

Zagrożenia frakcją respirabilną krystalicznej krzemionki w przemysłowych procesach wysokotemperaturowych¹

Respirable fraction hazards of crystalline silica in high temperature industrial processes¹

mgr JOLANTA SURGIEWICZ

<https://orcid.org/0000-0002-3936-5897>

dr MAŁGORZATA POŚNIAK

<https://orcid.org/0000-0003-1175-2024>

e-mail: mapos@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warsaw, Poland

Numer CAS: Krzemionka krystaliczna:
kwarc [14808-60-1]; krystobalit [14464-46-1]

CAS Number: Crystalline silica:
quartz [14808-60-1]; cristobalite [14464-46-1]

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące rozpoznania wielkości narażenia na krystaliczną krzemionkę występującą we frakcji respirabilnej w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach odlewniczych. Badaniami objęto dziesięć stanowisk pracy w dwóch zakładach przemysłowych. Próbkę powietrza pobierano za pomocą cyklonów umożliwiających pobranie z powietrza frakcji respirabilnej aerozolu. Krystaliczną krzemionkę oznaczano w powietrzu metodą spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Na badanych stanowiskach stwierdzono stężenia frakcji respirabilnej krzemionki przekraczające wartość normatywu higienicznego (NDS) wynoszącego w Polsce 0,1 mg/m³. Największe stężenia: 0,25 i 0,15 mg/m³ oznaczono w procesach przygotowania mas formierskich na stanowisku przerabiacza mas i czyszczenia form do odlewu oraz na stanowisku formierza maszynowego, jak również na stanowisku kadziowego pracującego przy przygotowaniu i obsłudze kadzi – 0,13 mg/m³. Stężenie frakcji respirabilnej w aerozolu krystalicznej krzemionki zależy od prowadzonego procesu z udziałem niezwiązanego piasku krzemowego i rodzaju wykonywanych czynności, w których powstaje duża ilość respirabilnego aerozolu, a także od natężenia prac wykonywanych na badanym stanowisku. Dla większości badanych stanowisk stwierdzono zagrożenie krystaliczną krzemionką na stanowiskach pracy. Wyniki badań wskazują na konieczność podjęcia środków zaradczych w celu eliminacji tego zagrożenia. Zakres tematyczny artykułu obejmuje zagadnienia zdrowia oraz bezpieczeństwa i higieny środowiska pracy będące przedmiotem badań z zakresu nauk o zdrowiu oraz inżynierii środowiska.

Słowa kluczowe: respirabilna krystaliczna krzemionka, kwarc, krystobalit, spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera, przemysłowe stanowiska pracy, narażenie zawodowe, nauki o zdrowiu, inżynieria środowiska.

¹ Opracowano na podstawie badań zrealizowanych w latach 2014-2015 w ramach działalności statutowej Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego, zadanie nr I-42 pt.: Ocena zagrożenia metalami i ich związkami we frakcjach wdychalnej i respirabilnej oraz krzemionką krystaliczną zawartą we frakcji respirabilnej aerozolu w wybranych procesach wysoko temperaturowych, sfinansowanej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Publication based on research carried out in 2014-2015 as part of the statutory activity of the Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, task No. I-42 entitled: Evaluation of hazards of metals and their compounds in inhalable and respirable fractions and crystalline silica contained in the respirable fraction of the aerosol in selected high-temperature processes, with funding from the Ministry of Science and Higher Education.

Abstract

The article presents results of research on recognition of a size of crystalline silica exposure present in respirable fraction in the workplace air at high-temperature foundry processes. The study included 10 workplaces in two factories. Air samples collected with cyclones allowing the separation of respirable air. The crystalline silica was measured in air with Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR). High concentrations of respirable fraction of silica, exceeding the value of the hygienic standard (NDS) of 0.1 mg/m³ in Poland, were found at the studied workplaces. The largest concentration of respirable crystalline silica (0.25 mg/m³) was found in the processes of sand preparation of transformer masses and processes of preparing forms on a position of a former machine – 0.15 mg/m³ and on position of a sliding and pourer forms, at a stand of machine moulder, at a stand of ladle maker during preparation and operation of ladles – 0.13 mg/m³. The amount of respirable aerosol coagulation crystalline silica in high-temperature processes depends on a type of process and is especially present in stages involving unbound silica sand. It also differs in workflow steps and intensity performed on particular workplaces, where large amount of respirable aerosol is produced. Majority of examined workplaces are exposed to high risk of occurring crystalline silica in the respirable fraction. Research results indicate the need of implementing remedial measures to eliminate the hazard. This article discusses the problems of occupational safety and health, which are covered by health sciences and environmental engineering.

Keywords: respirable crystalline silica, quartz, cristobalite, Fourier transform-infrared spectrometry, industrial workplaces, occupational exposure, health sciences, environmental engineering.

WPROWADZENIE / INTRODUCTION

W przemyśle wydobywczym, odlewniczym, metalurgicznym, chemicznym, budowlanym, szklarskim oraz energetycznym pracuje około 300 tysięcy osób zawodowo narażonych na występujące w środowisku pracy szkodliwe aerozole substancji chemicznych, w tym około 50 tysięcy pracowników narażonych na pyły o działaniu zwłókniającym zawierające krystaliczną krzemionkę (*Szeszenia-Dąbrowska i in.* 2012).

U osób narażonych na krystaliczną krzemionkę stwierdzono choroby zawodowe w postaci różnego rodzaju pylic płuc oraz raki: rak płuca, międzybłoniak opłucnej, rak krtani, nosa i zatok przynosowych, a ponadto inne choroby, takie jak: astma oskrzelowa, choroby opłucnej lub osierdza, przewlekłe obturacyjne zapalenie oskrzeli oraz alergiczne zapalenie pęcherzyków płucnych. Z krzemicią płuc często współwystępuje krzemica ogólnoustrojowa (pozapłucna). Stwierdzono podwyższoną zapadalność na nowotwory zlokalizowane poza układem oddechowym: nowotwory żołądka, otrzewnej, przełyku, trzustki, gardła, kości, skóry, mózgu i pęcherza (*Maciejewska* 2014). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) w 1997 r. uznała kwarc i krystobalit za czynnik rakotwórczy dla ludzi (Grupa 1), a w 2009 r. potwierdziła te ustalenia. Również NIOSH

Approximately 300,000 people are professionally exposed to harmful aerosols of chemical substances present in the working environment, including approximately 50,000 employees exposed to fibrotic dust containing crystalline silica are working in the mining, foundry, metallurgical, chemical, construction, glass and energy industries (*Szeszenia-Dąbrowska et al.* 2012).

In individuals exposed to crystalline silica, professional diseases in the form of various types of pneumoconiosis have been identified, as well as malignancies, such as lung cancer, pleural mesothelioma, laryngeal cancer, nasal cancer and paranasal sinus cancer, and other diseases, such as bronchial asthma, pleural or pericardial diseases, chronic obstructive bronchitis and allergic alveolitis. Systemic (extrapulmonary) silicosis is a frequent comorbidity of pulmonary silicosis. An increased incidence of non-respiratory neoplasms was also diagnosed – cancers of the stomach, peritoneum, oesophagus, pancreas, throat, bone, skin, brain and bladder (*Maciejewska* 2014). In 1997, the International Agency for Research on Cancer (IARC) considered quartz and cristobalite to be human carcinogens (Group 1), and these findings were confirmed in 2009. Also NIOSH (National Institute for Occupational Safety and

(National Institute for Occupational Safety and Health) i OSHA (Occupational Safety and Health Administration) zaleciły, aby krzemionkę występującą w miejscu pracy uznawać za potencjalny czynnik rakotwórczy (NIOSH 2002).

W rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP) krystaliczna krzemionka nie została sklasyfikowana ze względu na zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Szkodliwe działanie krystalicznej krzemionki: kwarcu i krystobalitu, na osoby pracujące w przemyśle i narażone na ten czynnik chemiczny związane jest głównie z długotrwałym wdychaniem tych związków. Wykazano, że ryzyko rozwoju krzemicy zależy nie tylko od czasu narażenia i stężenia krzemionki w powietrzu, ale również od rozmiaru cząstek zawartych we wdychanym aerozolu. Obecnie w Polsce normatyw higieniczny (NDS) do oceny narażenia dotyczy frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki i wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ dla kwarcu i krystobalitu (Rozporządzenie... 2018).

