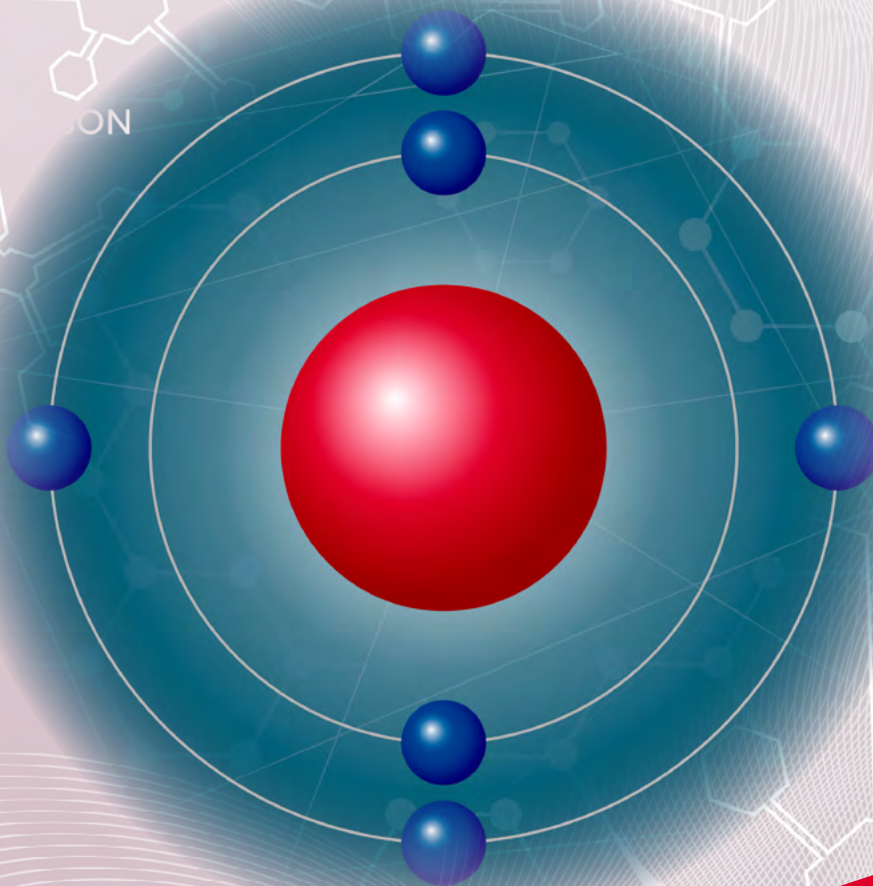


Małgorzata Szewczyńska
Joanna Kowalska
Małgorzata Pośniak



NARAŻENIE ZAWODOWE NA WĘGIEL ELEMENTARNY EMITOWANY Z SILNIKÓW DIESLA

Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2020-2022 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (projekt nr II.PB.04).

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy:

dr hab. Małgorzata Szewczyńska, prof. Instytutu, dr Joanna Kowalska, dr Małgorzata Pośniak – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Projekt okładki
Anna Antoniszewska

Opracowanie redakcyjne
Monika Piech-Rzymowska

Opracowanie graficzne
Anna Borkowska

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2022

CIOP  **PIB**

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

Wstęp

Silniki wysokoprężne, tzw. silniki Diesla są wykorzystywane na całym świecie od ponad 80 lat w samochodach osobowych, pojazdach transportowych, w tym w pociągach i statkach jako generatory elektryczności oraz w maszynach używanych w górnictwie czy rolnictwie. Spaliny tych silników są mieszaniną złożoną z kilkuset substancji chemicznych, emitowanych w postaci gazów, par oraz cząstek stałych i ciekłych. Stanowią one poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego. Ocena narażenia przez pomiar stężeń tych substancji w powietrzu nie jest możliwa. Z tego względu węgiel elementarny został wybrany jako marker wielkości narażenia i ryzyka zawodowego pracowników zatrudnionych podczas obsługi pojazdów, maszyn i urządzeń z silnikami Diesla [1].

Co to jest węgiel elementarny?

Pierwiastek węgla jest materiałem niemetalicznym, który zawiera sześć elektronów. Węgiel drzewny, forma węgla, był używany od czasów prehistorycznych. Nazwa „carbon” pochodzi od łacińskiego słowa *carbo*, co oznacza węgiel drzewny. Węgiel można znaleźć w materiale organicznym, takim jak rośliny i zwierzęta, oraz w materiałach nieorganicznych, takich jak minerały i rudy. Węgiel elementarny (EC) odnosi się do nieorganicznych form węgla, które można znaleźć w postaciach krystalicznych i amorficznych.

W postaciach krystalicznych elementarne atomy węgla stanowią regularny wzór, podczas gdy atomy węgla w postaciach amorficznych nie tworzą regularnych wzorów. Dwie krystaliczne formy węgla elementarnego to **diamenty i grafit**. Diamenty są najtwardszymi znanymi substancjami oraz najmniej lotnymi o temperaturze topnienia 3550°C.

