

Małgorzata Szewczyńska, Elżbieta Dobrzyńska, Małgorzata Pośniak

**ZAGROŻENIA CHEMICZNE
W PROCESACH
WYSOKOTEMPERATUROWEJ
OBRÓBKI METALI**



Warszawa 2010

Opracowano i wydano w ramach I etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, dofinansowywanego w latach 2008-2010 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.
Główny Koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

dr Małgorzata Szewczyńska, mgr Elżbieta Dobrzyńska, dr Małgorzata Pośniak –
Zakład Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych, Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2010

ISBN 978-83-7373-089-2



Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (48-22) 623 36 98, fax (48-22) 623 36 93, www.ciop.pl

Spis treści

Wprowadzenie	5
Charakterystyka wybranych procesów wysokotemperaturowej obróbki metali	6
Związki toksyczne w wybranych procesach wysokotemperaturowej obróbki metali	8
Metody wyodrębniania wybranych WWA z powietrza podczas procesów wysokotemperaturowej obróbki metali	9
Próbniki do pobierania WWA z powietrza	12
Stężenia WWA w frakcjach pyłu drobnodispersyjnego pobieranych na wybranych stanowiskach pracy podczas wysokotemperaturowej obróbki metali	14
Zalecenia do oceny narażenia i ryzyka zawodowego	17
Ograniczanie ryzyka zawodowego powodowanego przez czynniki chemiczne emitowane w pyłach drobnodispersyjnych	22
Podstawowe zasady postępowania podczas procesu przetwórstwa metali	23
Bibliografia	24

Zanieczyszczenia chemiczne emitowane do powietrza stanowisk pracy podczas różnych procesów technologicznych mogą występować zarówno w fazie gazowej, jak i w postaci cząstek stałych. W wyniku zjawiska adsorpcji lub kondensacji znaczące ilości gazów i lotnych substancji organicznych mogą osadzać się na cząstkach stałych, np. lotne związki organiczne i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) na cząstkach węgla, dioksyny na sadzy.

Do oceny narażenia zawodowego na substancje chemiczne występujące w powietrzu w postaci aerozoli/pyłów lub osadzone na cząstkach stałych zwykle wykorzystuje się metodę filtracji lub metodę filtracji łączoną z metodą adsorpcji w celu wydzielenia badanego analitu z powietrza, np. przy analizie WWA czy dymów asfaltu. Umożliwia to oznaczanie całkowitej frakcji wdychanej badanej substancji.

Prowadzone do tej pory badania, przede wszystkim środowiska naturalnego, ale także środowiska pracy, dotyczyły głównie analizy chemicznej frakcji pyłu zawieszonego PM 10 i 2,5 μm [1, 5, 7].

Zastosowanie próbników typu PCIS do wyodrębnienia frakcji pyłów zawierającej cząstki o średnicy aerodynamicznej do 0,25 μm (PM_{0,25}) nie jest rozpowszechnione i istnieje niewiele doniesień literaturowych na temat badań składu chemicznego pyłu tej frakcji [2, 3, 6].

Możliwość przedostawania się pyłów drobnodispersyjnych (mniejszych od 2,5 μm) do strefy wymiany gazowej płuc, tj. do pęcherzyków płucnych, powoduje, że biodostępność substancji chemicznych w nich zawartych, a przede wszystkim rozpuszczanych w wodzie, jest znacznie większa od biodostępności substancji zawartych w cząstkach większych.

Pyły drobnodispersyjne powstające w wysokotemperaturowych procesach obróbki metali, m.in. w procesach walcowania metalu czy topienia w piecu łukowym, są mieszaninami substancji niebezpiecznych, tzn. substancji stwarzających zagrożenie dla zdrowia człowieka lub dla środowiska, zaklasyfikowanych do co najmniej jednej z następujących kategorii: bardzo toksyczne, toksyczne, szkodliwe, żrące, drażniące, uczulające, rakotwórcze, mutagenne, działające szkodliwie na rozrodczość, łatwopalne, wysoce łatwopalne, skrajnie łatwopalne, o właściwościach utleniających i wybuchowych oraz niebezpieczne dla środowiska.

Z uwagi na fakt, że pyły emitowane w procesach wysokotemperaturowej obróbki metali zawierają skomplikowane mieszaniny substancji chemicznych, cha-

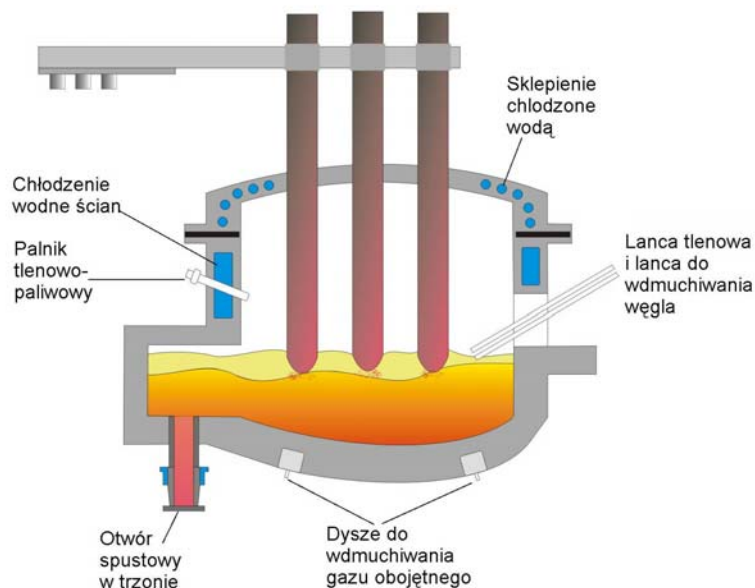
rakteryzujące się różnymi właściwościami toksykologicznymi i fizykochemicznymi, a poziom stężeń tych substancji w poszczególnych frakcjach pyłów, w tym również we frakcjach o wymiarach nanometrycznym, nie jest znany, ocena narażenia zawodowego na emitowane pyły jest zadaniem trudnym.

Pracownicy zatrudnieni przy wysokotemperaturowych procesach obróbki metali, głównie w odlewniach żeliwa i metali kolorowych, a szacuje się, że jest to ponad 150 tys. osób, są narażeni m.in. na substancje organiczne w postaci par oraz pyłów drobnodispersyjnych, których szkodliwe działanie zależy od wielkości cząstek i od ich składu chemicznego. Cząstki pyłów emitowane w procesach odlewniczych zawierają szkodliwe substancje, m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki o działaniu rakotwórczym i mutagennym.

