

Nanoobiekty w przemysłowym środowisku pracy

Szymon Kamocki

szkam@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Definicje

Nanoskala – zakres wymiarów od 1 do 100 nm

Nanoobiekt – materiał, z którego jeden, dwa lub trzy wymiary zewnętrzne są w nanoskali

Nanocząstka – nanoobiekt o wszystkich wymiarach zewnętrznych w nanoskali

Agregat – cząstka zawierające silnie powiązane lub stopione cząstki których wypadkowa powierzchnia zewnętrzna jest znacznie mniejsza niż suma powierzchni poszczególnych składników

Aglomerat – zbiór słabo powiązanych cząstek lub agregatów, w którym ostateczna wielkość powierzchni zewnętrznej jest zbliżona do sumy powierzchni poszczególnych składników

Nanowłókno – nanoobiekt o dwóch wymiarach zewnętrznych w nanoskali i trzecim znacznie większym (nie musi być w nanoskali)

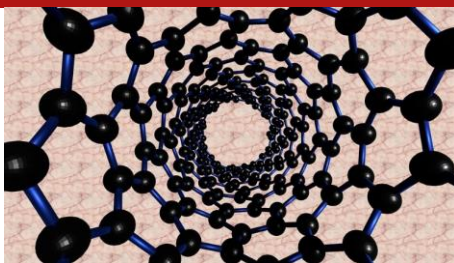


Specyfikacja techniczna ISO 80004-1:2023

Źródła nanoobjektów w miejscu pracy

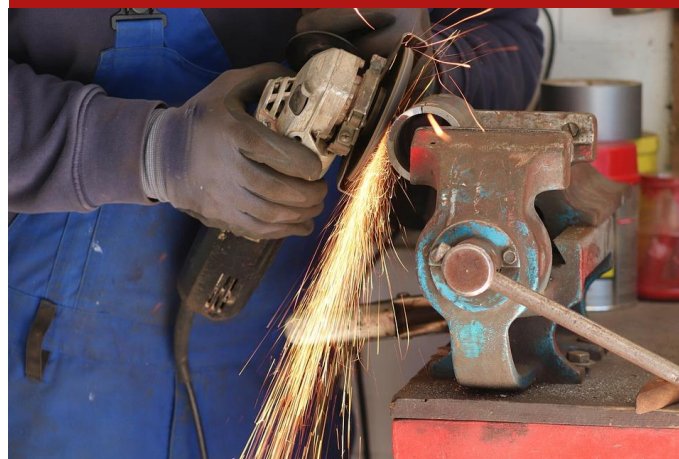
Procesy świadome

Procesy świadome w których nanoobjekty są stosowane lub produkowane. Może to być wytwarzanie nanorurek węglowych licznymi technikami, produkcja cząstek tlenku tytanu, depozycji różnego rodzaju pokryć i warstw metodami natryskowymi lub dezynfekcja przy pomocy nanocząstek srebra.



Procesy przypadkowe

Procesy i zdarzenia przypadkowe takie jak mielenie, kruszenie, szlifowanie, polerowanie, spawanie, transport, wycieki technologiczne, procesy termiczne



Otoczenie

Wraz z powietrzem atmosferycznym do miejsc pracy mogą być dostarczane nanooobjekty pochodzenia antropogenicznego oraz naturalnego. Naturalnymi zanieczyszczeniami są między innymi drobiny organiczne, pył wulkaniczny, pozostałości pożarów, aerozol morski



Narażenie i skutki zdrowotne

Narażenie

Układ oddechowy jest uważany za główną drogę narażenia ludzi na nanocząstki. Do narażenia dochodzi również poprzez skórę, oczy oraz nerw węchowy. W niewentylowanych pomieszczeniach nanocząstki mogą utrzymywać się w powietrzu nawet kilkanaście dni.

Akumulacja

Bardzo małe rozmiary cząstek powodują łatwość w przenikaniu barier biologicznych. Może dochodzić do akumulacji w organach a nawet pojedynczych komórkach. Do najbardziej zagrożonych układów zaliczamy układ oddechowy, sercowo naczyniowy, hormonalny oraz nerwowy (w tym mózg)

Zagrożenia

Wykazano że substancje o udowodnionej niskiej toksyczności, po rozdrobnieniu do rozmiarów nano, mogą nabywać właściwości toksycznych. Wykryto nawet że złoto uznawane za mało reaktywne w rozdrobnionej postaci wywołuje zmiany zapalne w pęcherzykach płucnych.



Rekomendowane limity

Nanocząstki powyżej 6 g/cm³

dla nanocząstek o gęstości **wyższej** niż **6 g/cm³**, należących do grupy cząstek biotrwałych, ziarnistych (niektóre nanopostacie metali, np. Au, Ag, Fe, Pb i tlenków metali, takich jak SnO₂, Fe_xO_y, CoO), proponowane bezpieczne stężenie wynosi **20000 cząstek/cm³**

Nanocząstki poniżej 6 g/cm³

dla nanocząstek o gęstości **niższej** niż **6 g/cm³** np. niektórych tlenków metali (ZnO, TiO₂, Al₂O₃), dendrymerów, nanoglinek, fulerenów, nano polimerów (polistyren), a także sadzy technicznej, SiO₂, itd. proponowane bezpieczne stężenie wynosi **40000 cząstek/cm³**

Nanowłókna

stężenie nanowłókien: węglowych i tlenków metali nie powinno przekroczyć **0,01 włókna/cm³**

Zalecane przez **WHO**, **CIOP-PIB**, **SER** (Sociaal-Economische Raad – ciało doradcze rządu holenderskiego), **IFA** (niemiecki Institut für Auslandsbeziehungen).

Metodyka

MINI-WRAS 1.371 (GRIMM) – spektrometr aerozoli o szerokim zakresie badawczym - mierzy cząstki o wielkości od 10 nm do 35 μm . Stosowany do określania zarówno stężenia liczbowego, jak i rozkładu wielkości cząstek zawieszonych w aerozolu



Aspirator GilAir Plus oraz próbnik MPS – do pobierania pyłów z powietrza na siateczki miedziane (Agar Scientific, Holey Carbon Film 400 Mesh Cu) do analizy SEM/EDS



Skaningowy mikroskop elektronowy, SEM Hitachi SU8010 – do analizy mikroskopowej próbek oraz spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) w celu analizy chemicznej próbek



Termohigrobarometr LAB-EL LB580 – rejestrator temperatury, ciśnienia atmosferycznego i wilgotności względnej powietrza