W innych państwach wartość dopuszczalna dla krystalicznej krzemionki najczęściej wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ i jest stosowana do wszystkich jej odmian krystalicznych lub tylko do kwarcu. NIOSH do oceny narażenia zalecił stosowanie wartości normatywu higienicznego $0,05 \text{ mg/m}^3$ dla kwarcu, krystobalitu i trydymitu. Komitet ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) zalecił dla respirabilnej frakcji kwarcu i krystobalitu normatyw nie większy niż $0,025 \text{ mg/m}^3$ (Maciejewska 2014).

Na mocy dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 2017/2398 zmieniającej dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy prace związane z narażeniem na krystaliczną krzemionkę – frakcję respirabilną powstającą w trakcie pracy uznano za rakotwórcze i ustalono wartość wiążącą limitu narażenia zawodowego (BOELV) na poziomie $0,1 \text{ mg/m}^3$ (Dyrektywa... 2017).

Polskie przepisy na podstawie tej dyrektywy zaliczają frakcję respirabilną krystalicznej krzemionki powstającą w trakcie procesu technologicznego do czynników o działaniu rakotwórczym lub mutagenym (Rozporządzenie... 2020). Następstwem tego rozporządzenia jest konieczność wypełniania obowiązków związanych z obecnością czynnika

Health) and OSHA (Occupational Safety and Health Administration) recommended that silica in the workplace be considered a potential carcinogen (NIOSH 2002).

Pursuant to Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council (CLP), crystalline silica has not been classified due to human health hazard.

The harmful effects of crystalline silica (quartz and cristobalite) on people working in the industry and exposed to this chemical are mainly associated with long-term inhalation of these compounds. It has been demonstrated that the risk of developing silicosis depends not only on the time of exposure and concentration of silica in the air, but also on the size of particles contained in the inhaled aerosol. Currently in Poland the exposure limit (TLV) for the assessment of exposure applies to the respirable fraction of crystalline silica, and amounts to 0.1 mg/m^3 for quartz and cristobalite (Regulation... 2018).

In other countries, the exposure limit value for crystalline silica usually amounts to 0.1 mg/m^3 and is used for all crystalline variants or for quartz only. NIOSH recommended the use of exposure limit amounting to 0.05 mg/m^3 for quartz, cristobalite and tridymite to assess exposure. The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) recommended an exposure limit not greater than 0.025 mg/m^3 for the respirable fraction of quartz and cristobalite (Maciejewska 2014).

Directive (EU) 2017/2398 of the European Parliament and of the Council amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work considered works related to exposure to crystalline silica – a respirable fraction formed during work, to be carcinogenic, and set a Binding Occupational Exposure Limit Value (BOELV) at a level of 0.1 mg/m^3 (Directive... 2017).

On the basis of this Directive, Polish regulations classify the respirable fraction of crystalline silica formed during the technological process as carcinogenic or mutagenic (Regulation... 2020). Thus, pursuant to this Regulation, it is necessary to comply with the obligations related to the presence of a carcinogen in the workplace during processes and works classified as carcinogenic, and with the

rakotwórczego na stanowisku pracy w trakcie procesów i prac sklasyfikowanych jako rakotwórcze oraz zaleceń Ministra Zdrowia dotyczących badań i pomiarów czynników szkodliwych w środowisku pracy stosowanych do czynników rakotwórczych (Koradecka 2020; NEPSI 2006; Rozporządzenie... 2011; Zalecenia... 2020).

Narażenie na krzemionkę w warunkach przemysłowych występuje powszechnie, gdyż zastosowanie materiałów krzemionkowych jest wszechstronne. W wielu technologiach i procesach produkcyjnych wykorzystuje się piaski kwarcowe, zmielony kwarc żyłowy, kwarcyty oraz krzemionkowe kruszywa, które stosuje się np.: w budownictwie przemysłowym, mieszkaniowym i drogowym, w przemyśle chemicznym i hutniczym, w odlewnictwie. Najwyższe stężenia pyłu kwarcowego spotyka się: podczas budowy tuneli, przy wydobywaniu i obróbce surowców skalnych, przy przesypywaniu materiałów kwarcowych oraz podczas czyszczenia piaskiem metodą strumieniowo-cierną, podczas prac budowlanych, przy czyszczeniu odlewów w hutnictwie, przy produkcji włókien szklanych, w zakładach ceramiki szlachetnej, budowlanej, sanitarnej i technicznej oraz przy produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych i ciernych. Narażenie na pył kwarcowy występuje także w przemyśle wydobywczym, węgla kamiennego i brunatnego, surowców chemicznych, w przemyśle paliwowo-energetycznym oraz w rolnictwie przy pracach polowych, w warsztatach i przy szlifowaniu kwarcowych kamieni ozdobnych (Maciejewska 2014).

W artykule przedstawiono wyniki oceny narażenia zawodowego na frakcję respirabilną krystalicznej krzemionki w wysokotemperaturowych procesach odlewniczych na wydziałach odlewni staliwa.

recommendations of the Minister of Health on the examination and measurement of harmful factors in the working environment used for carcinogens (Koradecka 2020; NEPSI 2006; Regulation... 2011; Recommendations... 2020).

Exposure to silica under industrial conditions is common because there are many diverse applications of silica materials. Many technologies and manufacturing processes use quartz sands, ground vein quartz, quartzites and silica aggregates, which are employed, e.g. in industrial, residential and road construction, in the chemical and metallurgical industries, and in foundries. The highest concentrations of quartz dust may be found during the construction of tunnels, the extraction and processing of rock raw materials, when pouring quartz materials and during sand blasting, during construction works, when cleaning castings in metallurgy, in the production of glass fibers, in non-refractory, construction, sanitary and technical ceramic goods plants as well as in the production of silica refractory and friction materials. Exposure to quartz dust also occurs in agriculture in field works, in workshops, when grinding quartz decorative stones, and in mining of black and brown coal, chemical raw materials, and in the fuel and energy industry (Maciejewska 2014).

This paper presents the results of an assessment of occupational exposure to the respirable fraction of crystalline silica in high-temperature casting processes in the departments of cast steel foundries.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ / MATERIALS AND STUDY METHODS

Aparatura i sprzęt

Spektrometr FT-IR, Frontier, wraz z oprogramowaniem Spectra 10.4 (Perkin Elmer, USA), komputer z programem sterującym pracą spektrometru oraz procesem zbierania danych i widm (Dell, Niemcy); biblioteki widm: Spectral Databases, MN-Minerals and Clays (Bio-Rad, UK), Spectral

Instruments and equipment

FT-IR spectrometer, Frontier, along with Spectra 10.4 software (Perkin Elmer, USA), a computer controlling the spectrometer operations and the data and spectrum collection process (Dell, Germany); the spectral libraries: Spectral Databases, MN-Minerals and Clays (Bio-Rad,

Databases (S.T. Japan-Europe, USA); aspiratory indywidualne: AirChek 2000 (SKC, USA), Gilian 3500, GilAir-3, GilAir-5, GilAir-5000 (Gilian, USA); separatory cyklonowe (Głowica fi 37 mm), aluminiowe (TWO-MET, Polska); separatory cyklonowe typu Higgins Dewell z górnym wlotem (Casella, UK); separatory cyklonowe wysokiego przepływu High Flow Respirable – Thoracic Cyclone z górnym wlotem (BGI by Mesa Labs, USA); przepływomierz Gilibrator-2 wraz z komorą kalibracyjną Multi-purpose Cal Jar (Gilian, USA); pompa próżniowa (Specac, UK); waga mikroanalityczna o dokładności ważenia 0,0001 mg (Sartorius, Niemcy); piec muflowy (Naberthern, Niemcy); ręczna prasa hydrauliczna o sile nacisku 100 kN (Specac, UK); tabletkarka i uchwyt do tabletek (Perkin Elmer, USA); suszarka laboratoryjna.

