

## Application of thermo-optical analysis to measure elemental carbon in the workplaces air

# Zastosowanie analizy termooptycznej do pomiaru węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy

DOI: 10.15199/62.2023.10.?

Air samples were taken at various ground stations where diesel vehicles were operated, and elemental C was detd. in them using a thermo-optical analyzer with a flame-ionization detector. Elemental C was used to identify levels of exposure to diesel engine exhaust at workplaces.

**Keywords:** elemental carbon, occupational exposure, exhaust from diesel engines

Przedstawiono wyniki oznaczania węgla elementarnego jako markera spalin z silników Diesla emitowanych do powietrza na stanowiskach pracy. Próbki powietrza pobierano na różnych stanowiskach naziemnych, na których stosowane były pojazdy z silnikami wysokoprężnymi. Do oznaczania stężeń węgla elementarnego w pobieranych próbkach zastosowano analizator termooptyczny z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.

**Słowa kluczowe:** węgiel elementarny, narażenie zawodowe, spaliny z silnika Diesla

Od 20.02.2023 r. w Polsce zaczęła obowiązywać wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy dla spalin emitowanych z silników Diesla na poziomie 0,05 mg/m<sup>3</sup> (mierzona jako węgiel elementarny). Dla górnictwa podziemnego i budowy tuneli wartość ta będzie obowiązywać od 20.02.2026 r.<sup>1)</sup>. Zmiany w wykazie wartości NDS od 20 lutego 2021 r. nakładają na pracodawców przedsiębiorstw obowiązek dostosowania się do zaleceń rozporządzenia Ministra Zdrowia<sup>2)</sup> w celu zapewnienia odpowiednich warunków pracy i ochrony zdrowia pracowników przed

rakotwórczymi substancjami emitowanymi w spalinach silników Diesla.

Zmiana wielkości NDS dla spalin emitowanych z silników Diesla i sposobu ich pomiaru została wprowadzona na podstawie wieloletnich badań składu spalin, wielkości emitowanych cząstek oraz badań toksykologicznych<sup>3)</sup>. Badania te wykazały, że węgiel elementarny (pierwiastkowy) (EC) jest głównym składnikiem cząstek stałych, na których powierzchni są zaadsorbowane aktywne związki organiczne i nieorganiczne, które mogą powodować negatywne skutki zdrowotne. Proporcje między węglem pochodzenia orga-



Dr hab. Małgorzata SZEWCZYŃSKA\* (ORCID: 0000-0003-3319-3024) w roku 1993 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Od tego czasu pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym, obecnie na stanowisku kierownika Pracowni Zagrożeń Chemicznych. W 2003 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych, a w 2017 r. stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych na Uniwersytecie Gdańskim. Specjalność – rozwijanie technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej, gazowej i jonowej do analiz czynników chemicznych w środowisku pracy, ze szczególnym uwzględnieniem czynników rakotwórczych, wykorzystanie metod chromatograficznych i spektrometrii mas do identyfikowania i oznaczania substancji chemicznych w środowisku pracy, w pomieszczeniach biurowych i mieszkalnych oraz zastosowaniem nowych próbników do pobierania odpowiednich frakcji pyłu zawieszzonego.

**\* Adres do korespondencji:**

Pracownia Zagrożeń Chemicznych, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, tel.: (22) 623-32-52, fax.: (22) 623-36-93, e-mail: mapol@ciop.pl



Dr Joanna KOWALSKA (ORCID: 0000-0002-1431-3089) w roku 1993 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. W 2014 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych. Od 1994 r. pracuje w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym, obecnie jako asystent w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych. Specjalność – analiza związków chemicznych z zastosowaniem metod chromatograficznych i opracowywaniem metod oznaczania substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy.

nicznego i nieorganicznego w spalinach zależą od bardzo wielu czynników, a przede wszystkim od rodzaju oleju napędowego, typu silnika, trwania cyklu spalania, stanu technicznego silnika, sposobu pracy operatora/kierowcy oraz zastosowanych urządzeń ograniczających emisję. Ponieważ węgiel elementarny stanowi większą część masy cząstek stałych spalin silników Diesla niż rozpuszczalna frakcja organiczna, jego stężenie wybrano jako marker/wskaźnik do oznaczania wielkości emisji spalin.