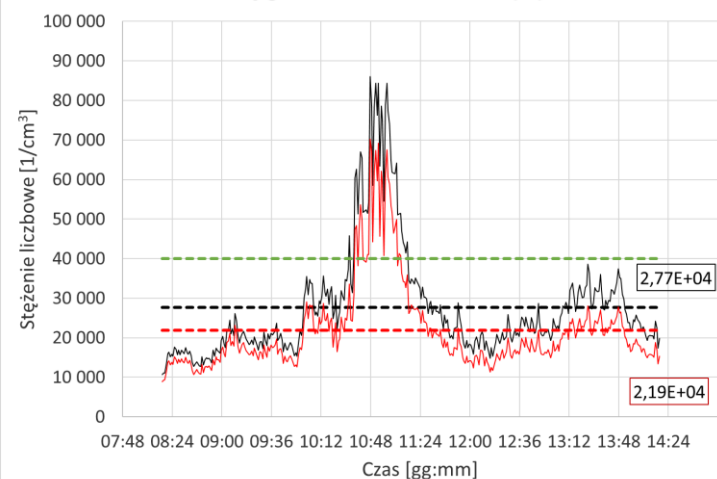


Przemysł piekarniczy

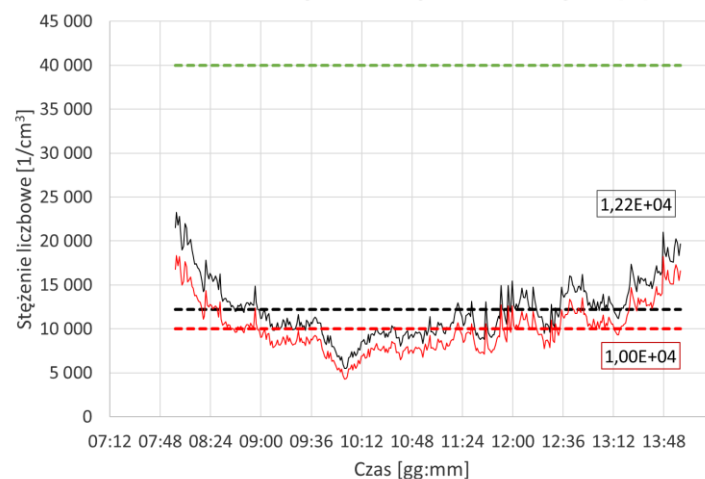


Stężenie liczbowe cząstek w przemyśle piekarniczym

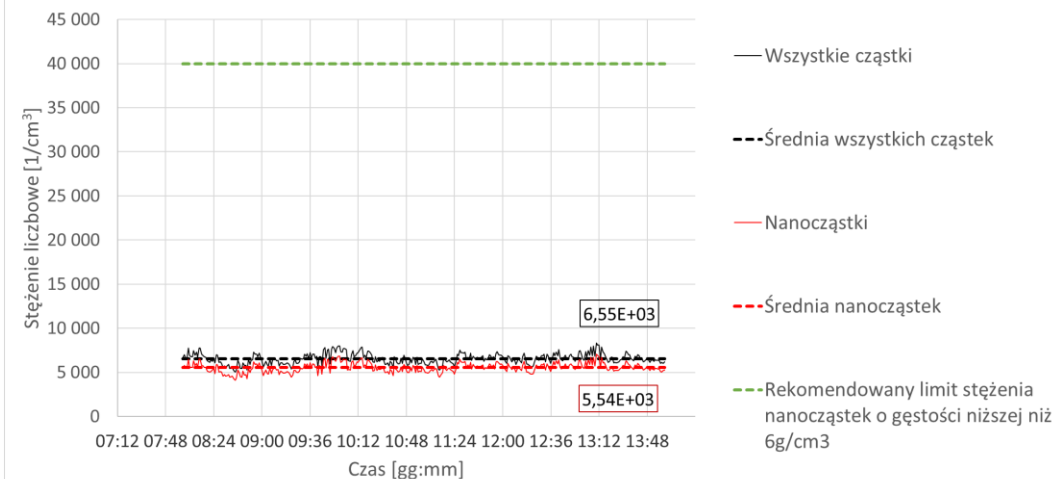
Przygotowanie ciasta (1)



Formowanie wyrobów piekarniczych (2)



Zasyp surowców (3)

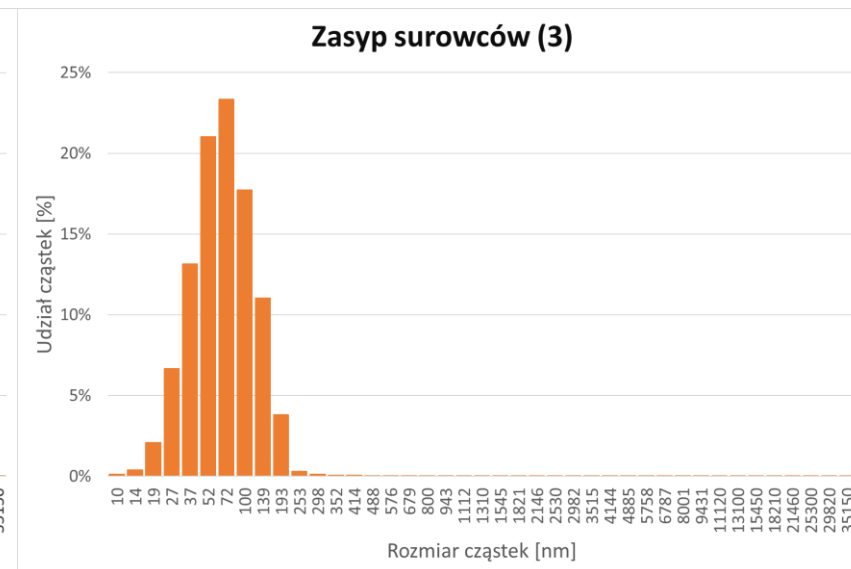
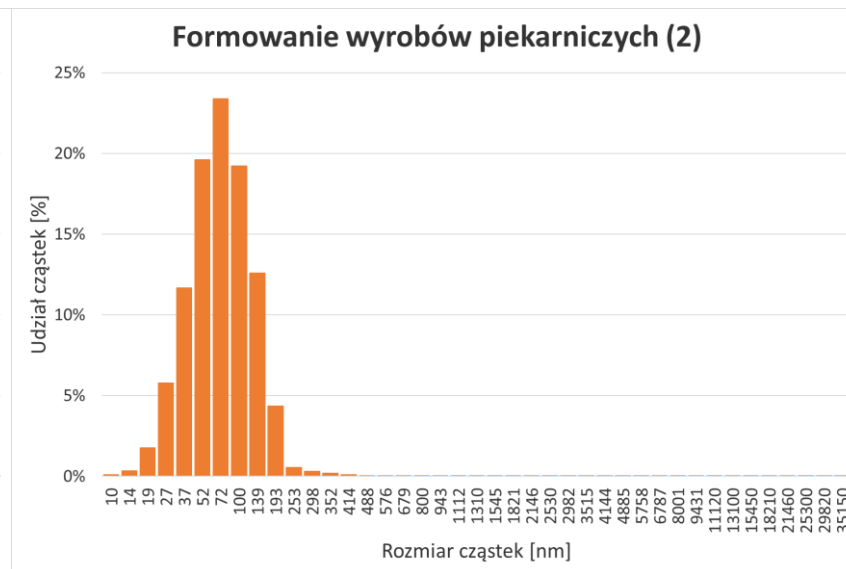
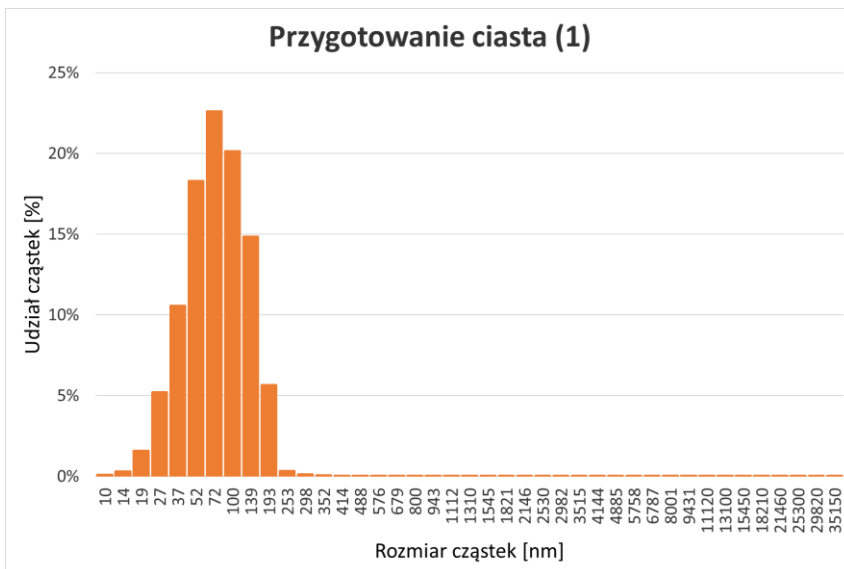