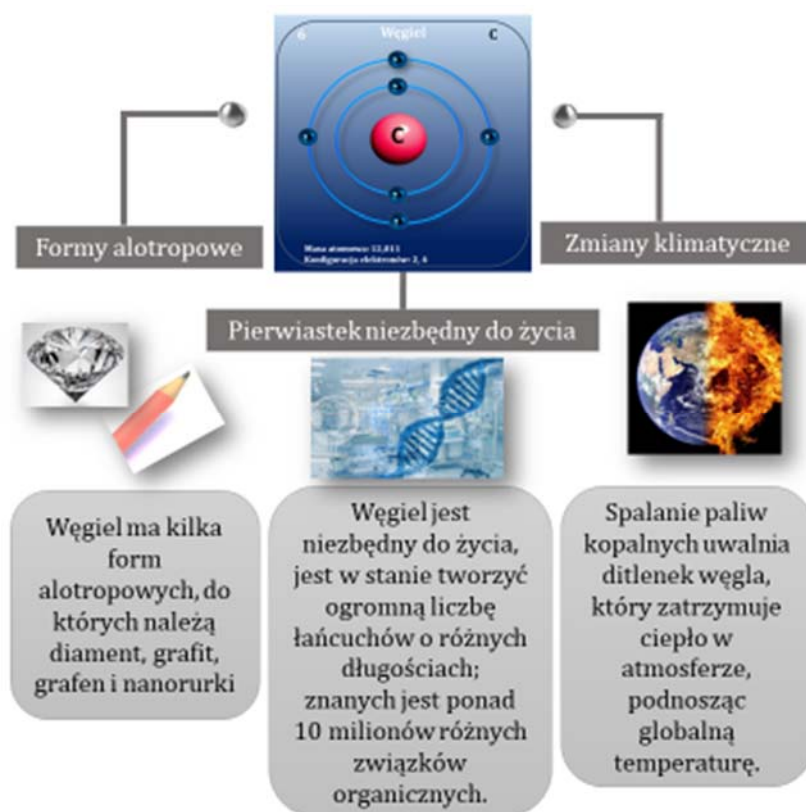
Struktura krystaliczna grafitu jest utworzona przez atomy węgla tworzące ścisłe wiązania heksagonalne z innymi atomami w tej samej płaszczyźnie oraz luźniejsze wiązanie między atomami w różnych płaszczyznach. Luźne wiązanie między płaszczyznami sprawia, że grafit jest bardzo miękki, co umożliwia stosowanie grafitu jako środka smarowego. W przeciwieństwie do diamentów grafit jest dobrym przewodnikiem elektrycznym.

Bezpostaciowy (amorficzny) węgiel to alotropowy węgiel ze strukturami pełnymi defektów molekularnych i nieregularności. Termin „alotrop” odnosi się do faktu, że pojedynczy pierwiastek chemiczny, taki jak atom węgla tworzy różne struktury molekularne; niektóre krystaliczne, a inne – jak

w tym przypadku – amorficzne. Węgiel amorficzny jest pozbawiony struktury krystalicznej, która charakteryzuje diament i grafit. Istnieje kilka rodzajów bezpostaciowego węgla w przyrodzie, a odmiany te można również otrzymać syntetycznie. **Sadza, węgiel aktywny i węgiel drzewny** należą do różnych form bezpostaciowego węgla.

Źródła węgla elementarnego w środowisku

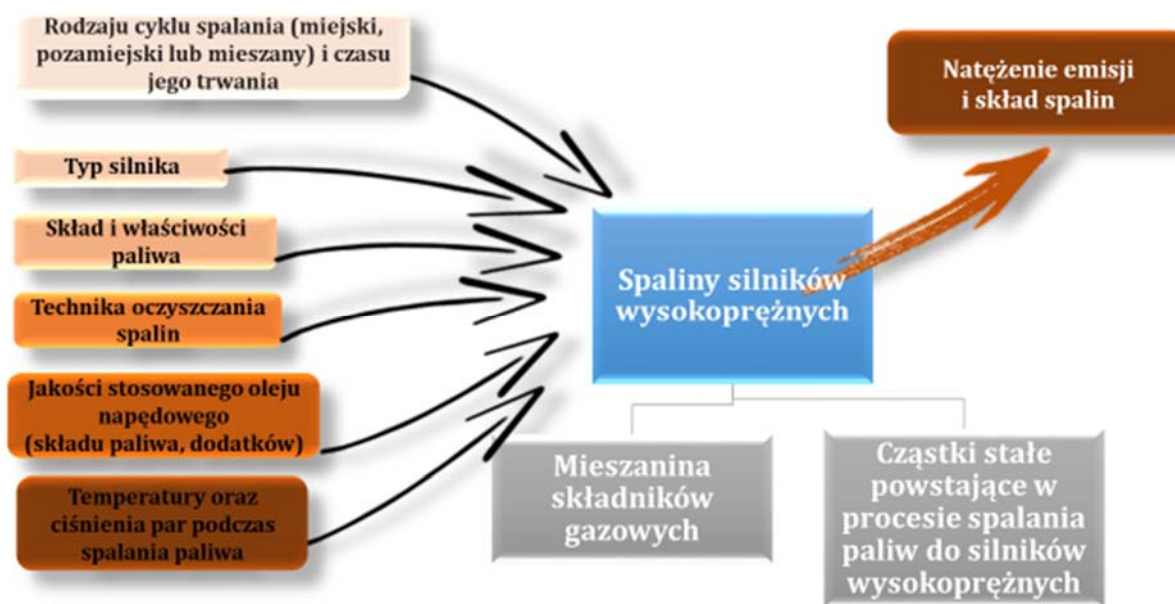
Procesy biologiczne, chemiczne i fizyczne zachodzące na Ziemi, w wyniku których następuje ciągła wymiana **węgla jako pierwiastka** znajdującego się w atmosferze, wodzie, organizmach żywych, ich szczątkach oraz skorupie ziemskiej to naturalny obieg węgla w przyrodzie. Niestety działalność człowieka ma duży wpływ na zaburzenie naturalnego cyklu węglowego. Najsilniej wpływ ten widać w atmosferze, biomasie i powierzchniowych warstwach gleby. Kluczowym parametrem związanym z globalnym ociepleniem i skutkami zdrowotnymi jest atmosferyczne stężenie węgla pierwiastkowego (EC) w cząstkach aerozolu. Węgiel elementarny, posiadający strukturę podobną do grafitu, jest emitowany bezpośrednio do atmosfery głównie podczas emisji zanieczyszczeń pochodzących z niepełnego spalania (rys. 1). **Główne źródła emisji to spaliny z wysokoprężnych silników Diesla oraz spalanie paliw i biomasy.**