W Polsce do dnia 20.02.2023 r. nie było konieczności oznaczania stężenia węgla elementarnego (EC) na potrzeby oceny narażenia pracowników. Od 2020 r. prowadzone były prace w celu dostosowania metodyki pobierania próbek powietrza i wprowadzenia metody oznaczania EC do pakietu akredytowanych badań powietrza na stanowiskach pracy<sup>4)</sup>.

Z uwagi na fakt, że narażenie na ten niebezpieczny dla zdrowia czynnik dotyczy bardzo dużej populacji pracowników zatrudnionych na różnych stanowiskach, gdzie wykorzystywane i obsługiwane są pojazdy z silnikiem Diesla, prowadzone było rozeznanie poziomu stężeń EC<sup>5)</sup>.

Przedstawiono wyniki badań kontynuowanych w celu objęcia pomiarami jak największej liczby stanowisk pracy i oszacowania wielkości narażenia pracowników zatrudnionych na różnych stanowiskach pracy (bez stanowisk górniczych), na których występuje emisja spalin z silników wysokoprężnych do powietrza. Ze względu na bardzo dużą różnorodność stanowisk pracy i dużą liczbę pracowników w Polsce potencjalnie narażonych na ten rakotwórczy czynnik, baza danych o poziomach narażenia pracowników w odniesieniu do wartości dopuszczalnego stężenia ustalonego dla spalin emitowanych z silników Diesla mierzonych jako węgiel elementarny będzie pomocna do identyfikacji stanowisk, na których należy zwrócić szczególną uwagę na warunki wykonywania pracy.

## Część doświadczalna

### Materiały i sprzęt do pobierania próbek powietrza

Do pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy stosowano filtry kwarcowe o średnicy 25 mm lub 37 mm, np. Tissuequartz 2500QAT-UP Pallflex (Pall Corporation, Port Washington, NY, USA) umieszczone w różnych głowicach.

W badaniach stosowano jednorazowe kasety DPM (*Diesel particular matter*) (SKC Inc., Eighty Four, PA,

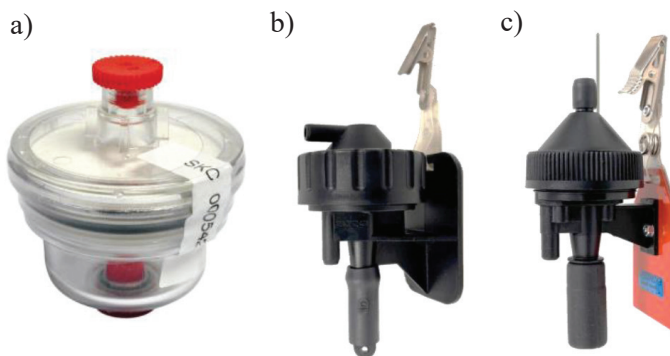


Fig. 1. Disposable DPM cartridge with impactor and two quartz filters (a) and heads for the respirable fraction type Higgins-Dewell Cyclone FH022 (SKC Inc., Eighty Four, PA, USA) (b) i (EkoHigiena, Polska) (c)

Rys. 1. Jednorazowa kasetka DPM z impaktorem i dwoma filtrami kwarcowymi (a) oraz głowice do frakcji respirabilnej typu Higgins-Dewell Cyclone FH022 (SKC Inc., Eighty Four, PA, USA) (b) i (EkoHigiena, Polska) (c)

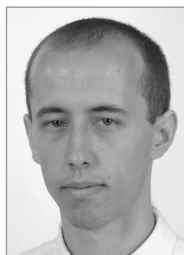
USA), zawierające impaktor, za którym umieszczone były dwa filtry kwarcowe o średnicy 37 mm, służące do ekranowania cząstek respirabilnych  $\geq 1,0 \mu\text{m}$  (rys. 1a) oraz różne głowice do frakcji respirabilnej, np. typu Higgins-Dewell Cyclone FH022 (SKC Inc., Eighty Four, PA, USA) (rys. 1b) lub typu Higgins-Dewell Cyclone FH022 (EkoHigiena, Polska) (rys. 1c).