Współczynnik zmienności
wynosi 50,90%

Współczynnik zmienności
wynosi 27,32%

Współczynnik zmienności
wynosi 9,64%

Rozkład rozmiarów cząstek w przemyśle piekarniczym

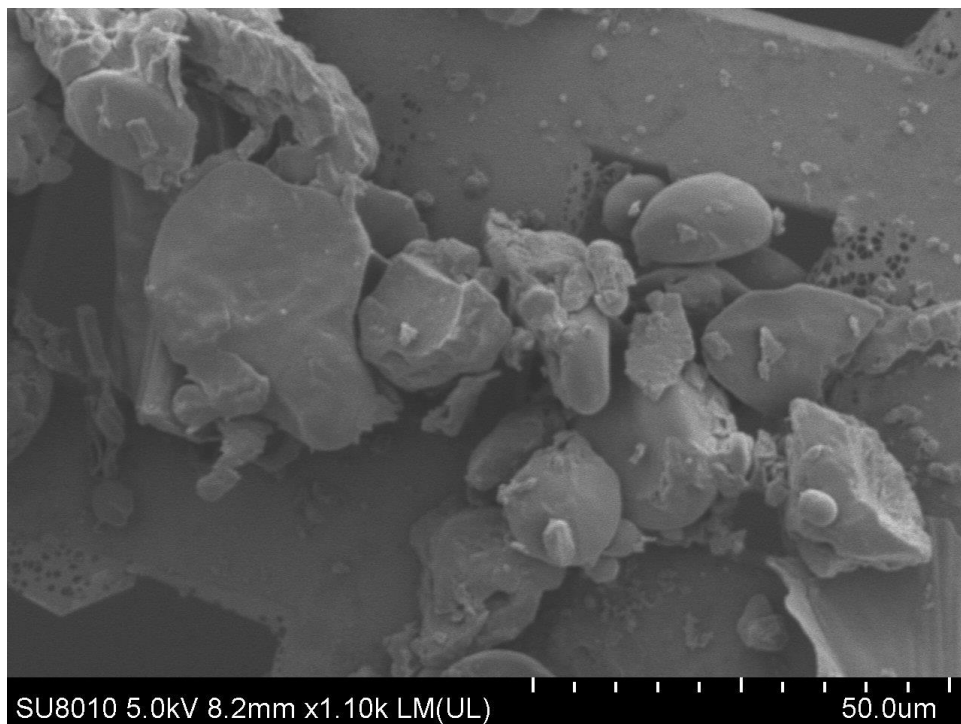


Fracja nano stanowi 79% rozkładu liczbowego

Fracja nano stanowi 82% rozkładu liczbowego

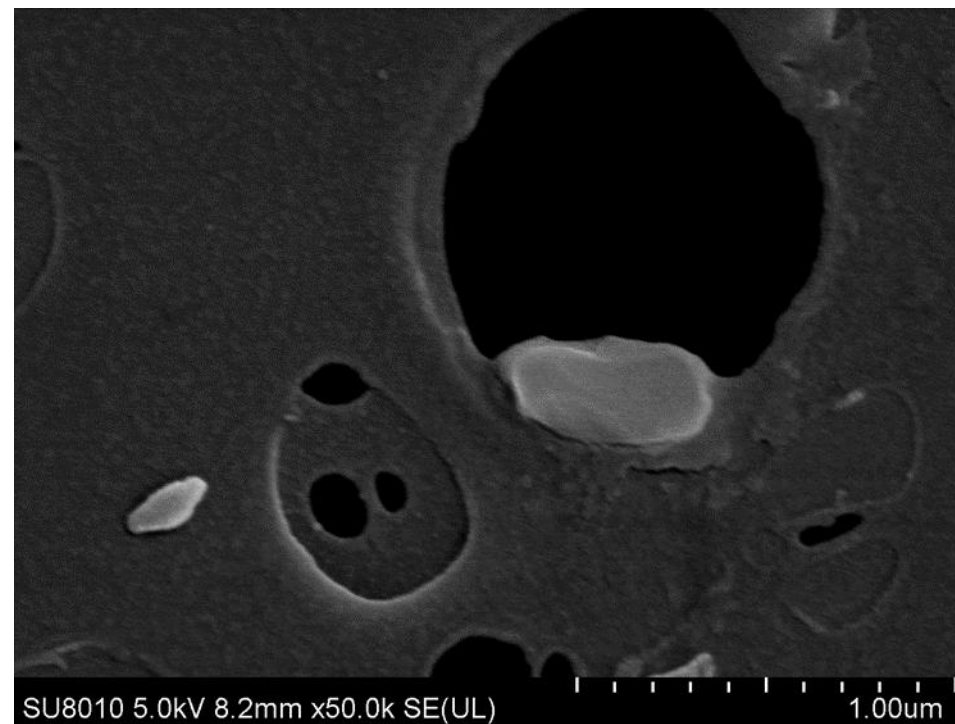
Fracja nano stanowi 85% rozkładu liczbowego

Morfologia cząstek w przemyśle piekarniczym



Cząstki pyłu mąki

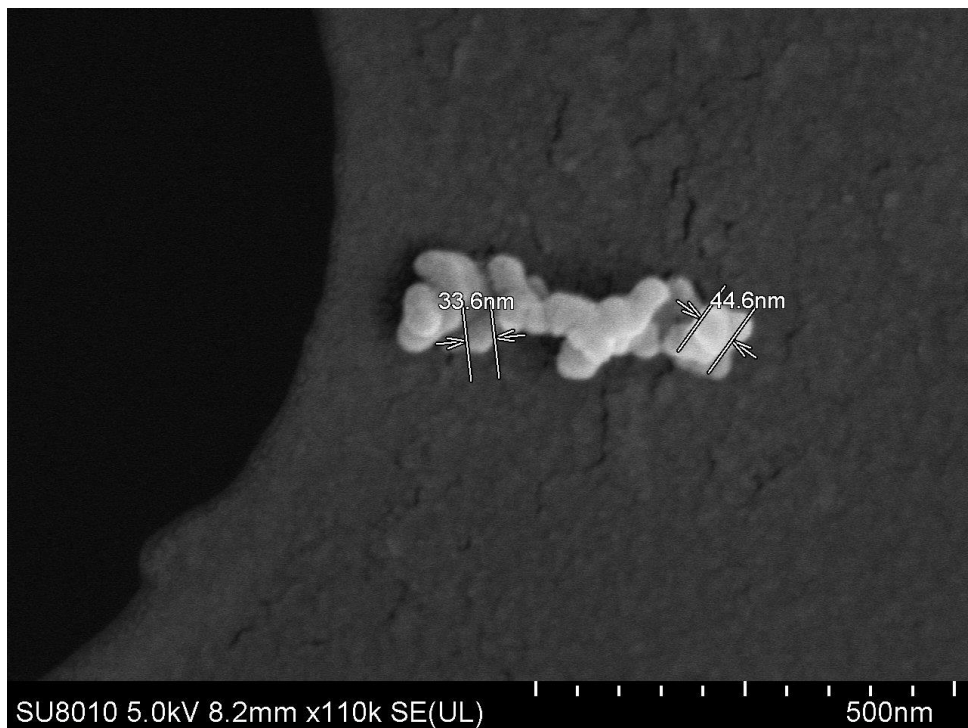
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 1 100 krotne