Wzorce, odczynniki i materiały

Podczas badań stosowano: respirable Alpha Quartz, SRM 1878a (National Institute of Standards and Technology, NIST, USA); respirable Cristobalite, SRM 1879a (National Institute of Standards and Technology, NIST, USA); bromek potasu do spektrometrii w podczerwieni, KBr (Merck); filtry PVC o średnicy 37 mm (średnica porów 5 µm), (SKC); kasety transportowe do filtrów; tyle platynowe i porcelanowe z przykrywkami, 12 ml; eksykator z żelazem krzemionkowym; w badaniach używano wyłącznie naczyń z polietylenu; 2-propanol (Merck) oraz zestaw do filtracji, pompka wodna.

Metoda badań

Do analizy powietrza na stanowiskach pracy i oznaczania frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki: alfa kwarcu i krystobalitu zastosowano metodę spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), w tabletkach z bromku potasu (KBr). Metoda umożliwia oznaczanie krystalicznej krzemionki w zakresie 0,15 ÷ 5 krotności wartości NDS (Maciejewska 2012).

W badaniach przyjęto parametry aparaturowe oznaczania kwarcu i krystobalitu wyznaczone eksperymentalnie przez ich dostosowanie do widm próbek rzeczywistych pochodzących ze stanowisk pracy. Optymalizacja dotyczyła parametrów aparaturowych oraz algorytmów stosowanych w pomiarach i obróbce widm wzorców materiałów referencyjnych i próbek rzeczywistych pochodzących ze

UK), Spectral Databases (S.T. Japan-Europe, USA); individual aspirators: AirChek 2000 (SKC, USA), Gilian 3500, GilAir-3, GilAir-5, GilAir-5000 (Gilian, USA); cyclone separators (Head fi 37 mm), aluminum separators (TWO-MET, Poland); Higgins Dewell cyclone separators with an upper inlet (Casella, UK); High Flow Respirable cyclone separators – Thoracic Cyclone with an upper inlet (BGI by Mesa Labs, Butler, NJ); Gilibrator-2 flow meter with Multi-purpose Cal Jar calibration jar (Gilian, USA); vacuum pump (Specac, UK); micro-analytical balances with weighting accuracy of 0.0001 mg (Sartorius, Germany); muffle furnace (Naberthern, Germany); manual hydraulic press with a pressing force of 100 kN (Specac, UK); tablet press and tablet holder (Perkin Elmer, USA); laboratory dryer.

Standards, reagents and materials

During the studies, the following were used: respirable Alpha Quartz, SRM 1878a (National Institute of Standards and Technology, NIST, USA); respirable Cristobalite, SRM 1879a (National Institute of Standards and Technology, NIST, USA); potassium bromide for infrared spectrometry, KBr (Merck); PVC filters with a diameter of 37 mm (pore diameter 5 µm), (SKC); filter transport cassettes; platinum and porcelain crucibles with covers, 12 ml; desiccator with silica gel; only polyethylene vessels were used in the research; 2-propanol (Merck) and filtration kit, water pump.

Study methodology

Infrared spectrometry with Fourier transformation (FT-IR) in a potassium bromide tablet was used for analysing the air in workplaces and for determining the respirable fraction of crystalline silica: alpha quartz and cristobalite. The method allows for the determination of crystalline silica within the range of 0.15 ÷ 5 times the TLV value (Maciejewska 2012).

The studies assumed instrument parameters of quartz and cristobalite determination, specified experimentally by their adaptation to the spectra of the actual samples coming from workplaces. The optimisation pertained to instrument parameters and algorithms used in the measurement and processing of spectra of

stanowisk pracy. Oznaczanie kwarcu w przygotowanych tabletkach prowadzono stosując wysokiej czułości detektor MCT. Widma IR zapisywano w funkcji transmitancji, a następnie absorpcji. Stosowano zakres widmowy $4\ 000 \div 450\text{ cm}^{-1}$, w rozdzielczości 4 cm^{-1} . Dla jednej tabletki zapisywano widmo w postaci czterech skanów w pozycjach: 0° , 90° , 180° i 270° i uśredniano widmo oraz poddawano korekcji linii bazowej. Stosowano pomiar w maksimum wysokości z dwupunktową linią bazową. Oznaczanie alfa kwarcu przeprowadzono w zakresach występowania pasm analitycznych: 798 , 779 i 696 cm^{-1} , a oznaczanie krystalitu dla pasm 795 i 621 cm^{-1} . Wyniki wykonania przeprowadzonej walidacji kwarcu i krystalitu z wykorzystaniem spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera przedstawiono w tabeli 1.

Próbki powietrza z przemysłowych stanowisk pracy pobierano z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej. W ciągu ośmiogodzinnej zmiany roboczej pobierano do badań jedną próbkę w czasie nie krótszym niż 6 h. W celu wyodrębnienia z powietrza frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki wykorzystywano trzy typy cyklonów o różnym strumieniu objętości pobieranego powietrza: 1,9; 2,2 i 4,2 l/min, których producenci deklarowali wyodrębnienie z powietrza frakcji respirabilnej aerozolu. Próbkę powietrza pobierano na filtr PVC o średnicy porów $5\ \mu\text{m}$.

reference material standards and actual samples coming from workplaces. Quartz determination in the prepared tablets was performed using a high-sensitivity MCT detector. IR spectra were recorded in the transfer function, followed by absorption. The spectrum range of $4\ 000 \div 450\text{ cm}^{-1}$, in the resolution of 4 cm^{-1} , was used. For one tablet, the spectrum was recorded as four scans at positions: 0° , 90° , 180° and 270° and the spectrum was averaged and the baseline was corrected. The measurement was at maximum height with a two-point baseline. Alpha quartz determinations were performed within the scopes of the analytical bands 798 , 779 and 696 cm^{-1} , and cristobalite determination – for bands 795 and 621 cm^{-1} . The results of the validation of quartz and cristobalite using infrared spectrometry with the Fourier transformation are presented in Table 1.

Air samples from the industrial workplaces were collected using individual dosimetry. During an eight-hour working shift, one sample was collected for testing every 6 hours or less. In order to extract the respirable fraction of the crystalline silica from the air, three types of cyclons with different flow of air volume collected were used: 1.9, 2.2 and 4.2 l/min, whose manufacturers declared to extract the respirable fraction of the aerosol from the air. An air sample was collected onto a $5\ \mu\text{m}$ PVC filter with pore diameter of $5\ \mu\text{m}$.

Tabela 1. Dane walidacyjne metody oznaczania kwarcu i krystalitu
Table 1. Validation data for the method for determination of quartz and cristobalite

Parametry walidacyjne / Validation parameters	Alfa kwarc / Alpha quartz	Krystalit / Cristobalite
Zakres pomiarowy / Measurement range:		
dla objętości powietrza / for the air volume of 1512 l		$0,0067 \div 0,267\text{ mg/m}^3$
dla objętości powietrza / for the air volume of 792 l		$0,0127 \div 0,510\text{ mg/m}^3$
dla objętości powietrza / for the air volume of 690 l		$0,0146 \div 0,586\text{ mg/m}^3$
Współczynnik korelacji krzywej kalibracji / Correlation coefficient of the calibration curve	0,9999 dla pasm: 798, 779, 696 cm^{-1}	0,9999 dla pasm: 795, 621 cm^{-1}
Granica wykrywalności (LOD) / Limit of detection (LOD)	798 cm^{-1} – 1,26 $\mu\text{g}/\text{tabletkę}$ / $\mu\text{g}/\text{tablet}$ 779 cm^{-1} – 2,15 $\mu\text{g}/\text{tabletkę}$ / $\mu\text{g}/\text{tablet}$ 696 cm^{-1} – 2,45 $\mu\text{g}/\text{tabletkę}$ / $\mu\text{g}/\text{tablet}$	795 cm^{-1} – 2,07 $\mu\text{g}/\text{tabletkę}$ / $\mu\text{g}/\text{tablet}$ 621 cm^{-1} – 3,1 $\mu\text{g}/\text{tabletkę}$ / $\mu\text{g}/\text{tablet}$

cd. tab. 1. / Table 1 cont.