Charakterystyka wybranych procesów wysokotemperaturowej obróbki metali

Walcowanie jest rodzajem obróbki plastycznej metali wykonywanej na walcarkach. Polega na kształtowaniu materiału między obracającymi się walcami, tarczami, rolkami lub przemieszczającymi się względem siebie narzędziami płaskimi. Podstawową metodą kształtowania takich wyrobów hutniczych, jak pręty, kształtowniki, blachy, jest walcowanie wzdłużne, do którego wykorzystuje się walcowanie na gorąco. Pozostałymi metodami walcowania można również kształtować rury oraz wyroby osiowo-symetryczne.

Obecnie do stapiania złomu są stosowane **elektryczne piece łukowe** (rys. 1) [4]. Piec łukowy składa się z trzonu wyłożonego materiałami ogniotrwałymi, górnej części pancerza z chłodzonymi wodą panelami oraz chłodzonego wodą sklepienia. Cały piec może być pochylany w celu wylania stali przez otwór spustowy lub żużła przez okno żużłowe. Elektrody służące do dostarczania energii elektrycznej przechodzą przez sklepienie pieca. Może być ono obracane na bok, co umożliwia załadunek złomu do pieca. Pojemność pieców może wynosić od kilku do ponad 200 ton ciekłej stali. W Polsce wszystkie łukowe piece stalownicze to piece na prąd zmienny.



Rys. 1. Elektryczny piec łukowy [4]

Tradycyjny piec łukowy przeszedł istotne zmiany, które polegały m.in. na [4]:

- zwiększeniu mocy transformatorów, co znacznie skróciło proces wytopienia (do ok. 1 godz.)
- zastosowaniu tlenu gazowego do świeżenia, intensyfikacji roztopienia oraz dopalania gazów nad kąpielą
- wprowadzeniu chłodzenia wodnego ścian i sklepienia, początkowo tzw. zimnego, a następnie gorącego i natryskowego w przypadku sklepień
- zastosowaniu otworu spustowego w trzonie pieca, co umożliwiło bezżużlowy spust i pracę na tzw. jeziorku ciekłej stali
- wprowadzeniu lancy tlenowej i lancy do wdmuchiwania speniaczy żużla, zainstalowanych na manipulatorach
- zastosowaniu palników tlenowo-paliwowych i tlenowo-paliwowo-powietrznych
- powiązaniu pracy pieca z pieco-kadzią
- wprowadzeniu sterowania komputerowego procesem, umożliwiającemu sterowanie dostarczaniem energii
- zastosowaniu mieszania kąpeli przez wdmuchiwanie gazu obojętnego przez dno pieca,

- wprowadzeniu systemu dławików stabilizujących pracę łuków elektrycznych oraz innych usprawnień układu zasilania, w tym przewodzących ramion elektrod
- ciągłym udoskonalaniu elektrod grafitowych
- wprowadzeniu podgrzewania złomu w celu ograniczenia zużycia energii w procesie roztopienia wsadu i skrócenia czasu wytopu.

Związki toksyczne w wybranych procesach wysokotemperaturowej obróbki metali

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występują w różnych gałęziach przemysłu oraz procesach produkcyjnych, w tym w koksownictwie, przy produkcji sadzy technicznej, gazowaniu paliw stałych, odgazowaniu węgla, w przemyśle gumowym i niektórych gałęziach przemysłu petrochemicznego, a także w hutnictwie żelaza, hutnictwie aluminium i odlewnictwie.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) wchłaniane są do organizmu poprzez drogi oddechowe. Substancje te stosunkowo szybko są przenoszone za pośrednictwem krwiobiegu do różnych narządów, gdzie ulegają przemianie do epoksydów, które są aktywnymi substancjami rakotwórczymi.

Stanowią liczną grupę związków o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi. Znanych jest ponad sto różnych WWA, jednak w środowisku najczęściej występuje siedemnaście. W 1992 r. zostały opublikowane tzw. względne współczynniki kancerogenności dla poszczególnych WWA. Koncepcja ta opiera się na założeniu, że benzo(a)piren jest związkiem wskaźnikowym, a siła działania kancerogennego innych związków obliczana jest w stosunku do BaP. Wartości względnych współczynników kancerogenności wyznaczono dla 9 WWA: dibenzo(a,h)antracenu, benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, antracenu, chryzenu oraz benzo(g,h,i)perylenu [8].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do głównej grupy związków chemicznych wpływających na zanieczyszczenie środowiska. Ich źródłem są

procesy spalania różnego rodzaju paliw do silników, ogrzewania mieszkań lub przygotowywania żywności. Istotny udział w tworzeniu WWA mają również niektóre procesy przemysłowe (np. produkcja koksu i aluminium, przeróbka smoły węglowej) oraz takie czynniki naturalne, jak wybuchy wulkanów czy wielkie pożary lasów. Dodatkowym źródłem emisji tych związków i narażenia na nie jest palenie tytoniu.

WWA nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju materiału i procesu technologicznego.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są, zgodnie z wykazem substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem, stanowiącym załącznik do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r.¹, sklasyfikowane jako substancje rakotwórcze kat. 2.

Określona w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy² wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wynosi $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Wartość ta została ustalona jako suma iloczynów średnich stężeń ważonych poszczególnych dziewięciu WWA i odpowiednich współczynników kancerogenności.

Metody wyodrębniania wybranych WWA z powietrza podczas procesów wysokotemperaturowej obróbki metali

Wybór metody pobierania próbek jest zależny od właściwości fizykochemicznych analizowanych związków, formy ich występowania, stężeń, wymaganej oznaczalności i obecności związków przeszkadzających, jak również od stosowanej techniki oznaczania i sposobu detekcji.

¹ DzU nr 1201, poz. 1674

² DzU nr 217, poz. 1833, ze zm.

Duża różnorodność analitów oraz szeroki zakres stężeń, w których mogą one występować, powodują, że nie ma uniwersalnej metody pobierania próbek powietrza.

Ponadto, cel analizy oraz potrzeba uzyskania różnych informacji o próbce wymagają zastosowania specyficznego sposobu pobierania i końcowej techniki analizy. Do poboru próbek powietrza najczęściej jest stosowana metoda z wydzieleniem analitu z powietrza przez zastosowanie technik adsorpcji, absorpcji, kondensacji, filtracji lub połączenia tych metod.