Filtry kwarcowe przed użyciem były wstępnie wygrzewane w temperaturze do  $800^\circ\text{C}$  przez 2 h w celu usunięcia śladowych ilości węgla organicznego. Stosując odpowiednie aspiratory do pobierania próbek powietrza, przez próbniki przepuszczano powietrze ze stałym natężeniem przepływu, zalecanym przez producenta głowicy. W celu dostosowania i sprawdzania natężenia przepływu powietrza przez próbniki na początku i na końcu każdego okresu pobierania próbek stosowano wzorcowane rotametry.

### Metodyka badań

Stężenie EC w próbkach powietrza pobieranych na stanowiskach pracy, gdzie wykorzystywane są maszyny i urządzenia z silnikami wysokoprężnymi oznaczano za pomocą analizatora termooptycznego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym OCEC Dual-Optical Analizator (Sunset Laboratory Inc., USA), zgodnie z metodą NIOSH 5040<sup>6)</sup> z zastosowaniem metody opisanej w PiMOŚP<sup>4)</sup>.

Próbki powietrza pobierano na stanowiskach pracy mechaników w warsztatach samochodowych (100 próbek) i stacjach obsługi pojazdów (30 próbek), na stacjach



Mgr Marcin PRZYBYŁA (ORCID: 0000-0002-9388-8736) ukończył studia na kierunku biotechnologia na Uniwersytecie Wrocławskim oraz na kierunku zarządzanie jakością w Wyższej Szkole Bankowej we Wrocławiu. Obecnie realizuje pracę doktorską na Politechnice Wrocławskiej w ramach programu Doktorat wdrożeniowy. Jest zastępcą kierownika Działu Laboratorium Analiz Chromatograficznych w Centrum Badań Jakości Sp. z o.o. w Lublinie, a także członkiem Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Górnictwa w KGHM PM SA, gdzie realizuje swoje zainteresowania związane z pracą zawodową oraz naukową. Specjalność – jakość powietrza, zewnętrznego, wewnętrznego, kopalnianego oraz metody i techniki pomiarowe wykorzystywane podczas pobierania i analizy próbek z podziemnych wyrobisk górniczych.



Dr hab. Andrzej SZCZUREK, prof. PWr (ORCID: 0000-0002-7486-4552), w roku 1978 ukończył studia fizyczne na Uniwersytecie Wrocławskim. W 1979 r. rozpoczął pracę na Wydziale Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej, gdzie w 1985 r. uzyskał stopień doktora, a w 2007 r. stopień doktora habilitowanego. W 1986 r. przebywał na studiach postdoktorskich na Uniwersytecie Syracuse w USA. Obecnie jest profesorem uczelni i kieruje pracami Laboratorium Techniki Czujnikowych i Badań Jakości Powietrza Wewnętrznej na Wydziale Inżynierii Środowiska PWr. Specjalność – metody i techniki pomiaru zanieczyszczeń powietrza, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań techniki czujnikowej do oceny jakości środowiska.

benzynowych (30 próbek), wśród kierowców zawodowo kierujących samochodami z silnikiem Diesla (30 próbek) oraz operatorów wózków widłowych (16 próbek).

Na wytypowanych stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej próbki pobierano przez 75% czasu trwania 8-godzinnej zmiany roboczej. Przez próbniki przepuszczano powietrze o natężeniu przepływu 1,7–2,2 L/min w zależności od zaleceń producenta danej głowicy. Z każdego filtra z włókna kwarcowego wycinano prostokątny fragment o powierzchni 1,5 cm<sup>2</sup> i poddawano analizie termooptycznej. Czas trwania analizy wynosił 20 min. Po zakończeniu analizy odczytywano wyniki dla węgla uzyskane za pomocą zintegrowanego z analizatorem oprogramowania do obliczeń, w którym przeliczane były stężenia węgla organicznego (OC), węgla nieorganicznego (CC) i węgla elementarnego (EC) w µg/cm<sup>2</sup> i podawane wraz z niepewnością pomiaru. W celu przeliczenia stężenia EC na mg/m<sup>3</sup> uwzględniano ilość przepuszczonego przez filtr kwarcowy powietrza oraz powierzchnie deponowania pyłu na filtrze. W przypadku zastosowanych próbników powierzchnia ta wynosiła np. 8,04 cm<sup>2</sup> dla próbnika DPM i 3,14 cm<sup>2</sup> dla próbnika FH022 z filtrem o średnicy 25 mm. Warunki analizy termooptycznej szczegółowo przedstawiono w publikacjach<sup>4,5</sup>.