Rys. 1. Rola i znaczenie węgla (Pixabay License)

Węgiel elementarny emitowany w spalinach z silnika Diesla

Spaliny silnika Diesla stanowią złożoną mieszaninę składników gazowych i cząstek stałych powstających w procesie spalania paliw do silników wysokoprężnych. Natężenie emisji i skład spalin zależą na przykład od typu, stanu eksploatacyjnego i sposobu konserwacji silnika, składu i właściwości paliwa oraz stosowanych technik oczyszczania spalin (rys. 2).



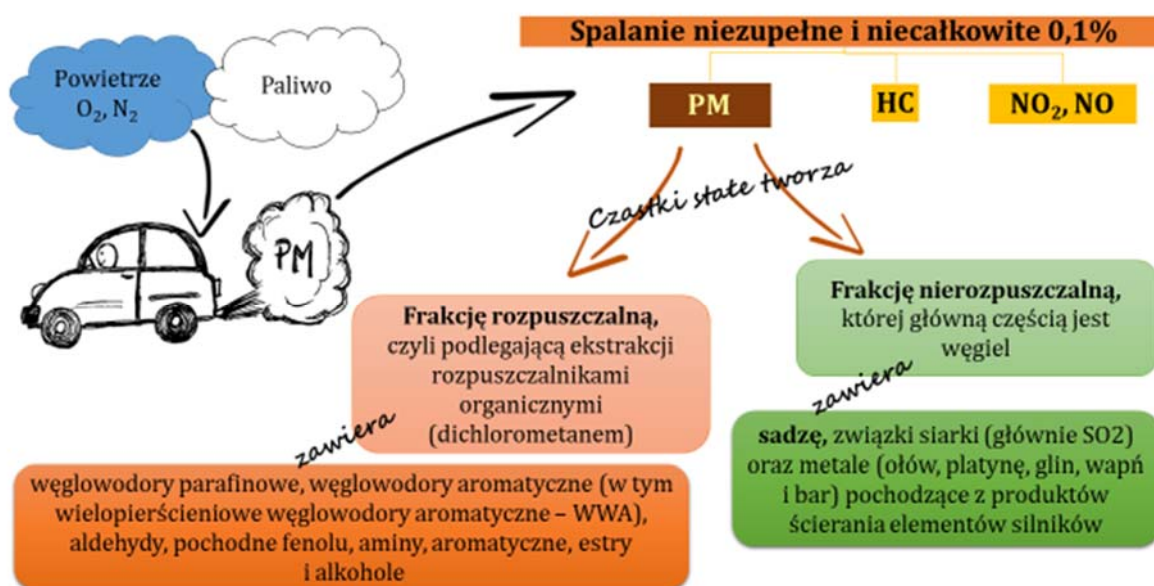
Rys. 2. Emisja spalin z silników Diesla

Zasadniczym źródłem emisji spalin jest układ wydechowy, a **głównymi gazowymi składnikami spalin z silników wysokoprężnych** są:

- ditlenek węgla,
- tlen,
- azot,
- para wodna,
- tlenki azotu,
- tlenek węgla,
- ditlenek siarki.

Ponadto w fazie gazowej mogą być emitowane różne związki organiczne, takie jak: związki karbonylowe o małej masie cząsteczkowej, kwasy karboksylowe, alkan, alkeny i związki aromatyczne.