Parametry walidacyjne / Validation parameters	Alfa kwarc / Alpha quartz	Krystobalit / Cristobalite
Granica oznaczenia ilościowego (LOQ) / Limit of Quantification (LOQ)	798 cm ⁻¹ – 4,21 µg/tabletkę / µg/tablet 779 cm ⁻¹ – 7,16 µg/tabletkę / µg/tablet 696 cm ⁻¹ – 8,15 µg/tabletkę / µg/tablet	795 cm ⁻¹ – 6,90 µg/tabletkę / µg/tablet 621 cm ⁻¹ – 10,34 µg/tabletkę / µg/tablet
Precyzja całkowita badania / Overall precision of the study	5,05 %	5,21%
Względna niepewność całkowita / Total relative uncertainty	12,41 %	13,41%
Niepewność rozszerzona / Expanded uncertainty	24,82%	26,82%
	(poziom ufności 95%, wsp. rozszerzenia k = 2) / (95% confidence level, coverage factor k = 2)	

Badania na stanowiskach pracy przeprowadzono według zasad opisanych w normach PN-Z-04008-7:2002\Az1:2004 oraz PN-EN 689:2018.

Opis badanej próby

Badania dotyczące oceny narażenia na frakcję respirabilną krystalicznej krzemionki wykonano podczas wysokotemperaturowych procesów odlewniczych na wydziałach odlewni staliwa, na dziesięciu stanowiskach pracy. W dwóch zakładach pracy, w których przeprowadzano pomiary, wykonywano m.in. odlewy precyzyjne ze staliwa węglowego, ze staliwa przeznaczonego do pracy w podwyższonych temperaturach, ze staliwa niskostopowego i ze staliwa wysokostopowego. Na wydziałach odlewni wykonywano odlewy z form piaskowych: kolanka, ślimaki, pokrywy, odlewy z form kokilowych dla przemysłu stocznioowego, do produkcji maszyn rolniczych, chłodniczych, klimatyzacji i wentylacji oraz do produkcji armatury, maszyn i urządzeń elektrycznych, maszyn dla gastronomii itp. Próbkę powietrza pobierano na dziesięciu stanowiskach pracy podczas różnych procesów technologicznych, takich jak: wytwarzanie masy formierskiej, form i rdzeni, nakładanie powłok, procesy piecowe i wytop żeliwa oraz zalewanie form. Badane stanowiska: formierzy ręcznego i maszynowego, piecowego, przerabiacza mas, nakładaczy powłok ceramicznych i woskowych, rdzeniarsza, wytapiacza, kadziowego oraz zalewacza-wybijacza form wiązały się z realizacją tych procesów. Opis stanowisk pracy w odlewniach podano w tabeli 2.

The studies in workplaces were conducted in accordance with the standards described in Standards No. PN-Z-04008-7:2002\Az1:2004 and PN-EN 689:2018.

Description of the test sample

The studies concerning the assessment of exposure to the respirable fraction of crystalline silica were performed during high-temperature casting processes in the departments of cast steel foundries, in ten workplaces. In two workplaces where measurements were being collected, the following actions were performed: i.a., precision castings made of carbon cast steel, cast steel intended for operation at elevated temperatures, low-alloy cast steel and high-alloy cast steel. In the foundry departments, sand castings were made of the following: angle joints, barrels, covers, permanent mould casting for the shipbuilding industry, for the production of agricultural and refrigeration machines, air conditioning and ventilation, as well as for the production of fittings, electrical machines and devices, machines for the catering industry, etc. Air samples were collected in ten workplaces during various technological processes, such as manufacturing of the moulding sand, moulds and cores, application of coatings, furnace processes and cast iron melting, as well as filling of moulds. The studied positions included the following: manual and machine moulders, furnace operators, sand mulling worker, ceramic and wax coating worker, coremakers, smelters, ladleman or mould pourer-knocking out worker were associated with the implementation of these processes. Description of workplaces in foundries were presented in Table 2.

Tabela 2. Opis stanowisk pracy

Nr	Nazwa stanowiska	Wykonywane czynności	Środki ochrony
1	formierz ręczny	przygotowanie masy formierskiej, zasypywanie modeli w skrzynkach formierskich, ręczne ubijanie masy formierskiej, zagęszczanie jej i ponowne ubijanie do zalania płynnym metalem	wentylacja: naturalna, ogólna i miejscowa oraz środki ochrony indywidualnej
2	formierz maszynowy	przygotowanie formy, przygotowanie skrzynek formierskich, czyszczenie sprężonym powietrzem, przygotowanie odpowiedniego ożebrowania rdzeni, zagęszczanie masy formierskiej i odpowietrzanie ramki formierskiej, wyjmowanie modeli z form	
3	piecowy-zalewacz	obsługa pieca indukcyjnego, wytapianie staliwa, zalewanie form	
4	nakładacz powłok ceramicznych	obsługa mieszalnika masy ceramicznej i fluidyzatora do odpylania form piaskiem	
5	nakładacz powłok woskowych	obsługa regeneratora wosku, napełnianie woskiem tuby, wyciskanie masy z tuby siłownikiem pneumatycznym, wyciąganie i składowanie woskowych modeli, nakładanie powłok piaskowych i obtaczanie drobnym i grubszym piaskiem kwarcowym z fluidyzatorów	
6	przerabiacz mas	sporządzanie masy formierskiej, obsługa suszarki do piasku, czyszczenie i obsługa mieszarki do masy rdzeniowej i formierskiej	
7	rdzeniarka maszynowa	przygotowanie rdzeni za pomocą ubijaka pneumatycznego i sprawdzanie jakości masy rdzeniowej, wykańczanie rdzeni i gradowanie sprężonym powietrzem, szlifowanie i młotkowanie po odlewie, malowanie powłokami	
8	wytapiacz	przygotowywanie wsadu materiałów, materiałów pomocniczych i dodatków stopowych do pieca, nadzorowanie załadunku wsadu, świeżenie tlenem podczas wytapiania, ściąganie żużla, pobieranie próby podczas rafinacji, czyszczenie i zakładanie elektrody, spust staliwa	
9	kadziowy	przygotowywanie kadzi, wyburzanie muszli spustowej, przygotowywanie nowego wlewaka, wykonanie zatyczek i wymurówki kadzi, naprowadzenie kadzi i zalanie ciekłym staliwem	
10	zalewacz-wybijacz form	wybijanie form na kratce wstrząsowej, przygotowanie do transportu odlewu ze skrzynek formierskich, czyszczenie krat, badanie temperatury ciekłego metalu przed zalaniem, zalewanie form ciekłym metalem oraz przygotowanie i zdanie prób treflowych	

Table 2. Workplace description

No.	Job name	Activities performed	Protective measures
1	manual moulder	preparation of the moulding sand, filling models in moulding boxes, manual tamping of the moulding sand, compacting it and tamping it again until liquid metal is poured onto it	ventilation: natural, general and local and personal protective equipment
2	machine moulder	preparation of the mould, preparation of moulding boxes, cleaning with compressed air, preparation of the appropriate ribbing of the cores, compaction of the moulding sand and deaeration of the moulding frame, removing the models from the moulds	
3	furnace operator-mould pourer	induction furnace operation, cast steel smelting, filling the moulds	
4	ceramic coating worker	operation of the ceramic mass mixer and a fluidisator for dust removal from the moulds using sand	
5	wax coating worker	operation of the wax regenerator, filling the tube with wax, squeezing the mass from the tube with a pneumatic actuator, extracting and storing wax models, applying sand coatings – coating with fine and coarse quartz sand from fluidisators	
6	sand mulling worker	preparation of the moulding sand, operating a sand dryer, cleaning and operating a sand core and moulding sand mixer	
7	machine coremaker	preparation of cores using a pneumatic tamper and checking the quality of the sand core, finishing the cores and deburring with compressed air, grinding and hammering after casting, painting with coatings	
8	smelter	preparing the charge of materials, auxiliary materials and alloying additives to the furnace, charge loading supervision, oxygen refining during smelting, slag removal, sampling during refining, electrode cleaning and placement, cast steel tapping	
9	ladleman	preparation of vats, demolition of the drain shell, preparation of a new ingot head, making plugs and lining of the ladle, guiding the ladle and filling them with cast steel	

Table 2 cont.