## Wyniki badań i ich omówienie

Średnie wyniki oznaczania EC w próbkach powietrza pobieranych na stanowiskach pracy wykorzystujących pojazdy z silnikiem Diesla oraz ich krotności względem wartości NDS (0,05 mg/m<sup>3</sup>) przedstawiono w tabeli 1.

Przekroczenie wartości NDS wystąpiło jedynie w przypadku 4 stanowisk pracy mechaników w warsztatach samochodowych oraz na 1 stanowisku operatora wózka widłowego. Oznaczone stężenia EC na stanowiskach mechaników wynosiły 0,084; 0,061; 0,177 i 0,06 mg/m<sup>3</sup>, co stanowiło odpowiednio 1,7; 1,2; 3,5 oraz 1,2 wartości NDS. Na stanowisku operatora wózka widłowego przekroczone stężenie EC stanowiło 1,6 krotności NDS. Minimalne stężenia EC oznaczone na badanych stanowiskach były w większości poniżej 0,1 wartości NDS (tabela 2).

Na 161 stanowiskach pracy z 206 przebadanych, czyli dla 78,2% wyników, stężenia węgla elementarnego były poniżej 0,001 mg/m<sup>3</sup>, czyli poniżej 0,02 wartości NDS, 1,9% wyników było powyżej 1 wartości NDS, 1,5% wyników było w zakresie 0,5–1 wartości NDS i 18,4% wyników było w zakresie 0,5–0,1 wartości NDS. Rozkład stężeń EC na badanych stanowiskach przedstawiono na rys. 2.

W publikacji Berlingera i współpracowników<sup>7</sup> autorzy przedstawili wyniki pomiarów m.in. węgla elementarnego, przeprowadzonych w Norwegii na różnych stanowiskach pracy, gdzie występowało narażenie na spaliny silników Diesla, m.in. w przemyśle hutniczym, kopalniach odkrywkowych, transporcie oraz w portach lotniczych. Największe stężenia odnotowano na stanowiskach pracy w obszarze przemysłu hutniczego (średnia geometryczna 0,0455 mg/m<sup>3</sup>) oraz podczas

Table 1. Average results of EC determination in air samples taken at selected workplaces and the corresponding MAC

Tabela 1. Średnie wyniki oznaczania EC w próbkach powietrza pobieranych na wybranych stanowiskach pracy oraz odpowiadające im krotności NDS

Stanowiska pracy, na których pobierano próbki	Średnie wyniki oznaczania EC w próbkach powietrza, mg/m <sup>3</sup>	Krotność NDS
Mechanicy w 16 warsztatach samochodowych	0,006	0,1
	0,018	0,4
	0,025	0,5
	0,018	0,4
	0,084	1,7
	0,061	1,2
	0,177	3,5
	0,039	0,8
	0,003	0,1
	0,005	0,1
	0,060	1,2
	0,014	0,3
	0,011	0,2
0,028	0,6	
0,002	0,04	
0,004	0,1	
Mechanicy w 84 warsztatach samochodowych	< 0,001	< 0,02
Pracownicy 8 stacji benzynowych	0,045	0,9
	0,009	0,2
	0,007	0,1
	0,006	0,1
	0,009	0,2
	0,008	0,2
	0,003	0,1
0,003	0,1	
Pracownicy 22 stacji benzynowych	< 0,001	< 0,02
Pracownicy 7 stacji obsługi pojazdów	0,030	0,6
	0,011	0,2
	0,010	0,2
	0,007	0,1
	0,015	0,3
	0,006	0,1
	0,005	0,1
Pracownicy 23 stacji obsługi pojazdów	< 0,001	< 0,02
8 kierowców zawodowych	0,010	0,2
	0,007	0,1
	0,015	0,3
	0,006	0,1
	0,006	0,1
	0,007	0,1
	0,009	0,2
	0,01	0,2
22 kierowców zawodowych	< 0,001	< 0,02
6 operatorów wózków widłowych	0,002	0,04
	0,003	0,1
	0,078	1,6
	0,024	0,5
	0,022	0,4
	0,008	0,2
10 operatorów wózków widłowych	< 0,001	< 0,02