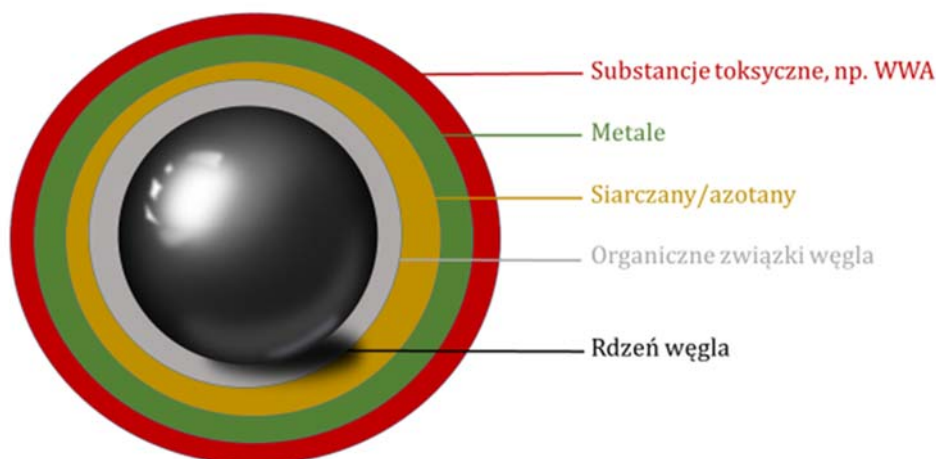
Przyczyną tworzenia **produktów niecałkowitego spalania, będących prekursorami cząstek drobnych (PM)**, jest lokalny niedobór powietrza w komorze spalania. Z tego względu budowa i skład chemiczny PM zależy od warunków pracy, typu i stanu silnika, w którym one powstają, a także od składu paliwa, jego dodatków i oleju smarującego silnik, warunków eksploatacji i zastosowanych urządzeń kontroli emisji (rys. 3). PM posiadają zróżnicowany kształt i wymiary, są zbudowane zazwyczaj z małych, pojedynczych cząstek elementarnych sadzy oraz dużych łańcuchów i skupisk tych cząstek, które utworzyły aglomeraty lub agregaty.



Rys. 3. Emisja cząstek drobnych (PM) ze spalin silników Diesla

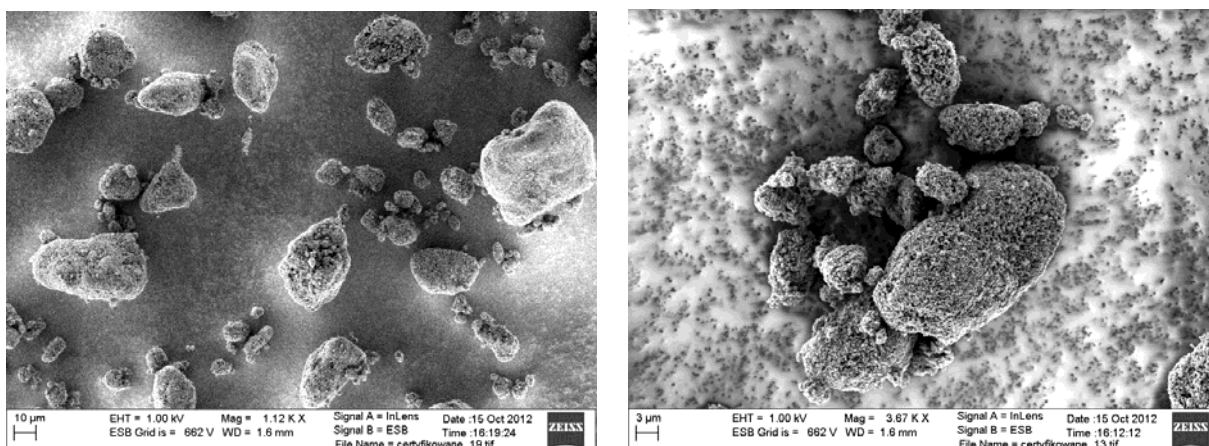
Sadza powstaje w procesie spalania w wyniku rozpadu cząstek paliwa w wysokich temperaturach, co skutkuje tworzeniem drobnych kryształków węgla. Jest to chemicznie czysty alotropowy węgiel (węgiel elementarny), który ze względu na porowatą strukturę powierzchni może stanowić doskonały nośnik dla np. węglowodorów, zwłaszcza aromatycznych (m.in. rakotwórczych) (rys. 4). Ilość zaadsorbowanych na powierzchni węgla związków zależy od temperatury i stężenia węglowodorów – w temperaturze poniżej $500^\circ C$ adsorbowane są cząsteczki o dużej masie cząsteczkowej:

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA),
- ketony,
- estry,
- etery,
- niespalone węglowodory pochodzące z paliwa i oleju smarującego,
- związki nieorganiczne: SO_2 , NO_2 , kwas siarkowy(VI).



Rys. 4. Rdzeń węgla z zaadsorbowanymi substancjami (Pixabay License)

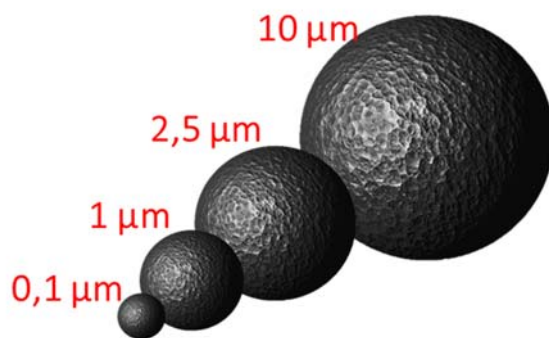
Cząstki zawarte w spalinach silników Diesla stanowią aerozol polidispersyjny. W fazie początkowej rozruchu silnika Diesla powstają cząstki o średnicy $0,02 \div 0,8 \mu\text{m}$, które w wyniku procesów kondensacji przechodzą z formy cząsteczkowej w formę aglomeratów o średnicy nawet $30 \mu\text{m}$ (fot. 1).