No.	Job name	Activities performed	Protective measures
10	mould pourer-knocking out worker	knocking out the moulds on a shock grate, preparing the casting from moulding boxes for transport, cleaning the grates, testing the temperature of the liquid metal before pouring, pouring liquid metal into the moulds, and preparing and passing tests	ventilation: natural, general and local and personal protective equipment

WYNIKI BADAŃ / RESULTS OF THE STUDY

W analizie jakościowej i ilościowej próbek powietrza pobranych ze stanowisk pracy, po przygotowaniu ich w postaci tabletek i skanowaniu widm, przeprowadzono analizę widmową w celu identyfikacji substancji chemicznych: kwarcu i krystobalitu. W każdej z badanych próbek stwierdzono analityczne pasma alfa kwarcu: 798, 779 i 696 cm^{-1} . Pasm absorpcji krystobalitu 795 i 621 cm^{-1} nie zidentyfikowano. Podstawę tych działań stanowiło rozpoznanie stosowanych na każdym z badanych stanowisk dodatków do masy formierskiej i rdzeniowej mogących być źródłem interferencji spektralnych w analizie IR (Maciejewska 2001; 2015; Ojima 2003). Masę formierską i rdzeniową stanowił głównie piasek kwarcowy, a stosowane do masy dodatki: bentonit, szkło wodne, krzemian etylu, glina kaolinowa, masa dolomitowa, keramzyt i różne rodzaje żywic. Maksymalna zawartość tych składników wynosiła zaledwie kilka procent. Wyjątek stanowiło stanowisko nakładacza powłok woskowych, na którym w dużych ilościach występują parafina i stearyna. Na stanowiskach piecowego-zalawacza i wytapacza występowały ponadto pyły metali i substancje żuzłotwórcze: żelazo, mangan, molibden, tytan.

W tabeli 3. przedstawiono wyniki badań stężeń frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki występujących na badanych stanowiskach pracy w odlewniach, a wyniki oceny narażenia przedstawiono na rycinie 1. W analizie ilościowej stosowano ten sam algorytm obróbki widm co w przypadku krzywej wzorcowej oraz odpowiednią dla skanowanego widma linię bazową. W wykonanej analizie ilościowej w oparciu o zalecane dwa pasma 798 i 779 cm^{-1} zawartość kwarcu, w μg w tabletkach, obliczono za pomocą sporządzonych krzywych wzorcowych. Uzyskano bardzo dobrą zgodność oznaczeń alfa kwarcu w próbkach przemysłowych dla trzech serii krzywych wzorcowych, o czym świadczy przedstawione w tabeli 3. względne odchylenie standardowe uzyskanych wyników wynoszące maksymalnie 2,3%.

In the qualitative and quantitative analysis of air samples collected from workplaces, once they were prepared in the form of tablets and after spectrum scanning, a spectrum analysis was performed to identify chemical substances, in particular quartz and cristobalite. Alpha quartz analytical bands of 798, 779 and 696 cm^{-1} were found in each of the tested samples. The cristobalite absorption bands of 795 and 621 cm^{-1} were not identified. These activities were based on the identification of the additives to the moulding sand being used in each of the studied workplaces, which could be a source of spectral interferences in the IR analysis (Maciejewska 2001; 2015; Ojima 2003). The main component of the moulding sand and the core sand is quartz sand. The additions used in the moulding sand include bentonite, water glass, ethyl silicate, kaolin clay, dolomite mass, expanded clay and various types of resins. The maximum content of these components was only a few percent. The exception was the position of the wax coating worker, where paraffin and stearine are present in large quantities. In addition, metal dusts and slag-forming substances: iron, manganese, molybdenum and titanium, were present in the positions of furnace operator-pourer and smelter.

Table 3 presents the results of tests of concentrations of the respirable fraction of crystalline silica present in the studied workplaces in foundries, and Figure 1 presents the results of the assessment of exposure. The quantitative analysis used the same spectra processing algorithm as in the case of the reference curve, and the baseline appropriate for the scanned spectrum. In the performed quantitative analysis, on the basis of the recommended two bands of 798 and 779 cm^{-1} , the content of quartz in μg per tablet was calculated using the drawn-up reference curves. Very good conformity of the alpha quartz determinations in industrial samples was obtained for three lots of reference curves, as evidenced by the relative standard deviation of the obtained results not exceeding 2.3%, presented in Table 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów stężeń krystalicznej krzemionki: kwarcu – frakcji respirabilnej w powietrzu na stanowiskach pracy w procesach wysokotemperaturowych**Table 3.** Results of measurements of concentrations of crystalline silica: quartz – respirable fraction in air, in workplaces in high-temperature processes

Nr/ No.	Stanowisko/ Position	Stężenie krystalicznej krzemionki: kwarcu – frakcja respirabilna w próbce (wartość średnia, $n = 3$), $\mu\text{g}/\text{tabletkę}$ / Crystalline silica concentration: quartz – respirable fraction in a sample (mean value, $n = 3$), $\mu\text{g}/\text{tablet}$	Odchylenie standardowe, % / Standard deviation, %	Pobrana objętość powietrza, l / Collected air volume, L	Stężenie frakcji respirabilnej krzemionki: w powietrzu na stanowisku pracy, mg/m^3 / Concentration of the respirable fraction of crystalline silica: in air in the workplace, mg/m^3	Czas pobierania próbki, h / Sampling time, h	Wskaźnik narażenia, C_w , mg/m^3 / Exposure indicator, C_{wr} , mg/m^3
1	formierz ręczny / manual moulder	44,49	1,95	690	0,065	6,1	0,049±0,012
2	formierz maszynowy / machine moulder	138,96	0,93	695	0,202	6,1	0,154±0,038
3	piecowy- zalewacz / furnace operator- mould pourer	15,44	1,20	694	0,022	6,1	0,017±0,004
4	nakładacz powłok ceramicznych / ceramic coating worker	119,40	0,63	796	0,152	6,0	0,115±0,028
5	nakładacz powłok woskowych / wax coating worker	42,95	2,31	1533	0,028	6,1	0,021±0,005
5	przerabiacz mas / sand mulling worker	223,81	2,15	688	0,329	6,0	0,248±0,062
7	rdzeniaryz maszynowy / machine coremaker	91,26	0,40	690	0,134	6,1	0,101±0,025
8	wytapiacz / smelter	64,55	0,53	685	0,095	6,0	0,071±0,018
9	kadziowy / ladleman	120,65	0,69	695	0,175	6,1	0,133±0,033
10	zalewacz- wybijacz form / mould pourer- knocking out worker	110,83	0,60	703	0,158	6,2	0,123±0,030

OMÓWIENIE WYNIKÓW / DISCUSSION OF THE RESULTS

Otrzymane wyniki analityczne wykazały, że w wysokotemperaturowych procesach odlewniczych występuje zróżnicowane narażenie na frakcję respirabilną krystalicznej krzemionki w zakresie $0,017 \div 0,25 \text{ mg/m}^3$. Na pięciu z badanych stanowisk oznaczono stężenia krzemionki przekraczające wartość NDS wynoszącą $0,1 \text{ mg/m}^3$ (ryc. 1.).