Związki organiczne o wysokich temperaturach wrzenia bardzo często występują w powietrzu atmosferycznym – zarówno w fazie gazowej, jak i stałej – w postaci pyłów lub osadzone na pyłe. W związku z tym metody pobierania próbek powietrza muszą łączyć w sobie metodę filtracji z metodą adsorpcji, co umożliwi oznaczenia całkowitej zawartości takich związków, jak np. WWA. Układ tego typu składa się z filtra podtrzymywanego przez siatkę i złoża odpowiednio przygotowanego i dobranej adsorbenta, umieszczonego pod filtrem i podłączonego do pompy ssącej.

Jeśli masa cząstek zawieszonych w powietrzu składa się przede wszystkim z drobnego pyłu drobnodispersyjnego, cząstki przenikają głęboko do płuc, docierając aż do pęcherzyków płucnych. Cząsteczki nie zawracają po dotarciu do tchawicy, ale część drobnego pyłu przedostaje się bezpośrednio do wnętrza organizmu i może wywoływać choroby układu sercowo-naczyniowego. Substancje organiczne przenoszone na powierzchni cząstek są rozpuszczane dzięki wilgotności układu oddechowego i szybko przedostają do organizmu. Można zatem mówić o różnych skutkach zdrowotnych ich działania bezpośrednio na układ oddechowy i inne organy wewnętrzne. Im mniejsze cząstki, tym mniejsza masa pyłu i tym większe potencjalne uszkodzenia, jakie mogą one powodować.

Metody pobierania próbek opierają się na założeniu, że do organizmu mogą przedostawać się cząstki znajdujące się w otoczeniu ust i nosa (frakcja wdychana). Mniejsze frakcje przedostają się głębiej przez krtań lub wnikają aż do pęcherzyków płucnych.

Prawdopodobieństwo wdychania, wydychania i odkładania się cząstek w organizmie, jak również jego reakcja na osadzanie się są różne u różnych osób, jednak możliwe jest ustalenie zasad selektywnego pod względem rozmiarów cząstek pobierania próbek w celu oceny ich oddziaływania na zdrowie. Taki rozkład określa względny udział cząstek o danej średnicy aerodynamicznej w zbiorze

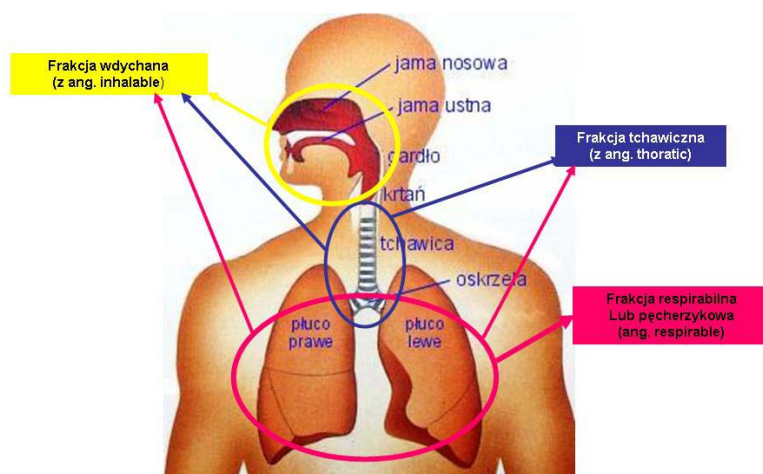
rze wszystkich cząstek przenikających do dróg oddechowych. Uznaje się, że pomiary na podstawie rozkładów pod względem rozmiarów cząstek umożliwiają lepsze zobrazowanie związku między mierzoną koncentracją cząstek a ryzykiem zachorowania (zagrożeniem dla zdrowia) [9].

Na tej podstawie **frakcję wdychaną** (ang. *inhalable*) określa się jako udział masowy wszystkich cząstek zawieszonych, wdychanych (wziewanych) przez nos i usta. Cząstki te są uważane za niebezpieczne, jeśli są zdeponowane gdziekolwiek w układzie oddechowym.

Frakcja tchawiczna (ang. *thoracic*) obejmuje udział masowy cząstek frakcji wdychanych wnikających poza krtań.

Frakcja respirabilna, inaczej **pęcherzykowa** (ang. *respirable*), to udział masowy cząstek frakcji wdychanej wnikających poza krtań, aż do bezrzęskowych dróg oddechowych. Stwarzają niebezpieczeństwo, jeśli są zdeponowane w rejonie wymiany gazów [9, 10].

Na rys. 2 przedstawiono schemat obrazujący frakcje cząstek zawieszonych w powietrzu.



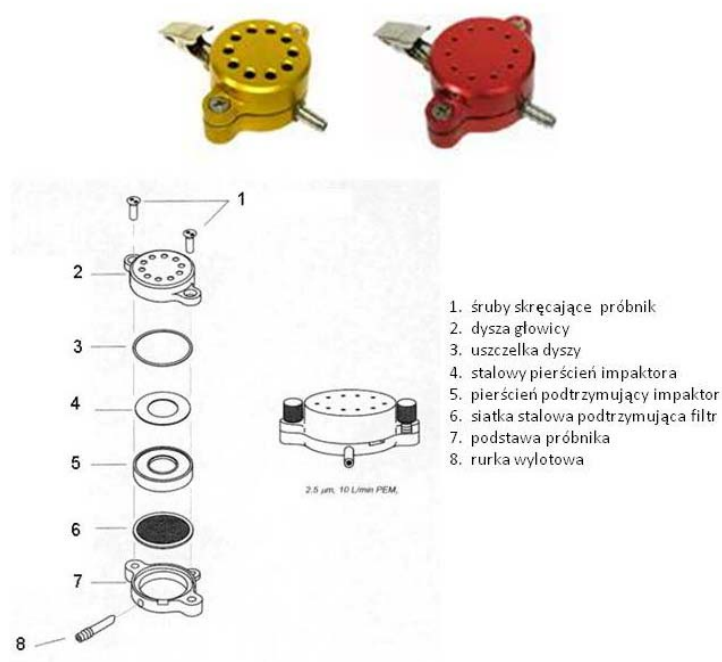
Rys. 2. Frakcje cząstek zawieszonych w powietrzu określanych jako wdychana, tchawiczna i respirabilna

Wybór metody pobierania próbek powietrza zależy od miejsca w organizmie, na które oddziałują cząstki danej frakcji zawieszona w powietrzu. Należałoby zatem pobierać frakcję wdychaną, jeśli substancja może wywoływać skutki biolo-

giczne, niezależnie od miejsca jej osadzenia, frakcję tchawiczną, gdy osadzenie następowałoby w oskrzelach, a frakcję respirabilną, jeśli osadzanie miałoby miejsce w pęcherzykach płucnych.