Fot. 1. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego wzorca cząstek spalin Diesla NIST 29 DPM [źródło własne]

Wymiary cząstek rosną wraz ze spadkiem temperatury spalin – uważa się, że gwałtowny wzrost wymiarów cząstek ma miejsce w temperaturze poniżej $160 \div 120^\circ\text{C}$ (rys. 5).

Okolo 92% cząstek emitowanych z silników ma średnicę mniejszą niż $1 \mu\text{m}$ – ich mały rozmiar sprawia, że stanowią frakcję respirabilną.



Rys. 5. Wymiar cząstek drobnych (Pixabay License)

Narażenie zawodowe na spaliny emitowane z silników Diesla

Węgiel elementarny (EC) jest głównym składnikiem cząstek stałych emitowanych w spalinach silników Diesla, na których powierzchni są zaadsorbowane aktywne związki organiczne i nieorganiczne, mogące powodować negatywne skutki zdrowotne. Proporcje między węglem pochodzenia organicznego 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 [1].

Z reguły węgiel elementarny stanowi większą część masy cząstek stałych spalin silników Diesla niż rozpuszczalna frakcja organiczna, dlatego jest dobrym markerem, jeśli chodzi o oznaczanie emisji tych spalin.

W Polsce dotychczas nie było konieczności oznaczania stężenia węgla elementarnego (EC) w celu oceny narażenia pracowników z uwagi na fakt, że polskie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) jest ustalona dla frakcji respirabilnej spalin Diesla. W związku z tym nie ma danych dotyczących poziomu stężeń EC w powietrzu stanowisk pracy. Narażenie na ten niebezpieczny dla zdrowia czynnik dotyczy bardzo dużej populacji pracowników zatrudnionych między innymi w podziemnych wyrobiskach górniczych i przy drążeniu tuneli oraz pracowników obsługi maszyn i urządzeń nieporuszających się po drogach publicznych, jak również strażaków, kierowców oraz pracowników stacji obsługi samochodów.

Szacuje się, że w krajach UE narażenie zawodowe na spaliny emitowane z silników Diesla dotyczy ok. 12 milionów ludzi. Do 2060 r. zawodowo narażonych będzie ok. 20 milionów ludzi [2].

Narażenie zawodowe na substancje chemiczne i cząstki stałe emitowane w spalinach przez silniki wysokoprężne Diesla dotyczy osób, które obsługują lub konserwują sprzęt posiadający tego typu silniki (rys. 6).



Rys. 6. Narażenie zawodowe na substancje chemiczne i cząstki stałe emitowane w spalinach przez silniki wysokoprężne Diesla

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy [3] wprowadziła **wiążącą wartość dopuszczalnego stężenia 0,05 mg/m³ w środowisku pracy dla spalin emitowanych z silników Diesla, mierzonych jako węgiel elementarny.** Również sklasyfikowała prace związane z narażeniem na spaliny Diesla w grupie procesów/prac, podczas których wydzielają się substancje o działaniu rakotwórczym/mutagennym. Wdrożenie tych postanowień zawartych w dyrektywie wymagało dostosowania przepisów krajowych i opracowania metody oznaczania węgla elementarnego.

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. z 2021 r. poz. 325) [4] wprowadziło w załączniku 1, poz. 468 wartość NDS dla spalin emitowanych z silników Diesla – mierzone jako węgiel elementarny – 0,05 mg/m³, a w §2 podało, że: **w Polsce wejście w życie wartości wiążącej dla spalin emitowanych z silników**

Diesla na poziomie $0,05 \text{ mg/m}^3$ (jako węgla elementarnego) nastąpi w 2023 r., a dla górnictwa podziemnego i budowy tuneli w 2026 r. Natomiast w załączniku „Procesy podczas, których wydzielają się substancje o działaniu rakotwórczym/mutagennym” do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 10 lutego 2021 r. zmieniającego rozporządzenie w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz. U. z 2021 r. poz. 279) [5] został dodany jeden punkt: **8. Praca związana z narażeniem na spaliny emitowane z silników Diesla.** Zmiany te od 20 lutego 2021 r. nakładają na pracodawców przedsiębiorstw obowiązek dostosowania się do zaleceń ww. rozporządzenia Ministra Zdrowia w celu zapewnienia odpowiednich warunków pracy i ochrony zdrowia pracowników przed rakotwórczymi substancjami emitowanymi w spalinach silników Diesla.

Wprowadzenie wartości NDS węgla elementarnego na poziomie $0,05 \text{ mg/m}^3$, jak również zapewnienie pracownikom narażonym na rakotwórcze spaliny emitowane z silników Diesla odpowiednich środków profilaktycznych powinno spowodować zmniejszenie przypadków zachorowań na raka płuca.