Nanocząstki pyłu mąki

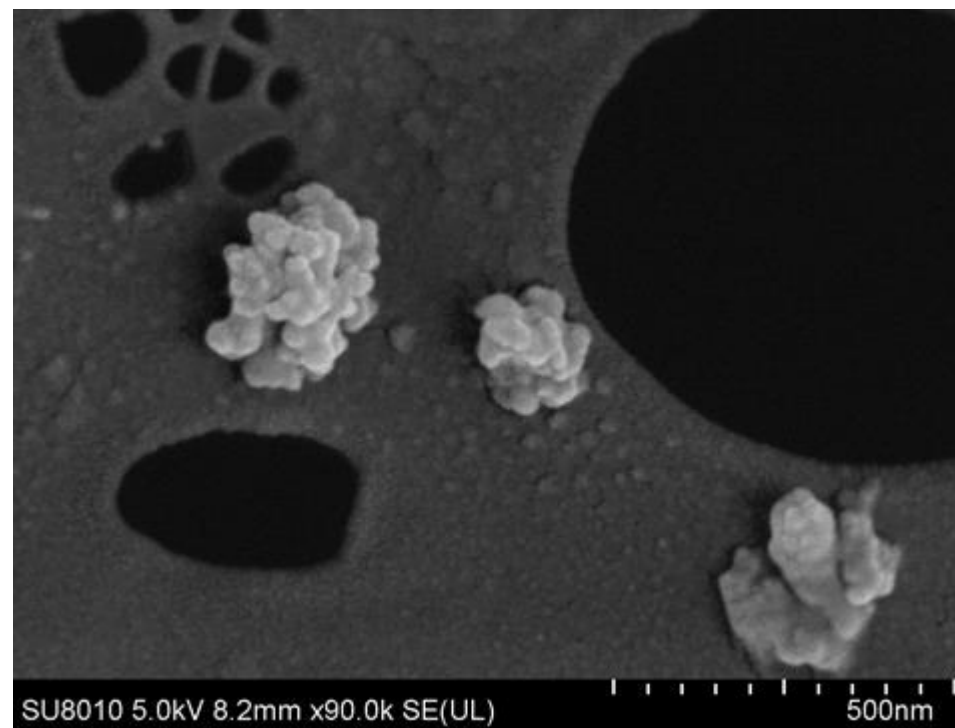
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 50 000 krotne

Morfologia cząstek w przemyśle piekarniczym



Agregat pyłu mąki

Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 110 000 krotne



Agregaty pyłu mąki

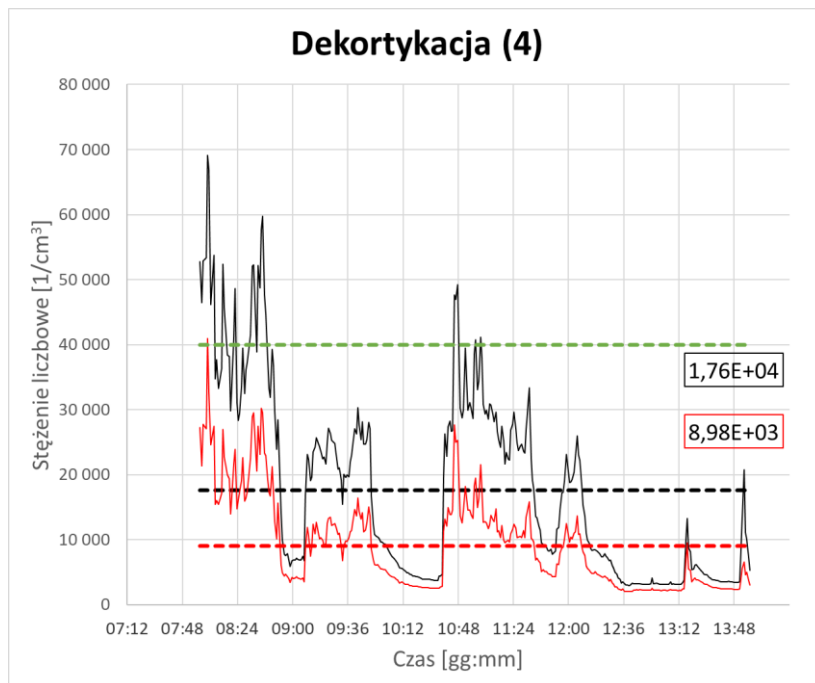
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 90 000 krotne