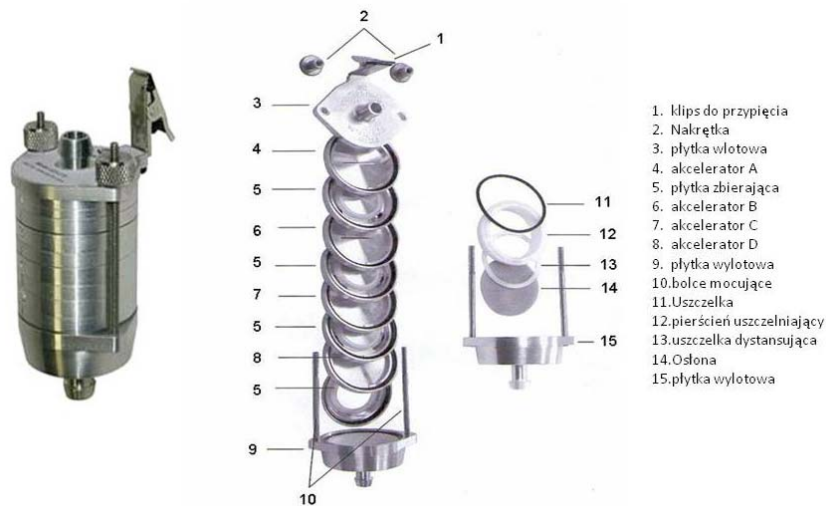
Próbniki do pobierania WWA z powietrza

Do jakościowego oznaczania WWA z próbki powietrza stosuje się próbniki PEM 2,5 (*Personal Environmental Monitor*) dla frakcji respirabilnej oraz PEM 10 dla frakcji tchawicznej (rys. 3).



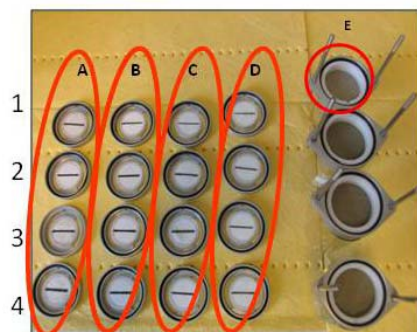
Rys. 3. Próbniki typu PEM [11]

Do wyodrębnienia frakcji pyłów zawierającej cząstki o średnicy aerodynamicznej poniżej $0,25 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{0,25}$) wykorzystany jest próbnik typu PCIS – *Sioutas Personal Cascade Impactor* (rys. 4).



Rys. 4. Próbnik typu PCIS [12]

W celu rozdzielenia frakcji pyłu drobnodispersyjnego i oznaczenia w nim WWA w procesach wysokotemperaturowej obróbki metali, należy z czterech równoległe zbieranych próbników PCSI połączyć cztery frakcje A, oddzielnie cztery frakcje B, C, D i oddzielnie każdy filtr E (rys. 5).



Rys. 5. Schemat zbierania frakcji WWA pobranych podczas procesów wysokotemperaturowej obróbki metali

Celem wyizolowania WWA z filtrów należy przeprowadzić desorpcję 10 ml dichlorometanu (w lodzie), wspomaganą ultradźwiękami:

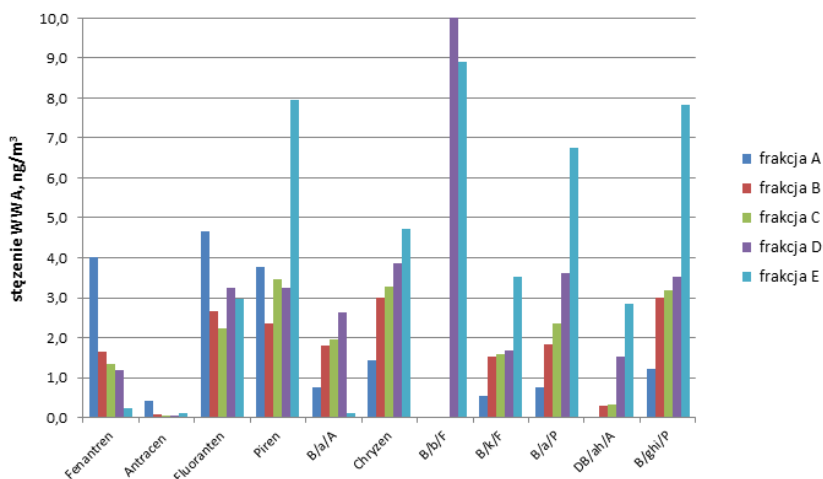
- pojedynczych filtrów z PEM 10 i – oddzielnie – pojedynczych filtrów z PEM 2,5
- z połączonych min 4 próbników PCSI pracujących równolegle filtrów:
 - frakcji 10 – 2,5 μm
 - frakcji 2,5 – 1,0 μm
 - frakcji 1,0 – 0,5 μm
 - frakcji 0,5 – 0,25 μm
 - frakcji poniżej 0,25 μm .

W przypadku otrzymania po desorpcji klarownego ekstraktu, należy zatężyć go w atmosferze azotu do sucha, zmienić rozpuszczalnik na 1 ml acetonitrylu i próbkę poddać analizie HPLC/FL.

Gdy ekstrakt otrzymany po desorpcji jest mocno zanieczyszczony, należy zastosować ekstrakcję do fazy stałej.