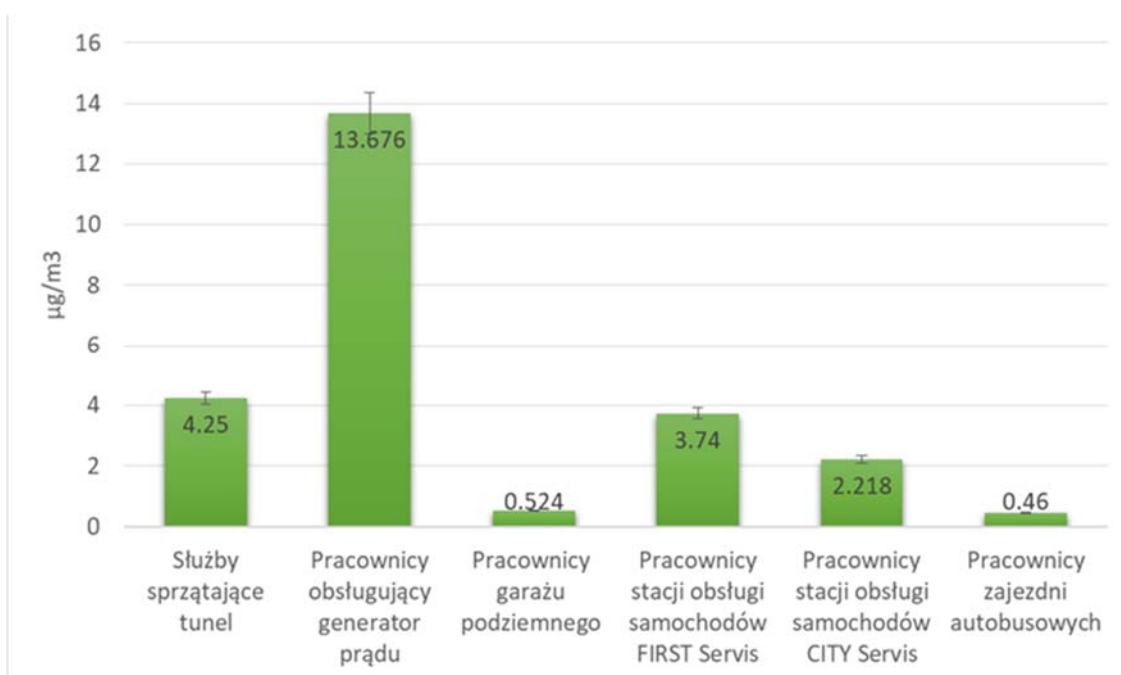
Metoda oznaczania węgla elementarnego w powietrzu na stanowiskach pracy

Metoda oznaczania węgla elementarnego do oceny narażenia pracowników na spaliny emitowane z silników Diesla została opracowana w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym (CIOP-PIB) i opublikowana w czasopiśmie „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” [6]. Metoda ta polega na przepuszczeniu badanego powietrza zawierającego spaliny silnika Diesla przez filtr kwarcowy umieszczony w kasecie. Analizę prowadzi się z wykorzystaniem analizatora termooptycznego z detekcją płomieniowo-jonizacyjną, zgodnie z protokołem temperaturowym zaproponowanym przez Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia w pracy (NIOSH) (fot. 2). Opracowana metoda umożliwia oznaczanie węgla elementarnego w zakresie stężeń $0,0027 \div 0,434 \text{ mg/m}^3$.



Fot. 2. Stanowisko do analizy węgla elementarnego za pomocą analizatora termooptycznego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym [źródło własne]

Przykładowe wyniki pomiarów EC wykonanych w CIOP-PIB w celu oceny narażenia pracowników na spaliny emitowane z silników Diesla przedstawiono na rys. 7.