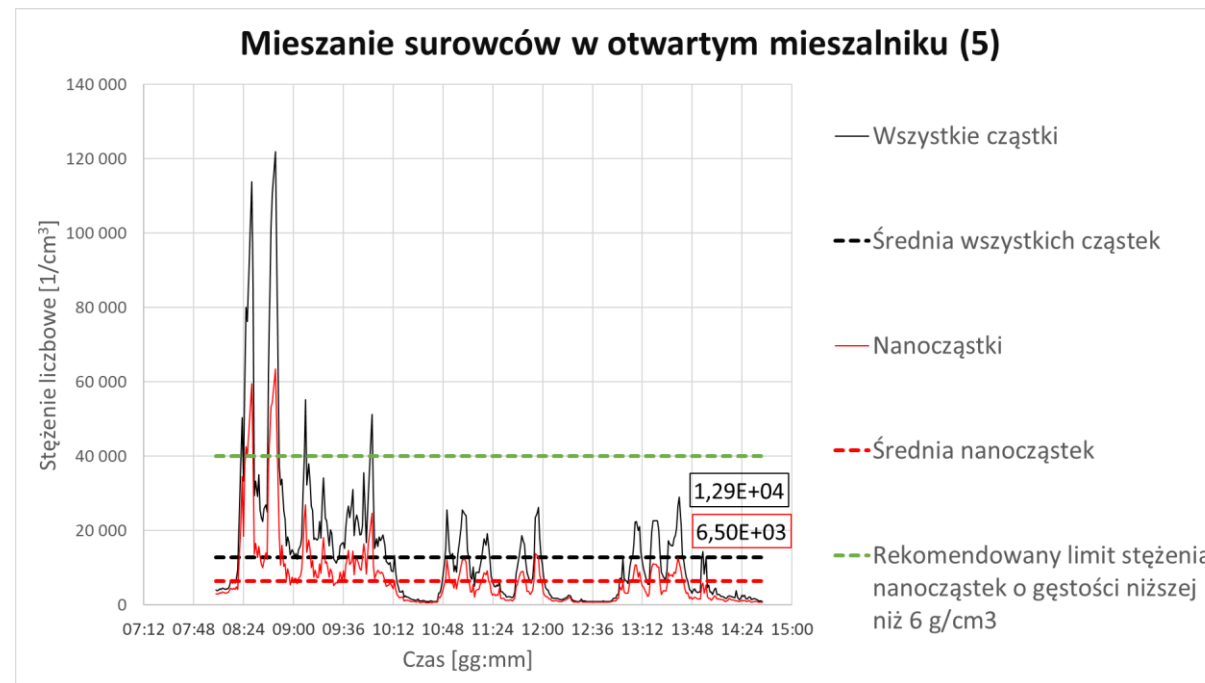
Przemysł włókienniczy



Stężenie liczbowe cząstek w przemyśle włókienniczym

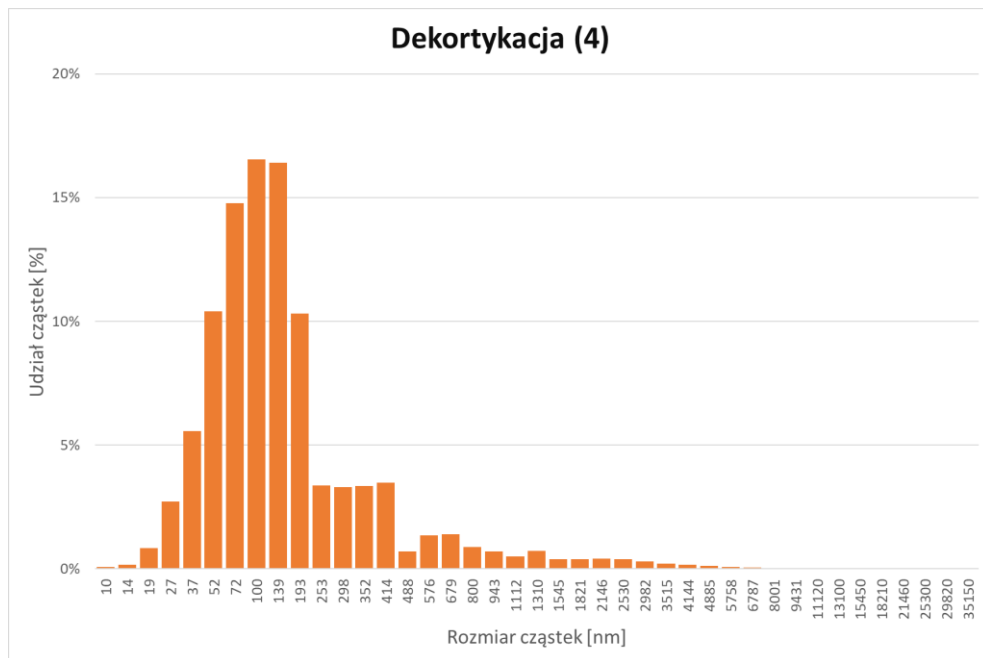


Współczynnik zmienności
wynosi 78,75%



Współczynnik zmienności
wynosi 126,98%

Rozkład rozmiarów cząstek w przemyśle włókienniczym

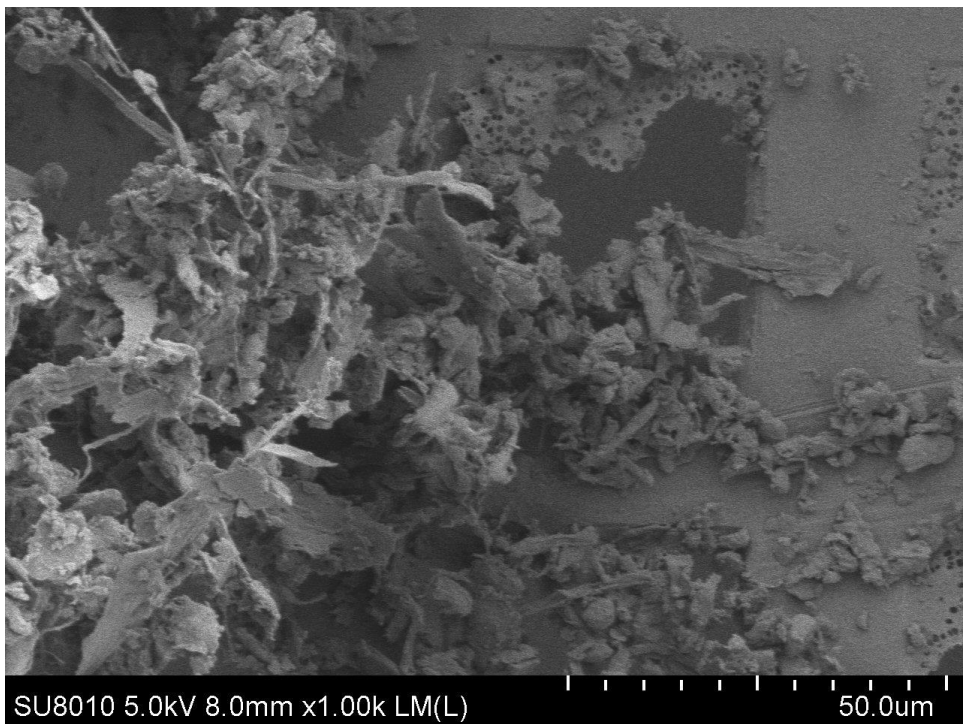


Fracja nano stanowi 51% rozkładu liczbowego



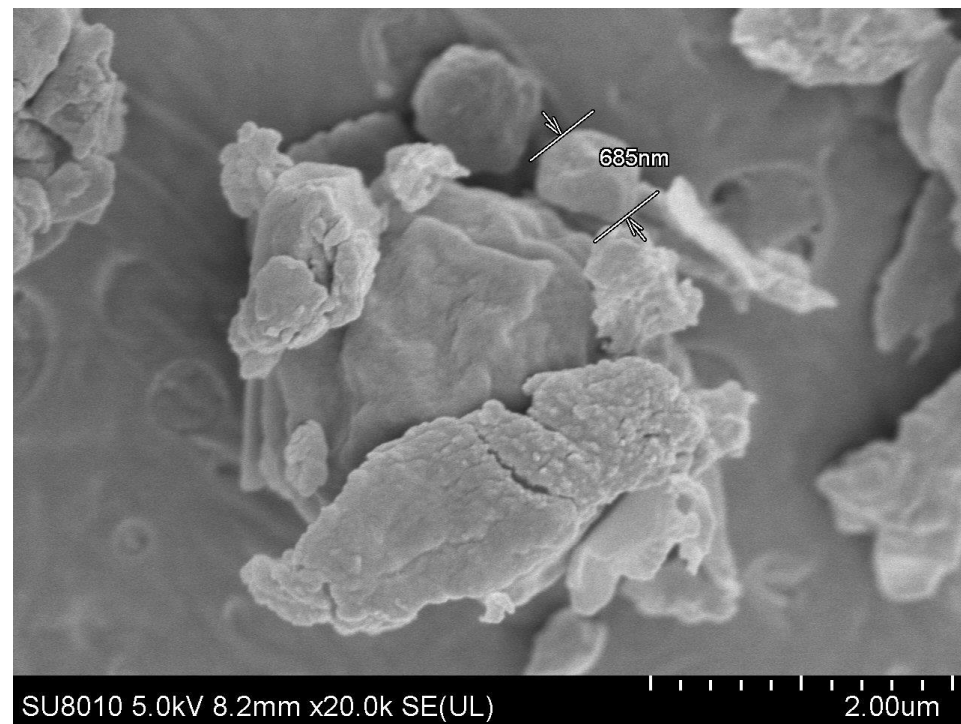
Fracja nano stanowi 50% rozkładu liczbowego

Morfologia cząstek w przemyśle włókienniczym



Cząstki pyłu roślinnego

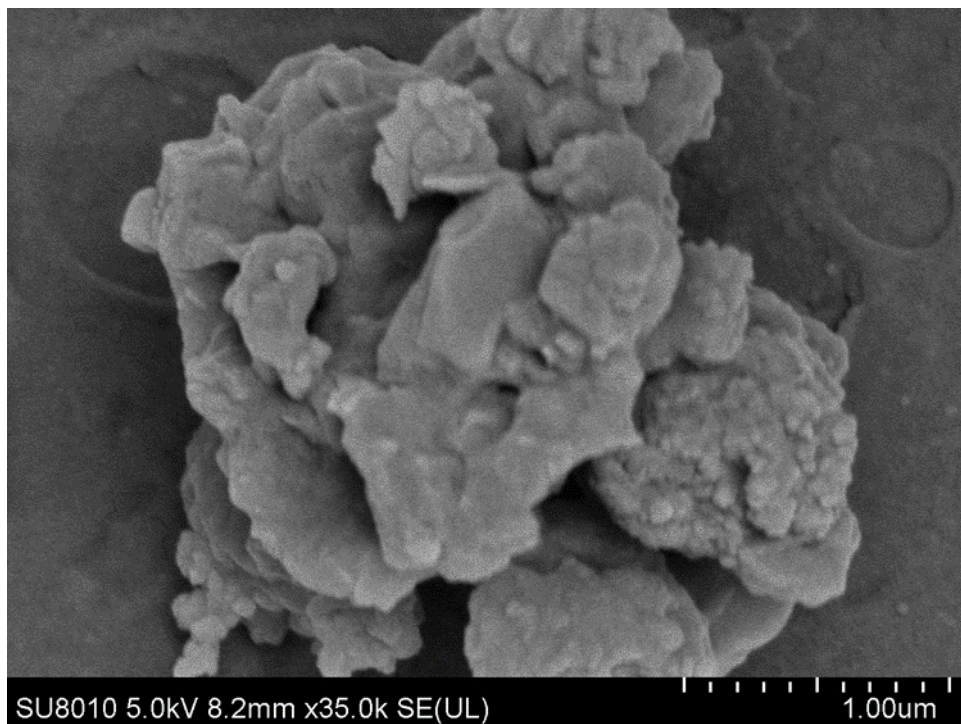
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 1 000 krotne