Największe stężenia oznaczono na stanowisku przerabiacza mas – $0,25 \text{ mg/m}^3$ (2,5 NDS) oraz na stanowisku formierza maszynowego – $0,15 \text{ mg/m}^3$ (1,5 NDS). Nieco mniejsze stężenie wynoszące $0,13 \text{ mg/m}^3$ (1,3 NDS) oznaczono w powietrzu na stanowisku kadziowego. Na stanowiskach zalewacza-wybijacza form i nakładacza powłok ceramicznych oznaczone stężenia krystalicznej krzemionki wynosiły $0,12 \text{ mg/m}^3$ (1,2 NDS). Na stanowisku rdzeniarza maszynowego wartość wskaźnika narażenia wynosiła $0,1 \text{ mg/m}^3$ (1 NDS). Stężenie zbliżone do wartości 1 NDS uzyskano na stanowisku wytapiacza – $0,07 \text{ mg/m}^3$ (0,7 NDS). Dla trzech stanowisk: formierza ręcznego, piecowego-zalewacza i nakładacza powłok woskowych oznaczono dużo niższe stężenia, które wynosiły odpowiednio: $0,05$; $0,02$ i $0,02 \text{ mg/m}^3$, tj. poniżej wartości NDS.

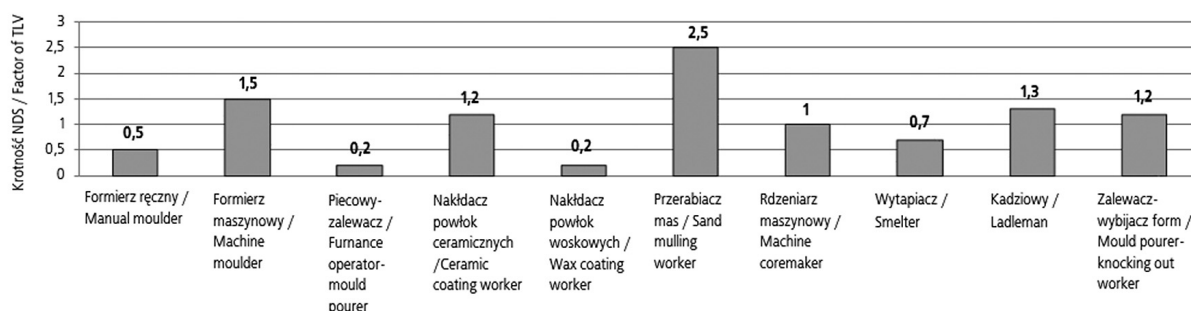
Oznaczone najwyższe stężenie frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki na stanowisku przerabiacza mas, stanowiące 2,5-krotność wartości NDS, jest wynikiem czynności, w których powstaje duża ilość aerozolu piasku kwarcowego. Drobną frakcją respirabilną powstaje zwłaszcza przy obsłudze suszarki i mieszarek do piasku, przy czyszczeniu i obsłudze mieszarek do masy formierskiej i rdzeniowej oraz obsłudze lejów.

Na stanowisku formierza maszynowego również odnotowano wysokie stężenia kwarcu –

The obtained analytical results demonstrated that a varied exposure to the respirable fraction of crystalline silica of $0.017 \div 0.25 \text{ mg/m}^3$ exists in high-temperature casting processes. In five of the studied workplaces, silica concentrations exceeding the TLV value of 0.1 mg/m^3 were found (Fig. 1).

The highest concentrations were found in the workplace of a sand mulling worker – 0.25 mg/m^3 (2.5 TLV) and in the workplace of a mechanical moulder – 0.15 mg/m^3 (1.5 TLV). A slightly lower concentration of 0.13 mg/m^3 (1.3 TLV) was specified in the air in the workplace of a ladleman. In the position of mould pourer-knocking out worker and ceramic coating worker, the determined concentrations of crystalline silica amounted to 0.12 mg/m^3 (1.2 TLV). In the position of a machine coremaker, the exposure index amounted to 0.1 mg/m^3 (1 TLV). The concentration similar to the value of 1 TLV was obtained in the position of a smelter – 0.07 mg/m^3 . For three workplaces: manual moulder, furnace operator-mould pourer and wax coating worker, lower concentrations were found which amounted: 0.05 , 0.02 and 0.02 mg/m^3 , i.e. below the TLV value.

The highest concentration of the respirable fraction of crystalline silica in the position of sand mulling worker, constituting 2.5 times the TLV value, is a result of actions in which a large amount of quartz aerosol is produced. The fine respirable fraction appears especially when using a dryer and a sand mixer, when cleaning and operating moulding sand mixers and sand core mixers, and using hoppers.



Ryc. 1. Narażenie na frakcję respirabilną krystalicznej krzemionki w procesach odlewniczych
Fig. 1. Exposure to respirable crystalline silica fractions in foundry

frakcji respirabilnej, wartość NDS została tam przekroczona 1,5 raza. Formierz maszynowy był szczególnie narażony na pył krzemionki w trakcie przygotowania form i skrzynek formierskich oraz czyszczenia ich sprężonym powietrzem. Ponadto pracownik ten napełniał skrzynki masą formierską przez otwarcie zasuwki z masą, odpowietrzał ramki formierskie i wyjmował modele z form, co także było źródłem dużej emisji aerozolu. Dla drugiego z formierzy, formierza ręcznego, oznaczono znacznie mniejsze wartości stężeń kwarcu na poziomie 0,5 krotności NDS ($0,05 \text{ mg/m}^3$). Formierz ręczny również przygotowywał formy, ale ręcznie napełniał skrzynki formierskie masą i ręcznie ubijał masę przy użyciu młotka pneumatycznego.

Stężenia frakcji respirabilnej krzemionki powyżej 1 NDS oznaczono dla stanowiska kadziowego – $0,13 \text{ mg/m}^3$ i zalewacza-wybijacza form – $0,12 \text{ mg/m}^3$; stężenia te stanowią odpowiednio 1,3 i 1,2 wartości NDS. Kadziowy wyburzał muszlę spustową, wykonywał zatyczki i prowadził wymurówkę kadzi. Największe narażenie aerozolu obserwowano przy wyburzaniu kadzi. Kadziowy uczestniczył również w naprowadzaniu kadzi do odlewu i zalewaniu jej ciekłym staliwem. Dla zalewacza-wybijacza form prace związane z wybijaniem form na kratkach oraz czyszczeniem krat i skrzynek form były źródłem zwiększonej emisji aerozolu i dużego zagrożenia krzemionką.

Podobne stężenie krzemionki występowało także na stanowisku nakładacza powłok ceramicznych – $0,12 \text{ mg/m}^3$, co stanowi 1,2 wartości NDS. Praca na tym stanowisku polegała na obsłudze mieszalnika do mieszanki ceramicznej, zanurzeniu zestawu modelowego w mieszalniku z ciekłym spoiwem, a następnie zanurzeniu tego zestawu we fluidyzatorze z piaskiem kwarcowym. Czynnością, która najbardziej przyczyniała się do wysokiego poziomu narażenia, było obsypywanie zestawu modelowego piaskiem kwarcowym.

Oznaczone stężenie na stanowisku rdzeniarka maszynowego było porównywalne z wartością NDS i wynosiło $0,101 \text{ mg/m}^3$. Czynności takie jak szlifowanie i gradowanie sprężonym powietrzem miały duży wpływ na wielkość narażenia.

Najmniejsze stężenie frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki oznaczonej jako kwarc wystąpiło na stanowisku piecowego-zalewacza – stężenie kwarcu wynosiło $0,017 \text{ mg/m}^3$ (0,17 NDS). Na podobnym stanowisku wytapiacza stężenie

In the position of a machine moulder, high levels of quartz – respirable fraction were also noted; the TLV value was exceeded 1.5 times. Machine moulder was particularly exposed to silicate dust during preparation of moulds and moulding boxes, and during their cleaning with the use of compressed air. Moreover, the worker filled the boxes with moulding sand by opening the sand gate valve, vented the moulding frames and removed models from moulds, which was also the source of high aerosol emission. For the second moulder, i.e. the manual moulder, significantly lower quartz concentrations at a level of 0.5 times TLV (0.05 mg/m^3) were specified. The manual moulder also prepared the moulds, but he filled the moulding boxes with the moulding sand manually and tamped down the sand manually using a pneumatic hammer.