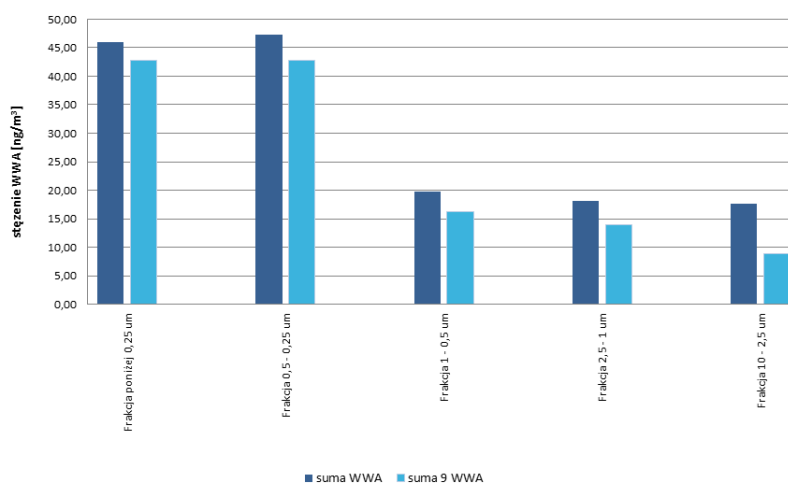
Stężenia WWA w frakcjach pyłu drobnodispersyjnego pobieranych na wybranych stanowiskach pracy podczas wysokotemperaturowej obróbki metali

Wyniki analizy jakościowej filtrów z próbników typu PEM 2,5 oraz PEM 10, pobranych na stanowiskach pracy w hucie, wykazały obecność większości (od 10 do 14 kongenerów) wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Przykładowy histogram z rozkładem WWA w poszczególnych frakcjach (filtry A – E) z próbników PCSI ze stanowiska przy piecu łukowym przedstawiono na rys. 6.

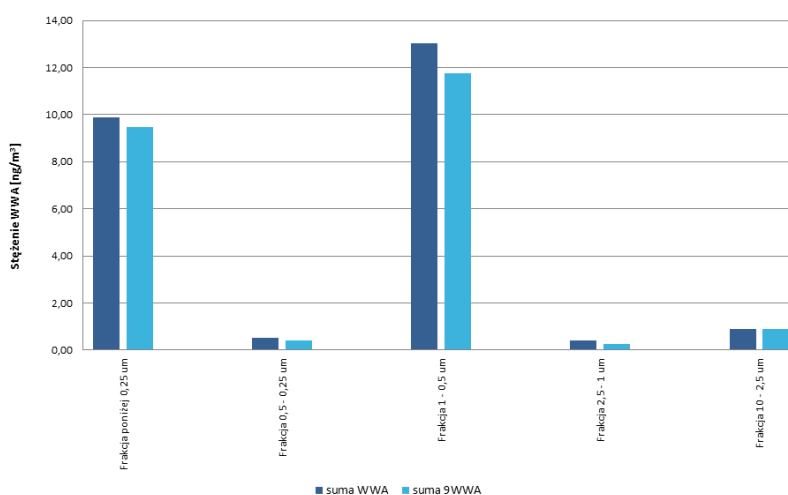


Rys. 6. Histogram z rozkładem stężeń pojedynczych WWA w poszczególnych frakcjach A – E z próbników PCSI ze stanowiska przy piecu łukowym

W przedstawionym przykładzie oznaczono 11 WWA we wszystkich oznaczanych frakcjach (filtry A – E), przy czym benzo/b/fluoranten oznaczono tylko we frakcji A, czyli cząstek o średnicy 1 – 0,5 μm , oraz D, tj. cząstek wielkości 10 – 2,5 μm . W żadnej frakcji nie oznaczono naftalenu, acenaftalenu i fluorenu. Na rys. 7 i 8 zestawiono wyniki analizy WWA w próbkach pobranych w elektrostalowni przy elektrycznym piecu łukowym i w walcowni.



Rys. 7. Sumaryczna zawartość WWA w próbkach pobranych w elektrostalowni przy piecu łukowym



Rys. 8. Zestawienie wyników oznaczania sumy stężeń WWA w próbkach pobranych na stanowisku pracy w walcowni

Największe wartości stężeń WWA, na poziomie 13 ng/m^3 , otrzymano na stanowisku pracy w walcowni we frakcji $1 - 0,5 \mu\text{m}$. Natomiast na stanowisku pracy przy piecu łukowym największe stężenia WWA oznaczono we frakcjach $0,5 - 0,25 \mu\text{m}$ (47 ng/m^3) oraz frakcji poniżej $0,25 \mu\text{m}$ (46 ng/m^3).

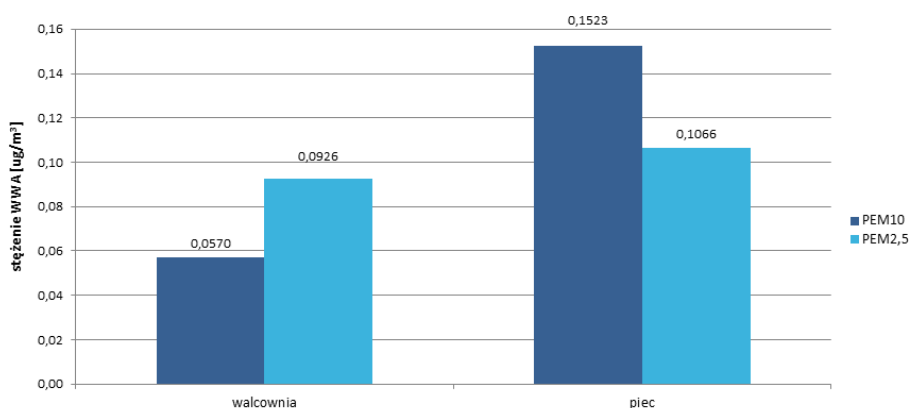
Elektryczny piec indukcyjny

Średnia zawartość WWA we frakcji drobnej:

frakcja PM_{2,5}: 106 ng/m^3 , w tym suma 9 WWA 84 ng/m^3

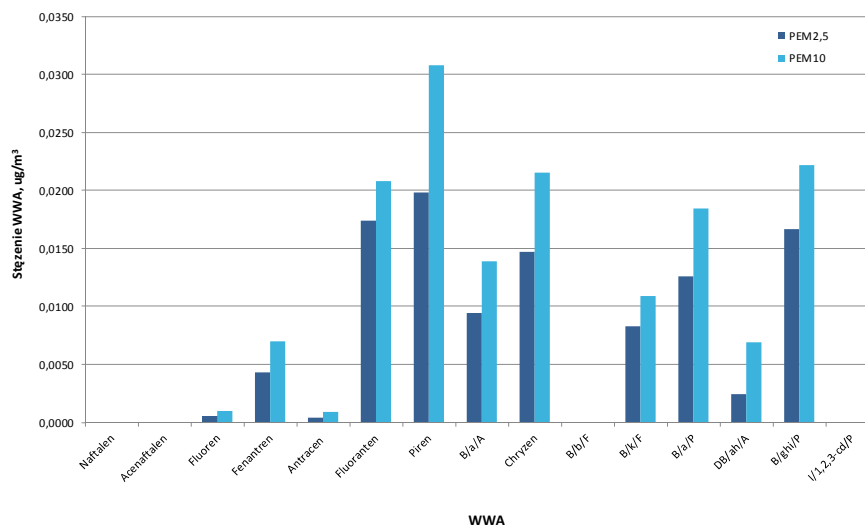
frakcja PM₁₀: 152 ng/m^3 , w tym suma 9 WWA 122 ng/m^3