Cząstki pyłu roślinnego

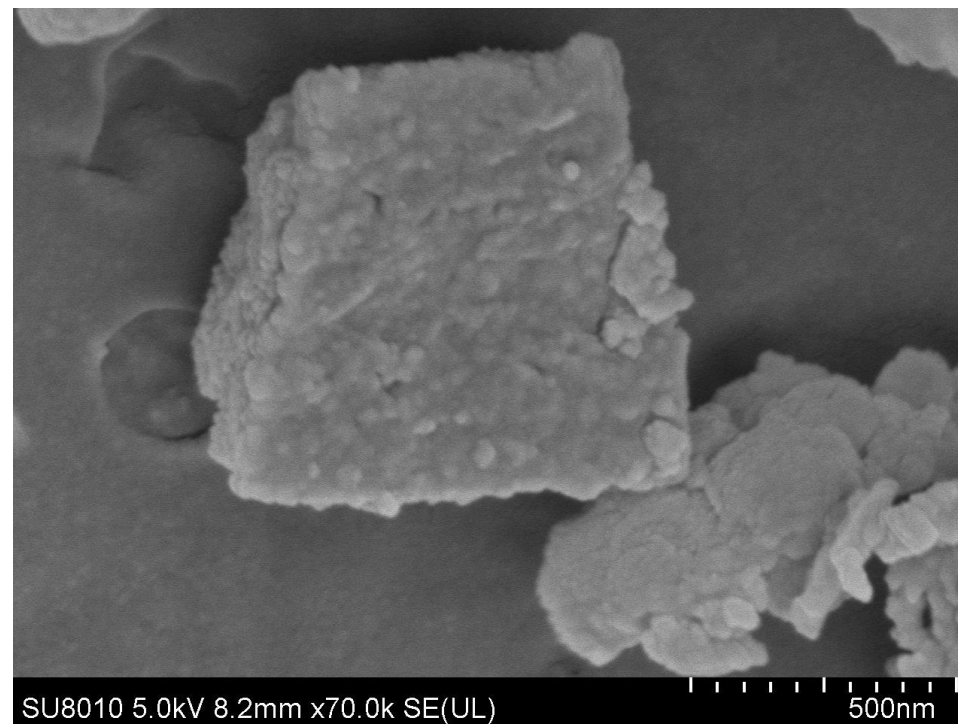
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 20 000 krotne

Morfologia cząstek w przemyśle włókienniczym



Aglomerat pyłu roślinnego

Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 35 000 krotne



Agregat pyłu roślinnego

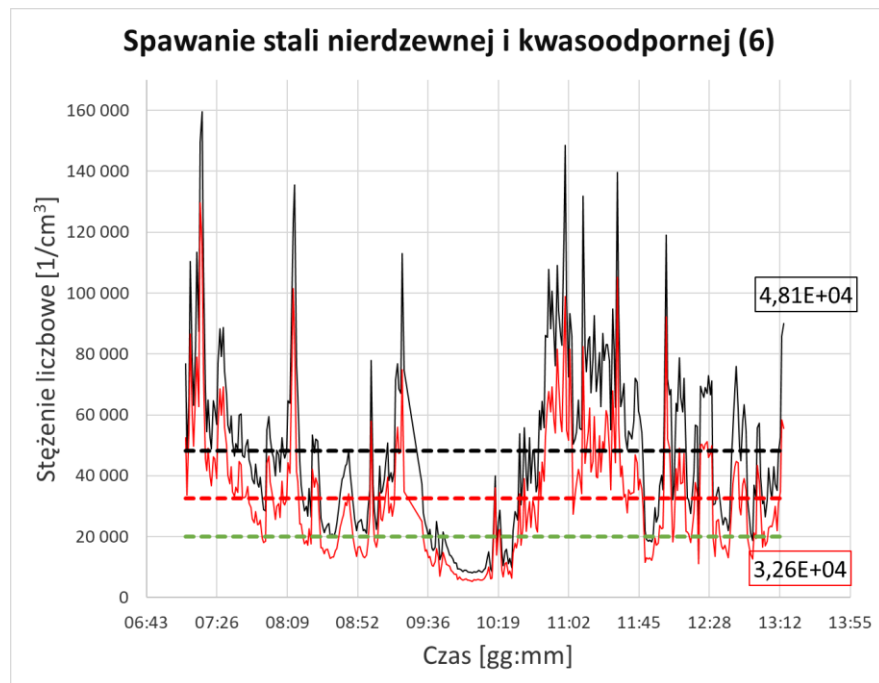
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 70 000 krotne