Table 2. Ranges of minimum and maximum mean EC concentrations determined at the workstations studied

Tabela 2. Zakresy minimalnego i maksymalnego średniego stężenia EC oznaczonego na badanych stanowiskach pracy

Badane stanowiska pracy	Min średnie stężenie EC, mg/m <sup>3</sup>	Krotność NDS	Max średnie stężenie EC, mg/m <sup>3</sup>	Krotność NDS
Mechanicy w warsztatach samochodowych	0,002	0,04	0,177	3,5
Pracownicy stacji benzynowej	0,003	0,05	0,045	0,9
Pracownicy stacji obsługi pojazdów	0,005	0,10	0,030	0,6
Kierowcy zawodowi	0,006	0,12	0,015	0,3
Operatorzy wózków widłowych	0,002	0,04	0,078	1,6

prac wykonywanych przy budowie i drążeniu tuneli (średnia geometryczna 0,0378 mg/m<sup>3</sup>). Wykonano również pomiary stężeń podczas prac transportowych w powierzchniowej kopalni, gdzie średnie stężenie wynosiło 0,0071 mg/m<sup>3</sup>. Najmniejsze stężenia odnotowano na stanowiskach pracy zlokalizowanych w portach lotniczych – 0,0027 mg/m<sup>3</sup>, a średnie narażenie na EC podczas prac transportowych na wytypowanych stanowiskach pracy w Norwegii określono na poziomie 0,0071 mg/m<sup>3</sup>. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 2, na różnych stanowiskach pracy w Polsce poziom zmierzonych stężeń EC (0,006–0,015 mg/m<sup>3</sup>) był podobny. Dla porównania w tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów stężenia EC na różnych stanowiskach pracy (np. na powierzchni oraz w podziemnych wyrobiskach górniczych) opisane w pracach<sup>7, 8</sup>.

Oznaczone stężenia węgla elementarnego na stanowiskach kierowców zawodowych były w zakresie 0,001–0,022 mg/m<sup>3</sup>, co również pokazuje zbieżność z wstępnymi

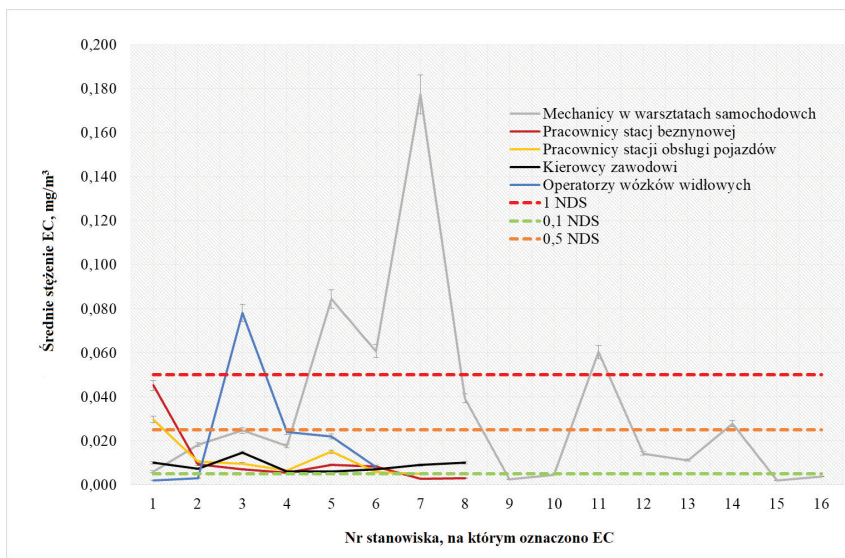


Fig. 2. Distribution of EC concentrations at the workplaces studied

Rys. 2. Rozkład stężeń EC na badanych stanowiskach pracy

Table 3. Exposure of workers and the general population to exhaust fumes emitted from diesel engines based on elemental carbon concentration measurement<sup>7, 8</sup>

Tabela 3. Narażenie pracowników oraz populacji ogólnej na spaliny emitowane z silników Diesla na podstawie pomiarów stężenia węgla elementarnego<sup>7, 8</sup>