W przypadku próbników PEM 10 i 2,5 na stanowisku pracy przy piecu indukcyjnym największe stężenia WWA oznaczono we frakcji pyłów o wielkości cząstek poniżej $10 \mu\text{m}$. Przekraczały one wartość 140 ng/m^3 (rys. 9).



Rys. 9. Wyniki oznaczania sumarycznej zawartości WWA w filtrach próbników PEM 2,5 i 10 na dwóch stanowiskach pracy

Na rys. 10 przedstawiono rozkład stężeń poszczególnych węglowodorów aromatycznych we frakcji pyłów o wielkości cząstek poniżej $10 \mu\text{m}$ (PM₁₀) i $2,5 \mu\text{m}$ (PM 2,5) przy piecu łukowym. Z rozkładu tego wynika że najwyższe stężenia zarejestrowano dla fluorantenu i pirenu oraz chryzenu i benzo/ghi/pirenu. Wartości tych stężeń przekraczały odpowiednio: $0,03 \mu\text{g/m}^3$ i $0,02 \mu\text{g/m}^3$.



Rys. 10. Histogram z rozkładem stężeń poszczególnych WWA we frakcji pyłu PM 10 i 2,5

Zalecenia do oceny narażenia i ryzyka zawodowego

Szczegółowe zalecenia dotyczące ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na działanie czynników chemicznych w procesie pracy zawiera Dyrektywa Rady nr 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. Określono w niej podstawowe obowiązki pracodawców, których realizacja umożliwi ograniczenie szkodliwego oddziaływania substancji i preparatów chemicznych na pracowników. W ramach tych obowiązków należy m.in.:

- przeszkolić pracowników w zakresie sposobu postępowania w przypadku narażenia na substancje chemiczne zawarte w pyłach emitowane do środowiska pracy, ze szczególnym uwzględnieniem czynników rakotwórczych i mutagennych
- dokonać oceny ryzyka zawodowego związanego z właściwościami toksycznymi oraz fizykochemicznymi wszystkich substancji chemicznych występujących na stanowisku pracy w hutach
- poinformować pracowników o ryzyku zawodowym

- zapewnić i udostępnić pracownikom karty charakterystyk niebezpiecznych substancji chemicznych
- ograniczyć, w miarę możliwości, liczbę osób pracujących w warunkach narażenia na pyły oraz czas pracy w tych warunkach
- ograniczać obszary zagrożenia czynnikami szkodliwymi i oznaczyć je znakami ostrzegawczymi i informacyjnymi dotyczącymi bezpieczeństwa pracy (rys. 11)
- poinformować pracowników o źródłach narażenia na substancje chemiczne oraz o rodzaju potencjalnych skutków zdrowotnych i prawdopodobieństwie ich wystąpienia



Rys. 11. Znaki ostrzegawcze i informacyjne

- **zapewnić przeprowadzanie badań i okresowych pomiarów substancji chemicznych, które mają ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) w powietrzu na stanowiskach pracy**

Wytyczne do postępowania przy przeprowadzaniu oceny ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy zawiera norma PN-N-18002-2000. Zgodnie z procedurą podaną w tej normie, podstawowym kryterium oceny ryzyka są wartości normatywów higienicznych dla środowiska pracy, a więc w przypadku substancji chemicznych – najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS), najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) lub najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe (NDSP).

Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych – wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zawartych w pyłach emitowanych w procesach wysokotemperaturowej obróbki metali w środowisku pracy – powinna być wykonywana zgodnie z zaplanowanymi harmonogramami, z częstotliwością zależną od uzyskanych wyników poprzedniej oceny. Należy pamiętać, że niezależnie od zaplanowanych harmonogramów przeprowadzanie oceny ryzyka jest konieczne po wprowadzeniu zmian na ocenianym stanowisku pracy, np. zmian w przebiegu procesu technologicznego lub organizacyjnych czy zastosowaniu nowych preparatów chemicznych. ocena ta powinna być przeprowadzana dodatkowo po zgłoszeniu przez pracowników występowania niekorzystnych zmian w ich stanie zdrowia.

Ogólne zasady dotyczące oceny ryzyka zawodowego oraz propozycje działań wynikających z oceny tego ryzyka

Oszacowane ryzyko zawodowe	Dopuszczalność ryzyka zawodowego	Niezbędne działania
Duże	niedopuszczalne	jeżeli ryzyko zawodowe jest związane z pracą już wykonywaną, działania w celu jego zmniejszenia należy podjąć natychmiast przez zastosowanie np. środków ochronnych. Planowana praca nie może być rozpoczęta do czasu zmniejszenia ryzyka zawodowego do poziomu dopuszczalnego
Średnie	dopuszczalne	zaleca się zaplanowanie i podjęcie działań, których celem jest zmniejszenie ryzyka zawodowego
Małe		konieczne jest zapewnienie, że największe ryzyko zawodowe, jakie występuje, pozostaje zawsze tej wielkości

Proces oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na substancje chemiczne jest procesem wieloetapowym. Każdy z etapów jest bardzo istotny, a jego wynik ma wpływ na ostateczną ocenę, której podstawowym celem jest ochrona zdrowia i życia pracowników.

Etapy oceny ryzyka zawodowego

Etap oceny	Niezbędne czynności
Opis stanowiska pracy	Należy zbierać informacje dotyczące: <ul style="list-style-type: none"> – rodzaju i przebiegu procesu technologicznego – możliwości tworzenia się niebezpiecznych substancji w wyniku prowadzonego procesu – chronometrażu pracy poszczególnych pracowników – stosowanych środków ochrony indywidualnej i zbiorowej, dotychczasowych wyników pomiarów substancji szkodliwych w środowisku pracy. Podstawowym źródłem tych danych są dokumentacje techniczne procesu technologicznego oraz dokumentacje dotyczące bezpieczeństwa i higieny pracy. Mogą to być wywiady przeprowadzane z pracownikami oraz obserwacja stanowisk pracy.