Concentrations of the respirable fraction of silica greater than 1 TLV were determined for the position of a ladleman – 0.13 mg/m^3 and of a mould pourer-knocking out worker – 0.12 mg/m^3 ; these concentrations constituted, respectively, 1.3 and 1.2 TLV. The ladleman demolished the drain shell, made plugs and the lining of the ladle. The highest exposure of the aerosol was observed during the demolition of the ladle. The ladleman participated in the guiding of the ladle to the drainage and filling it with liquid cast steel. For the mould pourer-breaker, works related to knocking out moulds on the grates and to cleaning of grates and moulding boxes were a source of increased aerosol emissions and a high hazard related to silica.

Similar concentration of silica was also present at the position of ceramic coating worker – 0.12 mg/m^3 , which accounts for 1.2 of the TLV value. Work in this position consisted in operating a mixer for ceramic mix, immersing the model kit in a mixer with liquid cast steel, and then immersing this kit in a quartz sand fluidisator. The activity that most contributed to the high level of exposure was the quartz sand sprinkling on a model kit.

The concentration in the position of a machine coremaker was comparable to the TLV value, which was 0.101 mg/m^3 . Activities, such as grinding and deburring with compressed air had a major impact on the level of exposure.

krzemionki było prawie 4-krotnie większe i wynosiło $0,07 \text{ mg/m}^3$. Wytapiacz wykonywał bardzo szeroki zakres prac, od przygotowania wsadu, materiałów pomocniczych, dodatków stopowych, nadzoru załadunku wsadu, do świeżenia powierzchni topu tlenem, ściągania żużla oraz czyszczenia powierzchni elektrod i spustu stali.

Stosunkowo niskie stężenie krystalicznej krzemionki, wynoszące $0,02 \text{ mg/m}^3$ (0,2 NDS), oznaczono na stanowisku nakładcza powłok woskowych. Pracownik ten nakładał powłoki piaskowe z drobnego i grubszego piasku kwarcowego z fluidyzatorów, ale w czasie prowadzenia pomiarów wykonywał także dużo czynności związanych z obsługą regeneratora wosku i składaniem modeli.

Uzyskane wyniki pomiarów stężeń frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki na stanowiskach pracy w procesach odlewniczych wskazują na dużą zależność tych stężeń od rodzaju wykonywanych prac oraz stosowanych technologii. Znalazło to odzwierciedlenie w wielkości wskaźników narażenia pracowników na frakcję respirabilną krystalicznej krzemionki.

Podobnie jak w polskich odlewniach, w odlewniach na Tajwanie oznaczane stężenia również były zróżnicowane w zależności od procesu i mieściły się w zakresie $0,001 \div 0,23 \text{ mg/m}^3$. Najwyższe poziomy narażenia zaobserwowano wśród pracowników zajmujących się piaskowaniem – $0,23 \text{ mg/m}^3$ (Ching-Tang i in. 2018). Natomiast stężenia frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki w odlewniach w Iranie podczas procesów odlewania żeliwa, mosiądzu, aluminium lub stopu wszystkich trzech metali były poniżej wartości NDS i wynosiły $0,01 \div 0,06 \text{ mg/m}^3$ (Omidianidost i in. 2016).

Uzyskane wyniki pomiarów wskazują, że frakcja respirabilna krystalicznej krzemionki powstająca w trakcie pracy stanowi zagrożenie dla zdrowia pracowników na stanowiskach pracy: przerabiacza mas, formierza maszynowego, kadziowego, zalewacza-wybijacza form i nakładacza, na których występowały przekroczenia wartości NDS dla tej substancji. Wysokie stężenia frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki oznaczane na tych stanowiskach były wynikiem czynności, w których powstaje duża ilość aerozolu piasku kwarcowego. Prace związane z: szlifowaniem, gradowaniem sprężonym powietrzem,

The lowest concentration of the respirable fraction of crystalline silica marked as quartz occurred in the position of a furnace operator-mould pourer – quartz concentration was 0.017 mg/m^3 (0.17 TLV). In a similar position of a smelter, the silica concentration was almost 4 times higher and amounted to 0.07 mg/m^3 . The smelter performed a very wide range of works, from the preparation of the charge, auxiliary materials, alloying additives, charge loading supervision, to oxygen refining during smelting, slag removal and cleaning of the electrode surfaces and steel tapping.

Relatively low crystalline silica concentration of 0.02 mg/m^3 (0.2 TLV), was noted in the position of wax coating worker. This worker applied sand coatings of fine and coarse quartz sand from fluidisators, but during the measurements he also performed a lot of activities related to the operation of the wax regenerator and assembly of models.

The obtained results of measurements of concentrations of the respirable fraction of crystalline silica in the workplaces in casting processes indicate a high relationship between these concentrations and the types of work performed and the technologies used. This was reflected in the size of indicators of worker's exposure to the respirable fraction of crystalline silica.

Similarly to the Polish foundries, the concentrations specified in foundries in Taiwan also varied depending on the process and ranged from 0.001 to 0.23 mg/m^3 . The highest exposure levels were observed among sanding workers – 0.23 mg/m^3 (Ching-Tang et al. 2018). On the other hand, concentrations of the respirable fraction of crystalline silica in foundries in Iran during the process of casting of iron, brass, aluminum or an alloy of all three metals were below the TLV value and amounted to $0.01 \div 0.06 \text{ mg/m}^3$ (Omidianidost et al. 2016).

The results of measurements indicate that the respirable fraction of crystalline silica formed during work constitutes a hazard to the health of workers in the following workplaces: sand mulling worker, machine moulder, ladleman, mould pourer-knocking out worker and coating worker, in which the TLV values for this substance were exceeded. High concentrations of the respirable fraction of crystalline silica determined in these

obsługą mieszarek do masy formierskiej, napełnianiem skrzynek masą formierską, wybijaniem form na kratkach, czyszczeniem krat, czyszczeniem skrzynek form, a także pracą z fluidyzatorem piasku kwarcowego lub obsługą suszarki do piasku są potencjalnym źródłem frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki.

workplaces resulted from the actions in which a large amount of quartz sand aerosol is formed. Works related to: grinding, deburring with compressed air, operating moulding sand mixers, filling boxes with moulding sand, punching moulds on grates, cleaning grates, cleaning mould boxes, as well as working with quartz sand fluidisator or operation of a sand dryer constitute a potential source of respirable fraction of crystalline silica.

PODSUMOWANIE / CONCLUSION

W celu rozpoznania zagrożeń krystaliczną krzemionką: kwarcem i krystobalitem we frakcji respirabilnej, wykonano badania na stanowiskach pracy w przemyśle odlewniczym, w którym stosuje się piasek kwarcowy – potencjalne źródło frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki powstającej w trakcie wykonywanej pracy.

Ocenę narażenia na frakcję respirabilną przeprowadzono na podstawie oznaczonego stężenia kwarcu występującego na stanowiskach pracy z zastosowaniem metody spektrometrii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Krystobalitu na badanych stanowiskach nie zidentyfikowano. Dla większości badanych stanowisk oznaczono w procesach odlewniczych wysokie stężenia frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki – równe wartości NDS lub przekraczające wartość NDS wynoszącą 0,1 mg/m³.

Wielkość zagrożenia frakcji respirabilnej krystalicznej krzemionki w procesach odlewniczych jest zależna od prowadzonych procesów, od wykonywanych na badanym stanowisku czynności oraz w dużym stopniu od natężenia wykonywanych prac. Szczególnie niebezpieczne są prace, których efektem jest wytworzenie w trakcie pracy dużej ilości respirabilnego aerozolu.

Na stanowiskach, na których występowało przekroczenie wartości NDS, stosowane środki ochrony pracowników takie jak wentylacja: naturalna, ogólna i miejscowa, nie zapewniały skutecznej ochrony przed frakcją respirabilną krystalicznej krzemionki.

Uzyskane wyniki wskazują na konieczność podjęcia środków zaradczych prowadzących do eliminacji istniejących zagrożeń krystaliczną krzemionką w środowisku pracy podczas wysokotemperaturowych procesów odlewniczych.

In order to identify the hazards related to crystalline silica: quartz and cristobalite in the respirable fraction, tests were performed in the workplaces in the foundry industry, in which quartz sand, which is a potential source of the respirable fraction of crystalline silica formed during performed work, is used.

