz krystalicznych). Metoda rentgenowska stosowana jest w Polsce sporadycznie, metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni (PN-91/Z-04018/02, 1991, PN-91/Z-04018/03, 1991) jest stosowana jeszcze przez niewielką liczbę laboratoriów.

Do badań porównawczych oznaczania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki wytypowano 6 zakładów eksploatujących kopaliny skalne: Granit Strzegom SA, Kopalnia Kośmin, Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych, Kopalnia Radkowice, Granit Wiatrak Sp. z o.o., Kopalnia Ogorzelec. Badania przeprowadzone były na pobranych z tych zakładów próbek granitu, mączki skaleniowej, bazaltu, granitognejsu i granodiorytu. Próby powietrza pobierane były w na stanowiskach pracy pyłomierzami SKC, z głowicami do poboru frakcji wdychanej, przez 390–415 minut na filtry polipropylenowe FIPRO produkcji Instytutu Włókiennictwa w Łodzi. Masa pyłu na filtrach wynosiła od 414 do 536 mg.

Oznaczenie zawartości wolnej krystalicznej krzemionki wykonano przy zastosowaniu metody spektrofotometrii absorpcyjnej w Laboratorium Bezpieczeństwa Pracy Wydziału Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii oraz metodą kolorymetryczną w Laboratorium Badawczym Envilab-Eko we Wrocławiu. Są to laboratoria mające akredytację Polskiego Centrum Akredytacji na oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki wyżej wymienionymi metodami (PN/91/Z-04018...). Oznaczenia krzemionki wykonywane były w obu laboratoriach przez doświadczonych pracowników, posiadających wieloletnią praktykę w stosowanych badaniach laboratoryjnych. Wyniki oznaczeń wraz z niepewnością pomiarów wyszczególniono w tabeli 2.

Tab. 2. Wyniki oznaczeń zawartości krystalicznej krzemionki w badanych pyłach  
 Tab. 2. Measurements results of crystalline silica

Próbka	Metoda; wynik oznaczenia [%]	
	kolorymetryczna	spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni
A – granit	19,68 ± 4,12	17,4 ± 0,4
B – granodioryt	9,44 ± 2,27	8,7 ± 0,2
C – mączka kwarcytowa	48,45 ± 11,62	41,1 ± 0,9
D – dolomit	3,46 ± 0,84	3,0 ± 0,1
E – granit	20,70 ± 4,97	18,7 ± 0,4
F – granitognejs	5,30 ± 1,27	4,1 ± 0,1

Wyniki otrzymane z metody kolorymetrycznej dla wszystkich 6 próbek są wyższe od wyników uzyskanych z metody spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni (tab. 2). Różnice te wynoszą dla próby: A – granitu 11,58%, B – granodiorytu 7,84%, C – mączki kwarcytowej 15,17%, D – dolomitu 13,29%, E – granitu 9,66%, F – granitognejsu 22,64%. Przyczyną uzyskania tak wysokich wartości może być niedostateczne rozpuszczenie zawartego w próbkach skalenia i prawdopodobnie innych krzemianów i glinokrzemianów (Maciejewska i in., 2005).

#### 4. ZAKOŃCZENIE

Metoda spektrometrii absorpcyjnej w podczerwieni, coraz powszechniej stosowana do oznaczania w pyłach zawartości wolnej krystalicznej krzemionki, charakteryzuje się dużą precyzją. Z uwagi na możliwość przeprowadzenia analizy przy małej masie pobranego materiału, wskazana jest do stosowania w przypadkach niewielkich zawartości krystalicznej krzemionki w próbkach lub niskich stężeniach pyłów w środowisku pracy.

Stosowanie do czasu wejścia w życie nowych przepisów dotyczących oceny narażenia na pył dotychczasowych metod oznaczania krzemionki (metoda kolorymetryczna oraz spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni), będzie związane z możliwością otrzymywania wyników oznaczania różniących się nieraz w dość istotny sposób.

#### LITERATURA

- MACIEJEWSKA A., 2007, *Podstawy oceny narażenia zawodowego na pył krystalicznej krzemionki w Polsce i na świecie*, Medycyna Pracy, 58(4), Instytut Medycyny Pracy im. J. Nofera w Łodzi.
- MACIEJEWSKA A., SADKOWSKA-STĄNCZYK I., KONDRATOWICZ G., 2005, *Wolna krystaliczna krzemionka (WKK) – porównanie metod jej oznaczania w pyłach całkowitych*, Medycyna Pracy, vol. 56(1), Instytut Medycyny Pracy im. J. Nofera, Łódź.

- Nauka o pracy – bezpieczeństwo, higiena, ergonomia, Zagrożenia czynnikami niebezpiecznymi i szkodliwymi w środowisku pracy*, 1999, t. 6, CIOP, Warszawa.
- PN-91/Z-04018/02, 1991, *Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki – Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.*
- PN-91/Z-04018/03, 1991, *Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki – Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe respirabilnym na stanowiskach pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni.*
- PN-91/Z-04018/04, 1991, *Ochrona czystości powietrza, Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki, Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną.*
- PN-/Z-04008/07, 2002, *Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.*
- PN-EN 689:2002, *Powietrze na stanowiskach pracy, Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategia pomiarowa.*
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r., ws. *badania i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy*, Dz.U.2011.33.166.
- Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r., ws. *najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy*, Dz.U.2014.817.
- STEFANICKA M., 2012, *Wybrane aspekty bezpieczeństwa oceny ryzyka zawodowego na krystaliczną krzemionkę w górnictwie skalnym według krajowych procedur polskich standardów higienicznych*, Górnictwo i Geologia XVII, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa PWr., nr 134, Studia i Materiały, nr 41, 253–266.

#### DETERMINATION OF FREE CRYSTALLINE SILICA DUSTS ISSUED AT WORK STATIONS IN ROCK MINING INDUSTRY

This paper presents the results of determination of free crystalline silica dust for six dust samples collected in rock mining industry environment during exploitation of different rocks. It was performed by two accredited laboratories using two different methods: chemical and infrared spectrophotometry. Results indicate differences between using methods.