Etap oceny	Niezbędne czynności
Identyfikacja	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Należy zidentyfikować możliwie wszystkie substancje, na które jest narażony pracownik. ▪ Należy przygotować listy wszystkich substancji chemicznych występujących i zidentyfikowanych na ocenianych stanowiskach pracy i na stanowiskach sąsiadujących, które mogą być przyczyną występowania szkodliwych skutków zdrowotnych w organizmie pracownika. ▪ W przypadku skomplikowanych procesów technologicznych i nieznanymi składów stosowanych surowców (chronionych przez producentów) należy przeprowadzić szczegółowe badania identyfikacyjne, które wykonują przy zastosowaniu odpowiednich technik analitycznych wyspecjalizowane laboratoria badawcze.
Oznaczenie chemicznych czynników szkodliwych w powietrzu na stanowiskach pracy	<p>Pomiary stężeń substancji szkodliwych w powietrzu stanowisk pracy powinny być wykonywane przez laboratoria akredytowane, a zasady pobierania próbek powietrza oraz interpretacja wyników pomiarów – zgodne z zasadami podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002.</p>
Ocena narażenia zawodowego	<p>Uzyskane wyniki pomiarów stężeń substancji szkodliwych w pobranych próbkach powietrza są podstawą obliczania wskaźników narażenia, a następnie ustalenia ich relacji do wartości NDS, NDSch lub NDSP.</p> <p>Warunki pracy należy uznać za bezpieczne, jeżeli obliczone wartości wskaźników narażenia nie przekraczają wartości NDS.</p> <p>Gdy wartości te są wyższe od wartości NDS, warunki pracy należy uznać za szkodliwe.</p>
Ocena ryzyka zawodowego	<p>Przy ustalaniu dopuszczalności ryzyka stwarzanego przez stosowane podczas wykonywania czynności zawodowych czynniki chemiczne należy uwzględnić:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ niebezpieczne właściwości tych czynników ▪ informacje na temat skutków ich szkodliwego działania na zdrowie człowieka i na środowisko oraz zalecenia dotyczące bezpiecznego ich stosowania, przede wszystkim informacje zawarte w kartach charakterystyk substancji niebezpiecznych ▪ drogi przedostawania się substancji do organizmu pracownika w warunkach narażenia zawodowego (przez układ oddechowy, pokarmowy i skórę) ▪ wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy i dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym (jeżeli są ustalone)

Etap oceny	Niezbędne czynności
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ częstotliwość stosowania lub występowania substancji ▪ rzeczywisty czas narażenia pracownika ▪ efekty stosowania środków ochrony zbiorowej i indywidualnej oraz innych działań zapobiegawczych ▪ opinie lekarzy przemysłowych i wyniki badań lekarskich pracowników ▪ warunki pracy przy stosowaniu czynników chemicznych, z uwzględnieniem ich ilości/ stężeń.

Z etapem oceny narażenia zawodowego wiąże się częstotliwość wykonywania pomiarów stężeń substancji szkodliwych w powietrzu na stanowiskach pracy. Pomiaru takie należy wykonywać zgodnie z przedstawionym schematem.

Częstotliwość wykonywania pomiarów	Ocena narażenia zawodowego
<i>co najmniej raz na dwa lata</i>	przy stwierdzeniu, w ostatnio przeprowadzonym badaniu, stężeń i natężeń czynnika szkodliwego od 0,1 do 0,5 włącznie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń określonych w odrębnych przepisach
<i>co najmniej raz w roku</i>	przy stwierdzeniu stężeń i natężeń czynnika szkodliwego od powyżej 0,5 do 1,0 włącznie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń określonych w odrębnych przepisach
W PRZYPADKU WYSTĘPOWANIA W ŚRODOWISKU PRACY CZYNNIKA O DZIAŁANIU RAKOTWÓRCZYM LUB MUTAGENNYM, PRACODAWCA JEST ZOBOWIĄZANY DO POMIARÓW TEGO CZYNNIKA:	
<i>w każdym przypadku wprowadzenia zmian w warunkach jego stosowania</i>	
<i>co najmniej raz na trzy miesiące</i>	przy stwierdzeniu stężeń czynnika rakotwórczego lub mutagennego od powyżej 0,5 do 1,0 włącznie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń określonych w odrębnych przepisach
<i>co najmniej raz na sześć miesięcy</i>	przy stwierdzeniu w dwóch poprzednich pomiarach stężeń czynnika rakotwórczego lub mutagennego od 0,1 do 0,5 włącznie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń określonych w odrębnych przepisach.

Okresowe pomiary czynnika szkodliwego nie są wymagane, jeżeli wyniki ostatnio przeprowadzonych pomiarów nie przekraczają 0,1 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń, a w procesie technologicznym nie są przewidywane zmiany mogące wpływać na wielkość stężeń i natężeń czynnika szkodliwego. Dotyczy to również pomiarów czynników rakotwórczych lub mutagennych.

Ograniczanie ryzyka zawodowego powodowanego przez czynniki chemiczne emitowane w pyłach drobnodispersyjnych

Wyniki oceny ryzyka zawodowego stanowią podstawę planowania działań korygujących i zapobiegawczych na stanowiskach pracy, służących eliminacji lub ograniczaniu zagrożeń i związanego z nimi ryzyka zawodowego. Planując i podejmując te działania należy stosować zalecenia dotyczące profilaktyki:

- organizacyjnej, czyli działań, których wprowadzanie do organizacji pracy będzie umożliwiało kształtowanie odpowiednich warunków na stanowiskach pracy w procesach wysokotemperaturowej obróbki metalu
- technicznej, czyli metod technicznych polegających na ograniczeniu emisji zagrożeń u źródła oraz niedopuszczaniu do ich rozprzestrzeniania.