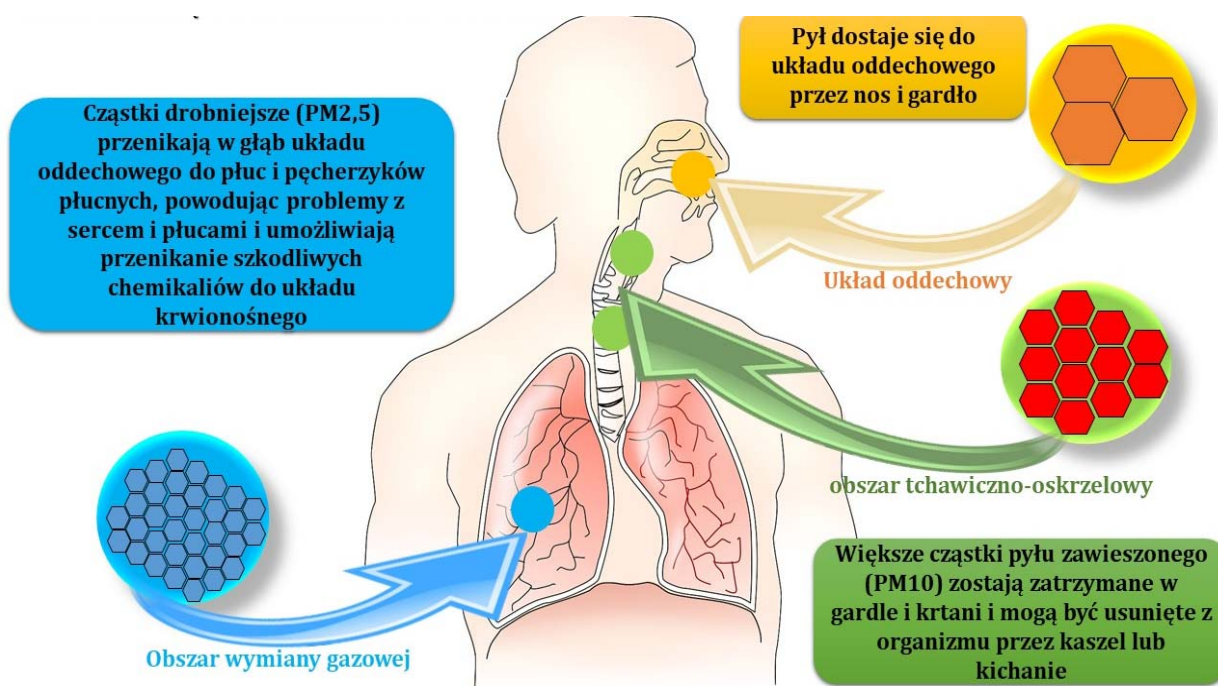


Rys. 7. Średnie stężenie węgla elementarnego na badanych stanowiskach pracy

Osadzanie się cząstek drobnych (PM) w organizmie człowieka

Zdefiniowanie pojęcia cząstek stałych jest trudne, ponieważ nie można jednoznacznie określić ich właściwości fizycznych i chemicznych, nie posiadają jednolitej wielkości oraz kształtu i stanowią mieszaninę różnorodnych związków chemicznych. Niektóre, takie jak np. cząstki sadzy są duże lub wystarczająco ciemne, by dostrzec je gołym okiem. Inne zaś są tak małe, że można wykryć je tylko przy użyciu mikroskopu elektronowego. Niestety to właśnie te mikroskopijne cząstki stałe stanowią największe zagrożenie dla człowieka. Aerodynamiczna wielkość cząstek ma bowiem wpływ na ich wchłanianie i gromadzenie się w organizmie. Cząstki o średnicy mniejszej niż 10 mikrometrów okazują się najbardziej problematyczne, ponieważ są łatwo przyswajalne przez organizm i kumulują się w pęcherzykach płucnych, razem z powietrzem mogą łatwiej dostawać się do dolnych partii płuc, tym samym powodując choroby układu oddechowego (bronchit, astmę, stany zapalne), a następnie mogą wnikać do krwioobiegu i układu nerwowego [1] (rys. 8).

W warunkach narażenia zawodowego główną drogą wchłaniania związków zawartych w spalinach silnika Diesla są drogi oddechowe



Rys. 8. Osadzanie się cząstek drobnych (PM) w organizmie człowieka (Pixabay License)

Skutki narażenia zawodowego pracowników na spaliny emitowane z silników wysokoprężnych

Wyniki badań epidemiologicznych świadczą o istnieniu związku między narażeniem zawodowym na spaliny emitowane z silników Diesla a zwiększoną częstością występowania pewnych grup nowotworów, głównie raka płuca i raka pęcherza moczowego. Badania epidemiologiczne prowadzone przez Międzynarodową Organizację Badań nad Rakiem (IARC) [2,7] potwierdziły, że spaliny z silników wysokoprężnych należy zakwalifikować jako rakotwórcze kategorii 1, co oznacza, że mogą powodować raka u ludzi (rys. 9). Aktualizację oceny rakotwórczości spalin z silników Diesla IARC oparto głównie na niedawno opublikowanych badaniach epidemiologicznych dotyczących ryzyka wystąpienia raka płuc związanego z narażeniem na spaliny z silników wysokoprężnych wśród górników wydobywających surowce niemetaliczne, pracowników kolei i kierowców samochodów ciężarowych. Badania te wykazały zależność między rozwojem raka płuc a narażeniem na spaliny z silników wysokoprężnych. Ryzyko zachorowania na raka płuc wśród pracowników o najwyższym narażeniu było prawie trzykrotnie wyższe w porównaniu z grupą o najniższym narażeniu [2].

MIĘDZYNARODOWA ORGANIZACJA BADAŃ NAD RAKIEM (IARC)

Badania epidemiologiczne IARC potwierdziły, że spaliny z silników wysokoprężnych są rakotwórcze



Rys. 9. Klasyfikacja spalin z silników Diesla

W klinicznym obrazie ostrego zatrucia spalinami dominuje działanie drażniące na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Podrażnienie spojówek oczu jest uważane za jeden z bardziej czułych wskaźników narażenia na spaliny.