Populacja	Marker narażenia	Stężenie węgla elementarnego, µg/m <sup>3</sup>
Powietrze zewnętrzne	cząstki stałe węgiel elementarny	0,06–2,95
Kierowcy ciężarówek		2–7
Kierowcy ciężarówek „dalekobieżnych”		1–22
Kierowcy autobusów		2–11
Mechanicy w warsztatach samochodowych		4–39
Załoga pociągu		4–20
Pracownicy kolei (np. konserwatorzy)		5–39
Górnicy		148–637
Pracownicy kopalni		53–144
Górnicy kopalni odkrywkowych		13–23
Pracownicy doków	4–122	

wynikami (0,006–0,015 mg/m<sup>3</sup>) uzyskanymi w Polsce. W przypadku mechaników samochodowych (tabela 3) stężenia EC były na poziomie 0,004–0,039 mg/m<sup>3</sup>, a w Polsce wyniki były w zakresie 0,002–0,177 mg/m<sup>3</sup>. Tylko dla pojedynczych stanowisk w Polsce stężenia EC były większe niż w cytowanej publikacji<sup>8</sup>), a większa część wyników znajdowała się w zakresie 0,002–0,039 mg/m<sup>3</sup>.

## Podsumowanie

W większości środowisk pracy objętych badaniami silniki wysokoprężne były jedynym źródłem EC. Na podstawie uzyskanych wyników można przypuszczać, że nowa technologia silników Diesla znacznie zmniejszyła masę cząstek stałych i emisję EC w porównaniu ze starszymi silnikami, w których EC stanowił główną część cząstek drobnych. W przedstawionej wstępnej serii pomiarowej wykonanej na różnych stanowiskach pracy w Polsce większość wyników badań była poniżej 0,1 NDS, a w pozostałych przypadkach, gdzie odnotowano narażenie pracowników na spaliny silnika Diesla, wyniki były często zbieżne z poziomami prezentowanymi w innych publikacjach naukowych dotyczących narażenia na węgiel elementarny. Nowe regulacje prawne w Polsce weszły w życie w lutym 2023 r. Prezentowana seria pomiarowa na pewno nie wyczerpuje tematu rozpoznania poziomów narażenia na spaliny silników Diesla na różnych stanowiskach pracy w Polsce.

W celu wskazania grup zawodowych lub stanowisk pracy, gdzie można się spodziewać wartości powyżej 0,1 NDS, należy kontynuować badania i pomiary poziomów stężeń EC emitowanych w spalinach silników Diesla do powietrza.

Publikację opracowano 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 i Polityki Społecznej. Zadanie nr 3.ZS.07, Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Wyniki badań i pomiarów stężenia węgla elementarnego w podziemnych wyrobiskach górniczych przeprowadzono w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” ogłoszonego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki realizowanego w Centrum Badań Jakości w Lubinie przy współpracy z Wydziałem Inżynierii Środowiska na Politechnice Wrocławskiej.

Otrzymano: 29-08-2023

#### LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Ministra Rozwoju, Pracy i Technologii z dnia 18 lutego 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, *Dz.U.* 2021, poz. 325.
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 10 lutego 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy, *Dz.U.* 2021, poz. 279.
- [3] J. Szymańska, B. Frydrych, E. Bruchajzer, *Podst. Metody Oceny Środ. Pracy* 2019, **102**, nr 4, 43.
- [4] M. Szewczyńska, J. Kowalska, M. Pośniak, *Podst. Metody Oceny Środ. Pracy* 2023, **115**, nr 1, 5.
- [5] M. Szewczyńska, J. Kowalska, M. Przybyła, A. Szczurek, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 8, 591.
- [6] NIOSH 5040, Elemental Carbon (Diesel Particulate), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 2004.
- [7] B. Berlinger, D.G. Ellingsen, N. Romanova, G. Friisk, H.L.Daae, S. Weinbruch, N. P. Skaugset, Y. Thomassen, *Ann. Work Expo. Health* 2019, **63**, nr 3, 349. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxy112>.
- [8] T.W. Hesterberg, C.M. Long, W.B. Bunn, C.A. Lapin, R.O. McClellan, P.A. Valberg, *Inhal. Toxicol.* 2012, **24**, 1.