The assessment of exposure to the respirable fraction was performed on the basis of concentration of quartz in the workplaces with Fourier transform infrared spectrometry. No cristobalite was identified in the studied workplaces. High concentrations of the respirable fraction of crystalline silica equal to or exceeding the TLV value of 0.1 mg/m³ were determined in the casting process for most of the studied workplaces.

The magnitude of the hazard posed by the respirable fraction of crystalline silica in casting processes is dependent on the performed processes, on the activities performed at the studied workplace and, to a large extent, on the intensity of the works performed. The works which resulted in the production of large amounts of respirable aerosol are particularly dangerous.

The worker protection measures used, such as natural, general and local ventilation, did not provide effective protection against the respirable fraction of crystalline silica in the workplaces where the TLV value was exceeded.

The obtained results indicate the need to take countermeasures that lead to the removal of the existing hazards related to crystalline silica in the working environment in high-temperature casting processes. In accordance with the current legal requirements, measures should also be taken

Zgodnie z aktualnymi wymaganiami prawnymi należy ponadto podjąć działania w celu ochrony pracowników przed zagrożeniami spowodowanymi przez substancje chemiczne i prace o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, jakimi są procesy odlewnicze.

to protect workers against the hazards posed by chemical substances and against works with carcinogenic or mutagenic effects, such as casting processes.

PIŚMIENNICTWO / REFERENCES

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/2398 z dnia 12 grudnia 2017 r. zmieniająca dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy [Directive (EU) 2017/2398 of the European Parliament and of the Council of 12 December 2017 amending Directive 2004/37/EC on the protection of workers from the risks related to exposure to carcinogens or mutagens at work].

Koradecka D. (Międzyresortowa Komisja ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla w Środowisku Pracy [Interdepartmental Commission for Threshold Limit Values and Intensities for Agents Harmful to Health in the Working Environment]), (2020). Komunikat XII. Stanowisko Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w sprawie wykonywania pomiarów podczas prac, w których powstaje frakcja respirabilna krzemionki krystalicznej, w odniesieniu do obowiązujących rozporządzeń: Ministra Zdrowia (DzU 2020, poz. 197) oraz Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej (DzU 2018, poz. 1286 ze zm.) [Announcement XII. The position of the Interdepartmental Commission for TLV and PEL on measurements during works in which the respirable fraction of crystalline silica is formed, in relation to the applicable regulations of the Minister of Health (Journal of Laws 2020, item 197) and the Minister of Family, Labour and Social Policy Journal of Laws 2018, item 1286 as amended], [<https://www.gov.pl/web/gis/komunikat-xii-dotyczy-stanowiska-międzyresortowej-komisji-ds-nds-i-ndn-w-sprawie-wykonywania-pomiarow-podczas-prac-w-ktorych-powstaje-frakcja-respirabilna-krzemionki-krystalicznej-w-odniesieniu-do-obowiazujacych-przepisow-prawa>, data dostępu/available: 20.03.2021].

Ching-Tang K., Fen-Fen C., Bo-Ying B., Ta-Yuan C. (2018). Determination and prediction of respirable dust and crystalline-free silica in the Taiwanese foundry industry. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15(10), 2105.

Maciejewska A. (2001). Wolna krystaliczna krzemionka – możliwości i ograniczenia wykrywania oraz oznaczania w pyłach metodą fourierowskiej spektrometrii w podczerwieni (FT-IR) [Free crystalline silica: possibilities and limitations of its detection and determination in dust using infrared spectrometry]. *Med. Pr.* 52(5), 337–341.

Maciejewska A. (2012). Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR),

w pastylkach z KBr [Crystalline silica: quartz and cristobalite – respirable fraction. Determination by infrared spectrometry, in KBr pellets]. *Podst. Metod. Ocen. Środ. Pr.* 4(74), 117–130.

Maciejewska A. (2014). Krzemionka krystaliczna: kwarc i krystobalit – frakcja respirabilna. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wartości narażenia zawodowego [Crystalline silica: quartz and cristobalite – respirable fraction. Documentation of proposed values of an occupational exposure limit (OEL)]. *Podst. Metod. Ocen. Środ. Pr.* 4(82), 67–128.

Maciejewska A. (2015). Wpływ interferencji spektralnych na wyniki oznaczeń kwarcu metodą spektrometrii w podczerwieni [Influence of spectral interferences on the results of quartz determination by infrared spectrometry]. *Med. Pr.* 66(4), 497–509.

NEPSI (2006). The European Network on Silica. Podręcznik dobrych praktyk dotyczący ochrony zdrowia pracowników poprzez prawidłowe przenoszenie i użytkowanie krzemionki krystalicznej i produktów, które ją zawierają [Good practice guide on workers health protection through the good handling and use of crystalline silica and products containing it], [<https://www.nepsi.eu/pl/przewodnik-dobrych-praktyk>, https://www.nepsi.eu/sites/nepsi.eu/files/content/editor/good-practice-guide/good_practice_guide_-_polish_good_practice_guide_-_additional_task_sheets_251006_modified_august_2016.pdf], data dostępu: 19.03.2021].

NIOSH (2002). Health effects of occupational exposure to respirable crystalline silica. NIOSH Hazard review. U.S. National Institute for Occupational Safety and Health. Publication No. 2002-129. Cincinnati, Ohio [<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2002-129/pdfs/2002-129.pdf?id=10.26616/NIOSH-PUB2002129>, data dostępu/available: 19.03.2021].

Ojima J. (2003). Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences. *J. Occup. Health* 45, 94–103.

Omidianidost A., Ghasemkhani M., Kakoei H., Shahtaheri S.J., Ghanbari M. (2016). Risk assessment of occupational exposure to crystalline silica in small foundries in Pakdasht, Iran. *Iran J. Public Health* 45(1), 70–75.

Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2018, poz. 1286 wraz

z późniejszymi zmianami DzU 2020, poz. 61 [Regulation of the Minister of Family, Labour and Social Policy of June 12, 2018 on the maximum allowable concentrations and intensities of factors harmful to health in the work environment. Journal of Laws 2018, item 1286 as amended by Journal of Laws 2020, item 61].

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2011, nr 33. poz. 166 ze zm. [Regulation of the Minister of Health of February 2, 2011 on tests and measurements of factors harmful to health in the work environment. Journal of Laws 2011, No. 33, item 166 with amendments].

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 24 lipca 2012 r. w sprawie substancji chemicznych, ich mieszanin, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy. DzU 2012, poz. 890 wraz z późniejszymi zmianami DzU 2021, poz. 279 ze zm. [Regulation of the Minister of Health of July 24, 2012 on chemical substances, their mixtures, agents or technological processes with carcinogenic or mutagenic effects in the work environment. Journal of Laws 2012, item 890 with later amendments, Journal of Laws 2021, item 279 with amendments].

Szeszenia-Dąbrowska N., Wilczyńska U., Sobala W. (2014). Choroby zawodowe w Polsce w 2012 r. [Occupational diseases in Poland in 2012]. Łódź, IMP.

PN-EN 689:2018 Powietrze na stanowiskach pracy – Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategia pomiarowa [Workplace atmospheres – Guidance for the assessment of exposure to chemical agents for comparison with limit values and measurements strategy].

PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników [Air purity protection – Sampling methods – Principles of sampling in work place and interpretation of results].

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwane rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r., L 353 [Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. OJEU L 353].

Zalecenia dla pracodawców i służb kontrolnych dotyczące prowadzenia wymaganych prawnie rejestrów czynników rakotwórczych lub mutagennych i narażonych na nie pracowników na poziomie zakładów pracy. Aktualizacja 2020. [Recommendations to employers and regulatory authorities on keeping legally required records of carcinogens or mutagens and workers at work facility level. 2020 update] IMP [http://www.imp.lodz.pl/upload/zaklady/bezpieczenstwochemiczne/2021/zalecenia_dla_pracodawcw_i_sub_kontrolnych2020.pdf, data dostępu/available: 20.03.2021].

Adres do korespondencji/Contact details:

dr MAŁGORZATA POŚNIAK
e-mail: mapos@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa, ul. Czerniakowska 16
POLAND