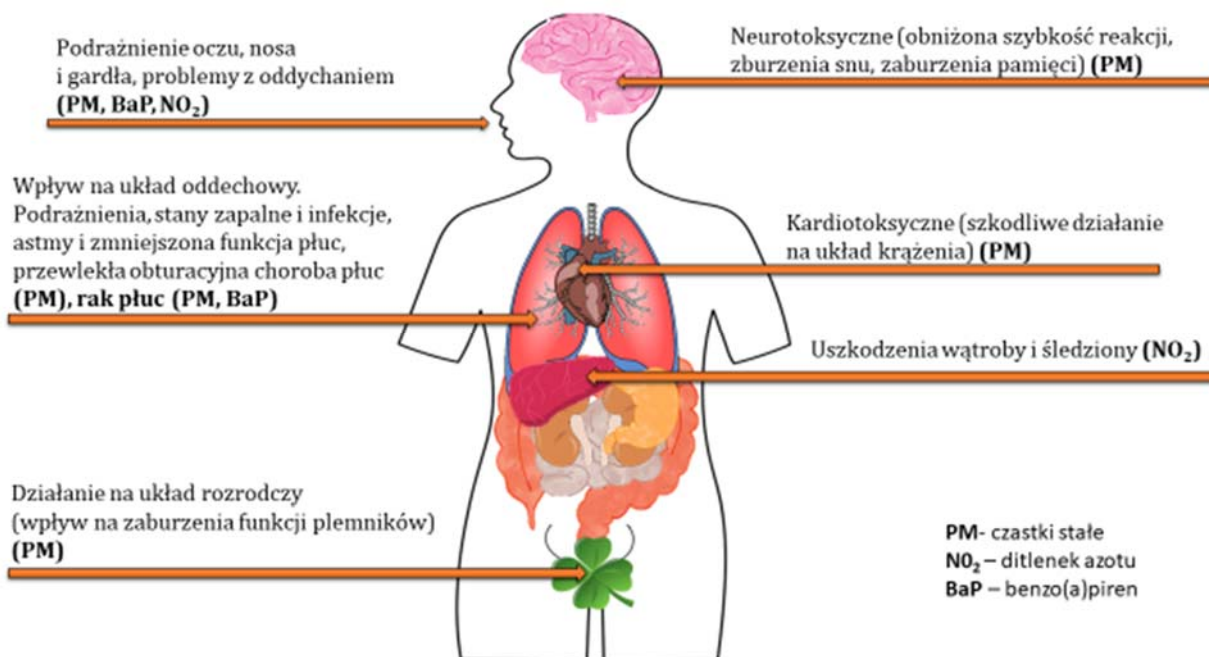
Zatrucia przewlekłe są obserwowane zazwyczaj u osób zawodowo narażonych, przez co najmniej kilka lat. Dominują u nich zmiany czynnościowe i morfologiczne w układzie oddechowym.

Przedłużające się narażenie na duże stężenia spalin powoduje:

- kumulację cząstek stałych w makrofagach
- zmiany w komórkach płuc
- zwłóknienie i metaplastję nabłonka.

Narażenie na spaliny może zaostrzać objawy istniejących już chorób, np. astmy czy alergii.

Od kilkudziesięciu lat spaliny emitowane z silników Diesla stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia pracowników (rys. 10). Wprowadzenie wartości dopuszczalnego stężenia dla węgla elementarnego oraz uznanie prac związanych z narażeniem na tego rodzaju spaliny jako prace, podczas których wydzielają się substancje o działaniu rakotwórczym/mutagennym, przyczyni się do stosowania odpowiednich środków ograniczających ich szkodliwe działanie.



Rys. 10. Skutki narażenia na spaliny emitowane z silników Diesla (Pixabay License)

Wdrożenie do praktyki postanowień nowych regulacji prawnych dotyczących prac w narażeniu na spaliny silników Diesla stanowi ogromne wyzwanie dla pracodawców kilkudziesięciu tysięcy zakładów wykorzystujących pojazdy, maszyny i urządzenia z silnikami wysokoprężnymi. Wywiązywanie się pracodawców z nowych obowiązków wynikających z tych przepisów będzie skutkowało zmniejszeniem ryzyka zawodowego wynikającego z narażenia na substancje rakotwórcze lub mutagenne dla kilkuset tysięcy pracowników zatrudnionych przede wszystkim w małych i średnich zakładach obsługi i napraw maszyn, urządzeń i pojazdów.

PRACODAWCO!

Od kilkudziesięciu lat spaliny emitowane z silników Diesla stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia pracowników, przede wszystkim w małych i średnich zakładach obsługi i napraw maszyn, urządzeń i pojazdów. Wdrożenie do praktyki postanowień nowych regulacji prawnych dotyczących prac w narażeniu na spaliny silników Diesla stanowi ogromne wyzwanie dla Ciebie. Pamiętaj jednak, że wprowadzenie wartości dopuszczalnego stężenia dla węgla elementarnego oraz uznanie prac związanych z narażeniem na tego rodzaju spaliny jako prac, podczas których wydzielają

się substancje o działaniu rakotwórczym/mutagennym, ułatwi Ci prawidłowe zarządzanie ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem Twoich pracowników na rakotwórcze spaliny Diesla. Wywiązywanie się z nowych obowiązków będzie skutkowało poprawą warunków pracy oraz zmniejszeniem ryzyka wystąpienia choroby nowotworowej u Twoich pracowników.

Bibliografia

- [1] Szymańska K. Spaliny emitowane z silników Diesla, mierzone jako węgiel elementarny. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy. 2019;4(102):43-103. DOI: 10.5604/01.3001.0013.6378
- [2] Silverman DT. Diesel exhaust causes lung cancer: now what? Occup Environ Med. 2017;74(4):233-234. DOI: 10.1136/oemed-2016-104197
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/130 z dnia 16 stycznia 2019 r. zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.
- [4] 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. z 2021 r. poz. 325).
- [5] 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. z 2021 r. poz. 279).
- [6] Szewczyńska M, Kowalska J, Pośniak M. Spaliny emitowane z silników Diesla, mierzone jako węgiel elementarny. Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy. 2020;4(106):143-162. DOI: 10.5604/01.3001.0014.5869
- [7] International Agency for Research on Cancer: Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans. Vol. 1-110. Lyon: IARC; 1972-2016.