Podstawowe działania z zakresu profilaktyki

Profilaktyka	Działania z zakresu profilaktyki
Organizacyjna	<ul style="list-style-type: none">– udostępnianie kart charakterystyk niebezpiecznych preparatów chemicznych– szkolenie pracowników w zakresie sposobu postępowania z nimi, ze szczególnym uwzględnieniem czynników rakotwórczych i mutagennych– informowanie pracowników o źródłach narażenia na substancje rakotwórcze i mutagenne, ryzyku zawodowym oraz rodzaju potencjalnych skutków zdrowotnych i prawdopodobieństwie ich wystąpienia– skrócenie czasu pracy w warunkach narażenia na czynniki chemiczne.
Techniczna	<p>Środki ochrony zbiorowej</p> <ul style="list-style-type: none">– stosowanie systemów wentylacji ogólnej– stosowanie instalacji wentylacji miejscowej połączonej z samodzielnymi urządzeniami filtracyjno-wentylacyjnymi. <p>Środki ochrony indywidualnej</p> <p>W sytuacji zagrożenia substancjami chemicznymi i pyłami należy zadbać o właściwy dobór sprzętu ochrony układu oddechowego.</p> <ul style="list-style-type: none">▪ W przypadku krótkotrwałego narażenia na czynniki chemiczne i niewielkich przekroczeń wartości normatywów higienicznych zalecane jest stosowanie:

Profilaktyka	Działania z zakresu profilaktyki
	<ul style="list-style-type: none"> – półmasek filtrujących, gdy zanieczyszczenia występują w postaci aerozoli – półmasek filtropochłaniających, gdy zanieczyszczenia występują w postaci aerozoli oraz par i gazów substancji chemicznych. ▪ W przypadku kontaktu z czynnikami rakotwórczymi lub wówczas, gdy występuje znaczne przekroczenie wartości NDS, a substancja szkodliwa charakteryzuje się działaniem drażniącym i/lub uczulającym, zaleca się stosowanie: <ul style="list-style-type: none"> – filtru, pochłaniacza lub filtropochłaniacza z półmaską – filtru, pochłaniacza lub filtropochłaniacza z maską pełną. ▪ W przypadku sytuacji awaryjnych, konieczności długotrwałej pracy czy znacznego przekroczenia normatywów higienicznych konieczne jest stosowanie: <ul style="list-style-type: none"> – filtropochłaniającego sprzętu ze wspomaganiem przepływu lub z wymuszonym przepływem powietrza w połączeniu z odpowiednią częścią twarzową, tj. hełmem, kapturem lub maską – sprzętu izolującego w postaci aparatów węzowych sprężonego powietrza lub aparatów powietrznych butlowych w połączeniu z maską pełną.

Podstawowe zasady postępowania podczas procesu przetwórstwa metali

- Stosowanie dostępnych środków umożliwiających ograniczenie przedostawania się pyłów i dymów do powietrza stanowisk pracy.
- Hermetyzacja procesów technologicznych – całkowita hermetyzacja pieca jest idealnym rozwiązaniem, ale w wielu piecach rozwiązanie takie jest trudne do zastosowania.
- Automatyzacja i robotyzacja procesów technologicznych – zastosowanie skomputeryzowanych stanowisk pracy i sterownie całą obsługą pieca z pomieszczeń biurowych.
- Izolacja stanowisk pracy.

- Zredukowanie do minimum liczby pracowników narażonych na substancje chemiczne emitowane w pyłach oraz zredukowanie do minimum czasu narażenia, szczególnie podczas najintensywniejszej pracy pieca i topienia metalu oraz zrzucania pyłu.
- Regularne sprawdzanie i serwisowanie systemów wentylacyjnych przez kompetentne osoby.
- Stosowanie wentylacji ogólnej, która pomaga chronić przed tworzeniem się pyłów.
- Regularne sprawdzanie systemów kontrolujących pracę pieca pod kątem uszkodzeń, drożności przewodów i wyciągów oraz czystości systemów filtrujących.
- Stosowanie środków ochrony indywidualnej, szczególnie przez pracowników zaangażowanych w operacje serwisowe i oczyszczanie pieca.
- Odpowiednie projektowanie i organizacja systemu pracy na stanowiskach.
- Zapewnienie odpowiedniego wyposażenia do pracy.
- Zapewnianie ochrony pracowników przed zagrożeniami wynikającymi z fizykochemicznych właściwości czynników chemicznych.
- Opracowanie procedur postępowania na wypadek sytuacji wyjątkowych oraz podejmowanie odpowiednich działań w celu ograniczenia skutków nieprzewidzianych wydarzeń.
- Informowanie pracowników o ryzyku i przeprowadzanie szkoleń.

Bibliografia

1. Bu-Allaban M., Gertler, Lowenthal D.: *Preliminary apportionment of the sources of ambient PM10, PM2.5, and VOCs in Cairo*. World Clean Air and Environment Congress and Exhibition 2002, vol. 36, nr 35.
2. Cincinelli M., Del Bubba, Martellini T., Gambaro A., Lepri L.: *Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato*. Chemosphere 2007, vol. 68.
3. Law R. J., Kelly C., Baker K., Jones J., McIntoshb A. D., Moffat C. F.: *Toxic equivalency factors for PAH and their applicability in shellfish pollution monitoring studies*. J. Environ. Monit. 2002, vol. 4.

4. *Najlepsze dostępne techniki (Bat). Wytyczne dla produkcji stali. Stalownie elektryczne z odlewaniem stali.* Red. M. Niesler, A. Lackowski. 2005.
5. Piekarska K., Karpińska-Smulikowska J.: *Mutagenic Activity of Environmental Air Samples from the Area of Wrocław, Poland.* Polish J. of Environ. Stud. 2007, vol. 16, nr 5.
6. Piekarska K., Zaciera M., Czarny A., Zaczyńska E.: *Mutagenic and cytotoxic properties of extracts, of suspended particulate matter collected, in Wrocław city area.* Environment Protection Engineering 2009, vol. 35.
7. Pyta H., Krasa A., Rogula W.: *Variability of airborne fine dust concentrations and content of PAHs in PM2.5 – measurements in Częstochowa, Poland.* Archiwum Ochrony Środowiska 2006, vol. 32, nr 4.
8. Sapota A.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (substancje smołowe rozpuszczalne w cykloheksanie). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego.* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2002, R. 18, nr 2(32).
9. <http://www.skinc.com/dust.asp>
10. http://www.prc.cnrs-gif.fr/reach/pl/physicochemical_data.html
11. <http://www.skinc.com/prod/761-200.asp>
12. <http://www.skinc.com/prod/225-370.asp>