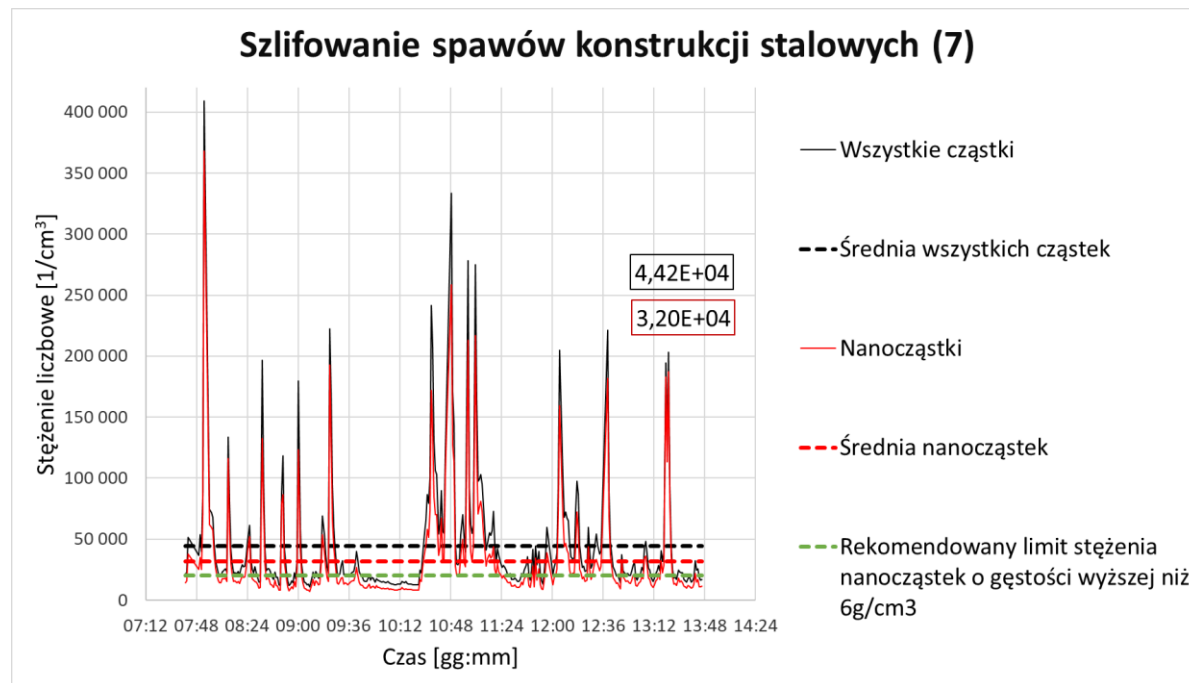
Przemysł maszynowy



Stężenie liczbowe cząstek w przemyśle maszynowym

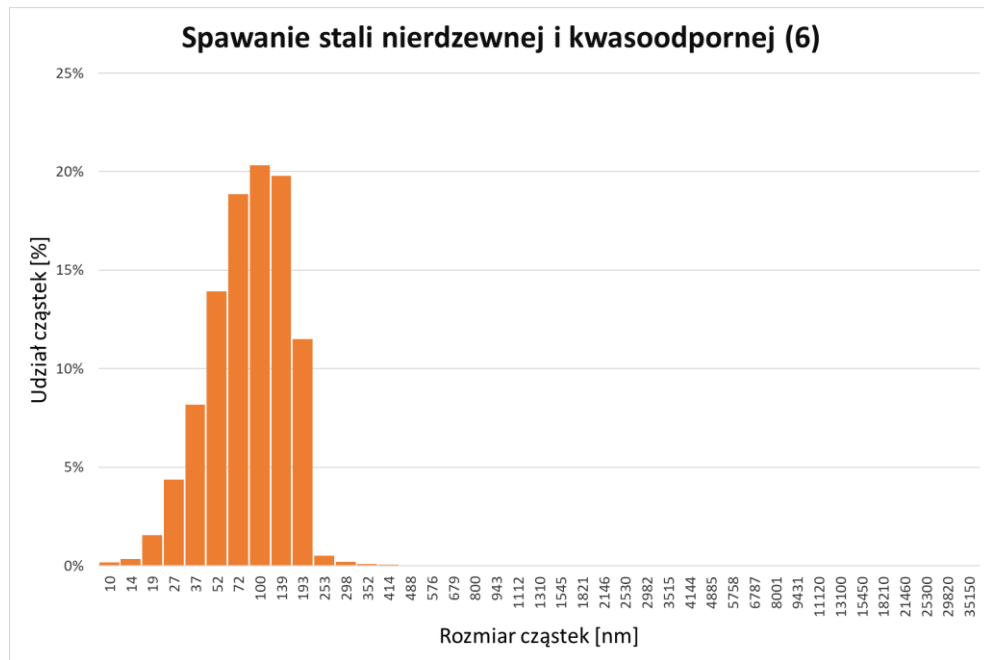


Współczynnik zmienności
wynosi 61,72%

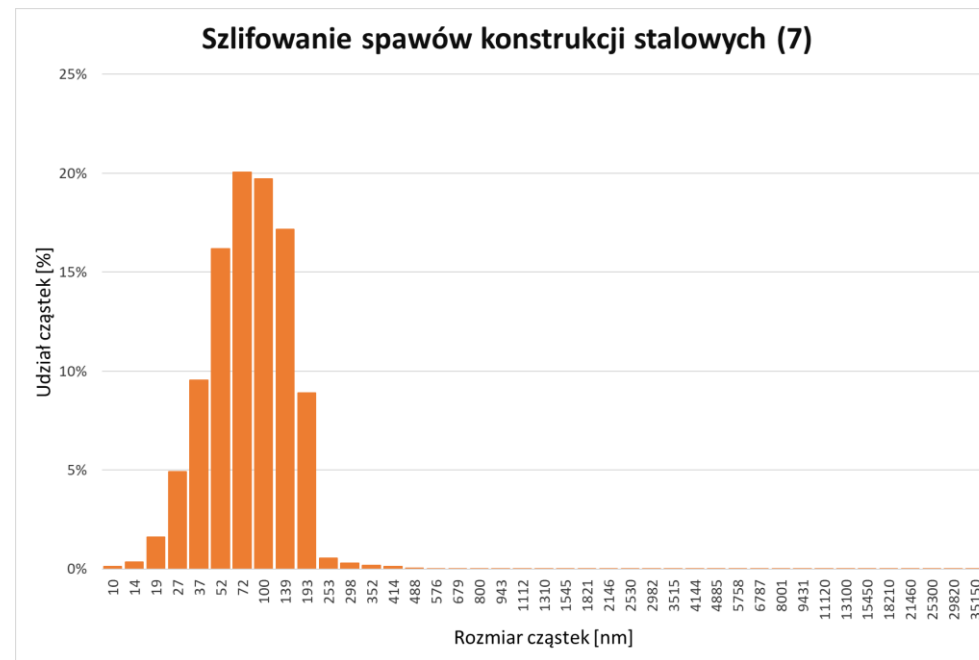


Współczynnik zmienności
wynosi 127,21%

Rozkład rozmiarów cząstek w przemyśle maszynowym

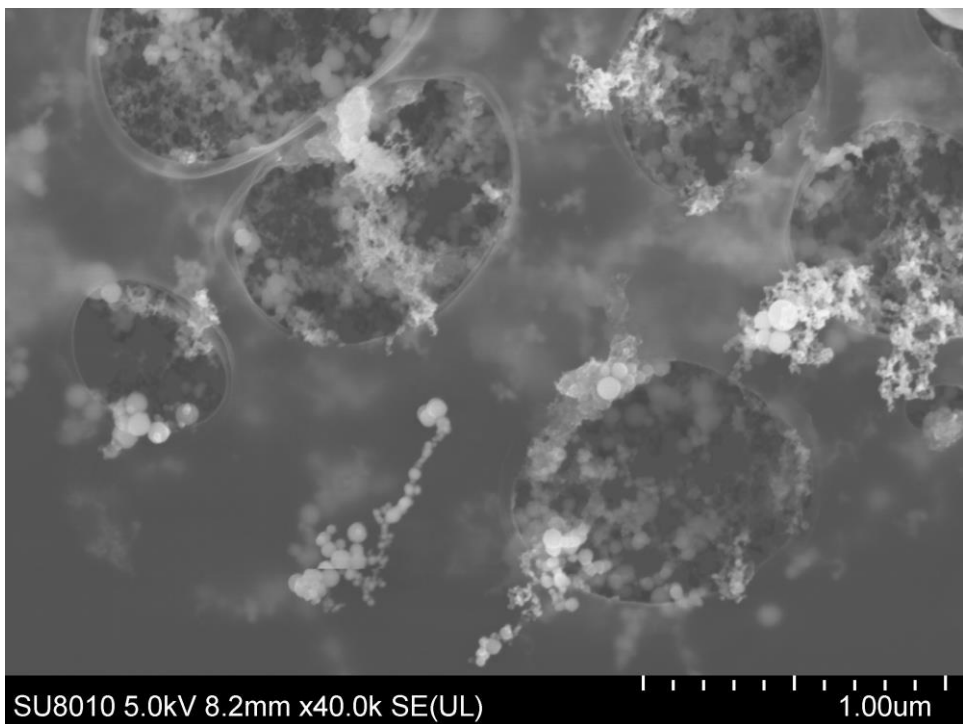


Fracja nano stanowi 68% rozkładu liczbowego



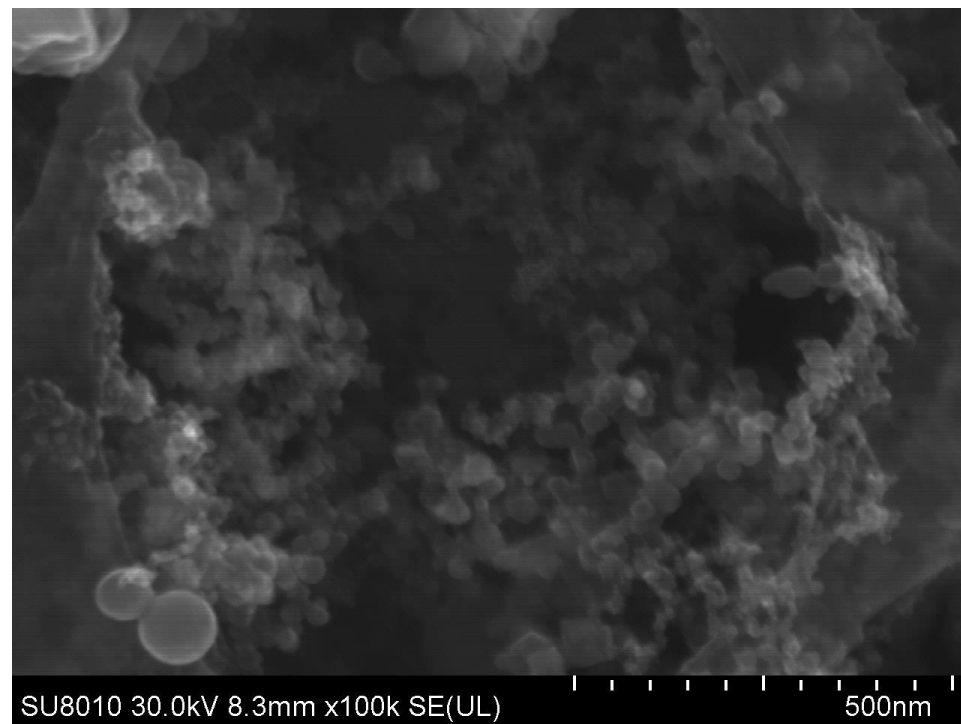
Fracja nano stanowi 72% rozkładu liczbowego

Morfologia cząstek w przemyśle maszynowym



Pył spawalniczy

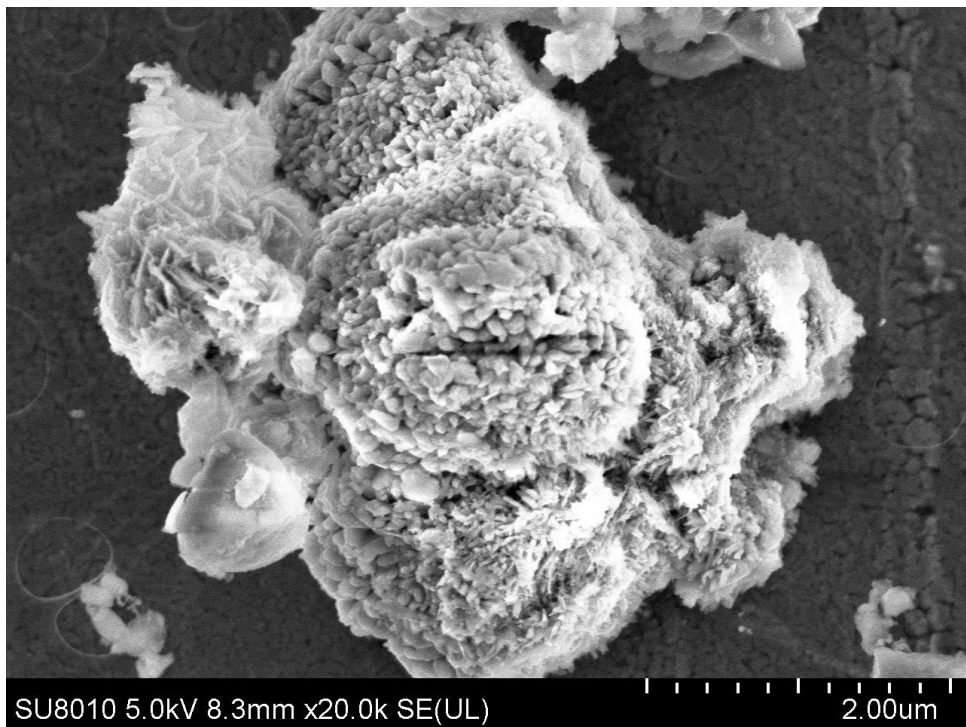
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 40 000 krotne



Aglomeraty pyłu spawalniczego

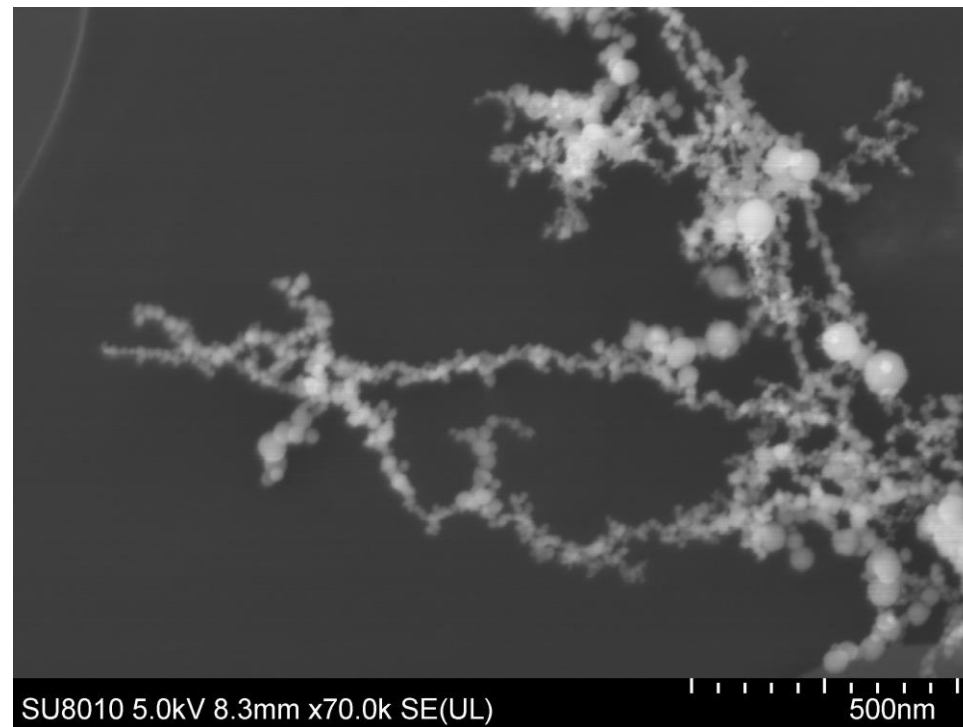
Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 100 000 krotne

Morfologia cząstek w przemyśle maszynowym



Agregat pyłu szlifierskiego

Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 20 000 krotne



Aglomerat pyłu szlifierskiego

Obraz mikroskopowy SEM, powiększenie 70 000 krotne

Podsumowanie

Stosunek frakcji nano do stężenia ogółu cząstek był charakterystyczny dla danego materiału i hali produkcyjnej, pomiędzy procesami w tym samym zakładzie różnice wynosiły maksymalnie 6 punktów procentowych

W 5 procesach: przygotowaniu ciasta (1), dekortacji (4), mieszaniu surowców w otwartym mieszalniku (5), spawaniu (6) i szlifowaniu (7) wykazano chwilowe przekroczenie stężeń liczbowych wynikających z rekomendacji WHO, SER, CIOP-PIB oraz IFA dotyczących bezpiecznych stężeń nanoobjektów

W 2 procesach odnotowano przekroczenie rekomendacji przez wartości średnie liczbowego stężenia nanocząstek odpowiednio **1,63** krotnie dla procesu spawania (6) oraz **1,60** krotnie dla procesu szlifowania (7)

Stężenie cząstek w atmosferze było zależne od procesu produkcyjnego, współczynnik zmienności stężenia nanocząstek znajdował się w zakresie od **9,64%** do **127,21%**

Na podstawie uzyskanych wyników badań tworzone są materiały informacyjne dotyczące emisji nanocząstek w procesach przemysłowych do bazy wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych dostępne w domenie www.ciop.pl/chempyl.



Finansowanie

Zrealizowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej.

zadanie nr: 3.ZS.06

pod tytułem: Badanie zawartości frakcji nano w aerozolu środowiska pracy oraz środowiska zewnętrznego

Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy