

PRACE POGLĄDOWE

Aleksandra Maciejewska

PODSTAWY OCENY NARAŻENIA ZAWODOWEGO NA PYŁ KRZEMIONCZĄ KRZEMIONKI W POLSCE I NA ŚWIECIE

BACKGROUNDS FOR ASSESSING OCCUPATIONAL EXPOSURE TO CRYSTALLINE SILICA DUST IN POLAND AND WORLDWIDE

Zakład Środowiskowych Zagrożeń Zdrowia

Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź

STRESZCZENIE

Krzemionka krystaliczna jest powszechnie występującym czynnikiem szkodliwym dla zdrowia w środowisku pracy. Narażeni na pył krystalicznej krzemionki są przede wszystkim pracownicy przemysłu mineralnego, paliwowo-energetycznego, metalurgicznego, chemicznego i budownictwa. W Unii Europejskiej liczbę eksponowanych szacuje się na ponad 2 mln, a w Polsce w warunkach ponadnormatywnych stężeń pracuje ponad 50 tys. osób. Ocena narażenia zawodowego na krystaliczną krzemionkę jest procesem wieloetapowym, obejmującym głównie prowadzenie pomiarów w środowisku pracy, ilościowe analizy próbek i porównanie otrzymanych wyników z odpowiednimi wartościami dopuszczalnymi. W pracy przedstawiono zestawienie umożliwiające bezpośrednie porównanie wartości dopuszczalnych krystalicznej krzemionki, przyjętych przez niemal 40 krajów. Odnotowano również konsekwencje, jakie w wykazach normatywnych higienicznych wywołało uznanie przez IARC dwóch najczęściej spotykanych odmian krystalicznej krzemionki — kwarcu i krystobalitu — za czynnik rakotwórczy dla ludzi. Dokonano także przeglądu stosowanych w różnych krajach metod pobierania próbek powietrza i pomiarów stężeń pyłów w środowisku pracy oraz metod oznaczania krystalicznej krzemionki. Podstawę wyboru stanowiła baza GESTIS, w której wymieniono metody uznane przez UE za odpowiednie dla pomiarów i badań czynników szkodliwych. Szczególną uwagę zwrócono na metody oznaczania krystalicznej krzemionki — analizowano wpływ stosowanych technik analitycznych, sposobów przygotowania próbek do analizy i użytych materiałów odniesienia na uzyskiwane wyniki oznaczeń. Porównano także wartości podstawowych parametrów walidacji metod: granic wykrywalności, oznaczalności i precyzji analiz. Med. Pr. 2007;58(4):327–344

Słowa kluczowe: krystaliczna krzemionka, kwarc, krystobalit, ocena narażenia zawodowego, wartość dopuszczalna, metoda dyfrakcji rentgenowskiej, metoda spektrometrii w podczerwieni

ABSTRACT

Crystalline silica is an agent harmful to human health, and quite frequently present in occupational environments. Occupational groups exposed to crystalline silica dust include mostly workers of the mineral and coal mining as well as metallurgical, chemical and construction industries. In the European Union (EU), the number of those exposed to this agent is estimated at over 2 million persons. In Poland, the number of people employed under conditions of excessive silica dust exposure exceeds 50 thousand. The assessment of occupational exposure to crystalline silica comprises several steps: primarily workplace determinations, quantitative sample analyses and comparisons of the obtained results with admissible values. This work describes a set of instruments that enables direct comparison of the study results with admissible values binding in almost 40 countries. It also highlights the consequences resulting from the classification of quartz and cristobalite, the most common forms of crystalline silica, as carcinogens by the International Agency for Research on Cancer (IARC). A survey of air sampling and dust determination methods used in various countries to measure airborne dust concentrations of crystalline silica in occupational environments are presented along with relevant tables. The GESTIS data base, specifying the methods considered by EU as suitable for measuring and assessing harmful agents, was used as the selection criterion. Particular attention was paid to the methods used to determine crystalline silica; the effect of analytical methods applied, sample preparation procedures, and reference materials on the results of determinations was also analyzed. Main parameters of method validation, such as detection and determination limits, and precision of the analysis were compared. Med Pr 2007;58(4):327–344

Key words: crystalline silica, quartz, cristobalite, occupational exposure assessment, limit value, X-ray diffraction method, infrared spectrometry method

Adres autorki: św. Teresy 8, 91-348 Łódź, e-mail: altema@imp.lodz.pl

Nadesłano: 2.07.2007

Zatwierdzono: 6.08.2007

WSTĘP

Krzemionka (ditlenek krzemu) jest zwyczajową nazwą kilku minerałów i substancji bezpostaciowej. Tworzące ją krzem i tlen są pierwiastkami najbardziej rozpowszechnionymi w skorupie ziemskiej. W stanie naturalnym

krzemionkę spotyka się głównie w postaci jawno- lub skrytokrystalicznej (kryptokrystalicznej), nieraz w postaci amorficznej. Powszechnie występującą odmianą krystaliczną SiO₂ jest trwały w niskich temperaturach

kwarc. Formy krystalizujące w wyższych temperaturach — krystobalit i trydymit — spotyka się rzadziej. Jeszcze mniej rozpowszechniony jest moganit i melanoflogit oraz trwałe w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia, praktycznie nie znajdujące w przyrodzie, koezyt, keatyt i stiszowit. Do odmian skrytokrystalicznych zaliczane są chalcedony, agaty, krzemienie, jaspisy i inne. Wszystkie krystaliczne odmiany krzemionki określa się wspólnym terminem „wolna krystaliczna krzemionka” (WKK) (1).

Kwarc ma 12% udziału w składzie litosfery i jest ważnym składnikiem wszystkich rodzajów skał: magmowych, osadowych, metamorficznych, a także gleby. Niemal samodzielnie tworzy skały zwięzłe (takie jak piaskowce, kwarcyty) oraz luźne skały okruchowe (piaski i żwiry), które są podstawowym źródłem krzemionki w przemyśle. Kwarc wykazuje dużą odporność chemiczną — praktycznie ulega działaniu tylko kwasu fluorowodorowego oraz wodorotlenków i węglanów alkalicznych w wysokich temperaturach. Ponadto charakteryzuje się znaczną twardością — 7 w skali Mohsa i wysoką temperaturą topnienia — 1713°C. Powszechne występowanie kwarcu w przyrodzie i jego szczególne właściwości fizykochemiczne spowodowały jego szerokie zastosowanie w przemyśle. W Polsce, oprócz kwarcytu i piaskowca, rocznie wydobywa się prawie 4 mln ton piasku kwarcowego i krzemionkowego (2).

Krystaliczna krzemionka jest od dawna znanym czynnikiem szkodliwym dla zdrowia w środowisku pracy. Długotrwałe wdychanie drobnego pyłu WKK (frakcji respirabilnej) wiąże się z rozwojem krzemicy płuc. Krzemionka jest jednym z czynników etiologicznych pylicy górników kopalń węgla, ponadto może przyczyniać się do zwiększonej zachorowalności na inne choroby układu oddechowego, np. przewlekłe zapalenie oskrzeli, rozedmę płuc, a także choroby pochodzenia immunologicznego i przewlekłe choroby nerek (3–5).

Narażenie zawodowe na krystaliczną krzemionkę występuje głównie w przemyśle, górnictwie, budownictwie i rolnictwie. Ekspozycję na pył kwarcowy w środowisku pracy stwierdza się przede wszystkim w:

- kopalniach surowców: skalnych, energetycznych, chemicznych oraz rud metali;
- odlewniach żelaza i metali nieżelaznych, np. cynku, aluminium;
- hutach szkła: budowlanego, gospodarczego, oświetleniowego, optycznego, laboratoryjnego oraz zakładach produkujących włókna szklane;
- zakładach ceramiki szlachetnej, budowlanej, sanitarnej, technicznej i fajansu;
- hutach produkujących żelazokrzem, inne stopy krzemu i krzem metaliczny;
- zakładach kamienia budowlanego i materiałów budowlanych (w tym: betonów, tynków, zapraw);
- budownictwie przemysłowym i mieszkaniowym;
- budownictwie drogowym i podczas budowy tuneli;
- zakładach materiałów ogniotrwałych i ściernych;
- zakładach chemicznych przy produkcji krzemianu sodu, silikonowych tworzyw sztucznych, szczeliw i lepiszczy, farb, gumy, nawozów sztucznych, środków ochrony roślin;
- elektrowniach i ciepłowniach opalanych węglem;
- warsztatach rzemieślniczych obrabiających krzemionkowe kamienie szlachetne i półszlachetne;
- rolnictwie i ogrodnictwie.

Narażenie na inne odmiany krystalicznej krzemionki — krystobalit i trydymit — ma miejsce głównie tam, gdzie poddaje się prażeniu w temperaturze co najmniej 1000°C lub stosuje się prażone surowce bądź inne materiały zawierające pierwotnie kwarc, kaolin i krzemionkę bezpostaciową (np. ziemie okrzemkowe, krzemionkowe, diatomity). Pył krystobalitu może występować w zakładach materiałów ogniotrwałych, ściernych, w zakładach produkujących wyroby ceramiczne i fajansowe, farby, katalizatory dla przemysłu chemicznego oraz środki ochrony roślin i nawozy sztuczne w przypadku, gdy wypełniaczem są naturalne materiały krzemionkowe.

Na najwyższe stężenia pyłu krystalicznej krzemionki narażeni są:

- pracujący przy drażeniu tuneli;
- wykonujący prace związane z kruszeniem, cięciem, szlifowaniem lub wierceniem surowców i materiałów skalnych oraz materiałów budowlanych (np. betonu) w kopalniach i słabo wentylowanych pomieszczeniach;
- czyszczący duże powierzchnie metodą strumieniowo-ścierną z użyciem piasku;
- pracujący przy przesywaniu surowców krzemionkowych;
- oczyszczający odlewy hutnicze i remontujący piece wysokotemperaturowe;
- zatrudnieni przy obróbce na sucho wyrobów ceramicznych, ogniotrwałych i ściernych (3,6,7).

Liczba narażonych na krystaliczną krzemionkę w Unii Europejskiej, oszacowana z pominięciem górnictwa węglowego, wynosi ponad 2 mln osób (8), a gromadzone przez wiele lat dane w bazach COLCHIC we Francji (9) i MEGA w Niemczech (10) dowodzą, że oznaczenia krzemionki należą do najczęściej wykonywanych analiz w środowisku pracy. W Polsce, wg statystyk

GUS, w warunkach zagrożenia przemysłowymi pyłami zwłókniającymi (tj. w warunkach przekroczenia dopuszczalnych wartości stężeń) zatrudnionych jest ponad 50 tys. osób (2). Rzeczywista liczba ponadnormatywnie narażonych na te pyły jest wyższa, gdyż dane GUS nie uwzględniają zakładów zatrudniających mniej niż 10 pracowników.

PODSTAWY OCENY NARAŻENIA ZAWODOWEGO NA PYŁ KRystalicznej KRZEMIONKI

Ocena narażenia zawodowego na szkodliwe dla zdrowia czynniki chemiczne, w tym wolną krystaliczną krzemionkę, jest procesem wieloetapowym, obejmującym: zebranie informacji wstępnych dotyczących procesów technologicznych i organizacji pracy, identyfikację potencjalnego narażenia, określenie ich możliwych źródeł oraz przeprowadzenie podstawowych i szczegółowych badań narażenia. Badania szczegółowe, wykonywane w celu higienicznej oceny warunków pracy lub ich rutynowej kontroli, polegają na ilościowym określeniu poziomu ekspozycji i porównaniu obliczonych wskaźników narażenia z wartością dopuszczalną.

W Polsce, tak jak w wielu krajach europejskich, w ten sposób rozumianą ocenę narażenia zawodowego przeprowadza się zgodnie z ogólną strategią pomiarów i wytycznymi podanymi w normie PN-EN-689:2002 (11). Natomiast kryteria oceny narażenia, określające także rodzaj niezbędnych badań szczegółowych, stanowią wartości dopuszczalne stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia.

WARTOŚCI DOPUSZCZALNE STĘŻEŃ PYŁU KRystalicznej KRZEMIONKI

Dotychczas na świecie nie opracowano jednolitego, międzynarodowego systemu ustalania wartości dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia, nie uzgodniono nawet definicji wartości dopuszczalnej ani poziomu bezpieczeństwa dla narażonych pracowników. Wartości dopuszczalne są ustalane na: poziomie bezpiecznym, który z założenia chroni wszystkich narażonych przed zmianami w stanie zdrowia, poziomie granicznym, zapewniającym bezpieczeństwo prawie wszystkim pracownikom ekspozowanym z wyjątkiem osób o zwiększonej wrażliwości na ich działanie, lub — najczęściej — wprowadza się je na zasadzie kompromisu między wymaganiami zdrowotnymi a możliwością technicznego ich dotrzymania.

Uznane w świecie organizacje zajmujące się ochroną zdrowia w pracy, np. Amerykańska Konferencja

Rządowych Higienistów Przemysłowych — ACGIH, Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia — NIOSH w USA opracowują dokumentacje i proponują normatywy oparte na analizie wyników najnowszych badań publikowanych w piśmiennictwie światowym. Wartości dopuszczalne podawane przez ww. organizacje stanowią podstawę bądź punkt odniesienia do ustalania normatywów higienicznych w innych krajach. Własne, niezależne listy normatywów ustaliła także Unia Europejska (12–14) oraz około 50 krajów, w tym Polska (15). W tabeli 1. przedstawiono wartości dopuszczalnych stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy zalecane przez ACGIH, NIOSH oraz normatywy przyjęte w ponad 30 krajach świata.

Wartości normatywne dla krystalicznej krzemionki są wyrażane w dwojaki sposób. Najczęściej, tak jak w przypadku ACGIH i NIOSH, podawana jest dopuszczalna masa respirabilnej frakcji pyłu krystalicznej krzemionki lub jej polimorficznych odmian w 1 m³ powietrza pobranego na stanowisku pracy, odniesiona do 8- lub 10-godzinnego dnia pracy i 40-godzinnego tygodnia pracy. Inny sposób to ograniczanie stężenia pyłu zawierającego krystaliczną krzemionkę w określonych przedziałach procentowej zawartości, bądź obliczanie wartości normatywu wg podanego wzoru, z uwzględnieniem udziału kwarcu lub WKK. Tak określone wartości dopuszczalne stężeń, po przeliczeniu na 100% krystalicznej krzemionki, odpowiadają nie jednej wartości normatywu wyrażonego masą pyłu w jednostce objętości powietrza, lecz zawarte są w przedziale stężeń. Ponadto w niektórych krajach, np. w USA, w prawnie obowiązujących standardach Ministerstwa Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia (OSHA) i standardach stanowych w Kalifornii oraz w Danii, Grecji, Indiach, kanadyjskiej prowincji Alberta, Norwegii, na Węgrzech, Tajlandii, Polsce i na Litwie oprócz normatywów dla pyłu respirabilnego, ustanowionych ze względu na krytyczny skutek narażenia (procesy zwłóknieniowe prowadzące do krzemicy płuc) opracowano również normatywy dla pyłu całkowitego, uwzględniające drażniące działanie krzemionki na drogi oddechowe. Natomiast w Rosji i na Litwie dla kwarcu i krystobalitu wyznaczono wartości ograniczające tylko stężenia pyłów całkowitych. Nieliczne wartości dopuszczalne dla krystalicznej krzemionki dotyczą stężeń krótkotrwałych. W Japonii OEL-C interpretowana jako zalecana maksymalna wartość stężenia, mierzona w czasie 5 min lub krótszym i obowiązująca od 2006 r., jest — oprócz ograniczania stężeń pyłów zawierających poniżej 10% WKK — jedynym normatywem dla respirabilnego pyłu krystalicznej krzemionki.

Tabela 1. Wartości dopuszczalne stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy
Table 1. Admissible values of crystalline silica concentrations in the work environment

Lp.	Organizacja/ Kraj	Wartości dopuszczalne						Źródło informacji	
		nazwa i interpretacja	odmiany krystaliczne krzemionki	frakcja pyłu	wartość dopuszczalna [mg/m ³]	zakres wartości po przeliczeniu na 100% SiO ₂	oznakowanie rakotwórczości		rok wprowadzenia /publikacji
1	ACGIH — USA	TLV — Threshold Limit Value (TWA — 8h, 40 h tyg.) ¹	krzemionka krystaliczna: α-kwarc i krystobalit	respirabilna	0,025	–	A2 ²	2006	16,17
2	NIOSH-USA	REL — Recommended Exposure Limit (TWA-10h, 40 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	–	Ca ³	1974 (kwarc)	4,18
3	Unia Europejska	IOELV — Indicative Occupational Exposure Limit Value (TWA-8h)	krzemionka krystaliczna			nie ustalono normatywów			12–14
4	Argentyna	CMP — Concentración Máxima Permissible (TWA-8h, 40 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	–	kwarc: A2 ²	2003	19
5	Australia	Exposure Standard (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1	–	b.o. ⁴	2004	20
6	Austria	MAK — Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (TWA-8h, 40 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,15	–	b.o. ⁴	1992	21,22
7	Belgia	VLEP — Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna respirabilna	0,1 0,05	– –	b.o. ⁴ b.o. ⁴	1995	21,23
8	Bulgaria	Stężenie graniczne (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,07	–	b.o. ⁴	2003	24
9	Chile	LPP — Limite Permissible Ponderado	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,08 0,04	–	b.o. ⁴	1992	25
10	Republika Czeska	OEL — Occupational Exposure Limit	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1	–	n ⁵	n ⁵	26
11	Dania	LV — Limit Value	kwarc	respirabilna	0,1	–	K ⁶		
				pył całkowity	0,3	–	b.o. ⁴	1988	21,27
			krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	–	K ⁶		
				pył całkowity	0,15	–	b.o. ⁴		
12	Estonia	Piirnormid (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,05	–	b.o. ⁴	1998	28
13	Finlandia	HTP — Haitalliseksi Tunnetut Pitoisuudet (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,2 0,1	–	n ⁵	1993	21,29
14	Francja	VME — Valeur Limite de Moyenne d'Exposition (TWA-8h, 40 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,05	–	b.o. ⁴	1997	30
15	Grecja	OEL — Occupational Exposure Limit	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,05	–	n ⁵	n ⁵	26
16	Hiszpania	VLA-ED — Valore Limite Ambientales-Exposición Diaria (TWA-8h; 40 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,05	–	b.o. ⁴	2003	31

Tabela 1. Wartości dopuszczalne stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy – cd.**Table 1.** Admissible values of crystalline silica concentrations in the work environment – cont.

Lp.	Organizacja/ Kraj	nazwa i interpretacja	odmiany krystaliczne krzemionki	frakcja pyłu	Wartości dopuszczalne			rok wprowadzenia / publikacji	Źródło informacji
					wartość dopuszczalna [mg/m ³]	zakres wartości po przeliczeniu na 100% SiO ₂	oznakowanie rakotwórczości		
17	Holandia	MAC — Maximaal Aanvaarde Concentraties (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,075	–	Cc ⁷	1996	32
18	Indie	PLE — Permissible Limit of Exposure	pył zawierający wolną krzemionkę	respirabilna	10 %Q + 2	0,03–0,1			
				pył całkowity	30 %Q + 3				
19	Irlandia	OEL — Occupational Exposure Limit	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	–	n ⁵	n ⁵	26
20	Japonia	OEL-C — Occupational Exposure Limit Ceiling	krystaliczna krzemionka	respirabilna	0,03	–	grupa 1 ⁸	2006	34
		OEL — Occupational Exposure Limit	pyły < 10% wolnej krzemionki	respirabilna pył całkowity	1 4	0,01–0,1 0,04–0,4	– –		
21 Kanada:									
	– Quebec	VEMP Valeur D'Exposition Moyenne Pondérée (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,05	–	C2 ⁹	1996	21,35
	– Alberta	OEL — Occupational Exposure Limit (TWA-8h)	kwarc	respirabilna	0,1	–	n ⁵	1988	36
			krystobalit trydymit	respirabilna pył całkowity	0,05 0,15				
	– Kolumbia Brytyjska	OEL — Occupational Exposure Limit (TWA-8h)	α-kwarc krystobalit	respirabilna	0,025	–	A2 ²	2006	37
22	Litwa	AER — Aroda Ekkspozīcijas robežvērtība (TWA-8h, 40 h tyg.)	pyły > 70% krystalicznego SiO ₂		1	0,7–1,0			
			pyły od 10 do 70% krystalicznego SiO ₂	pył całkowity	2	0,2–1,4	n ⁵	n ⁵	38
			pyły od 2 do 10% krystalicznego SiO ₂		4	0,08–0,4			
23	Luksemburg	Valeur Limite	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,15	–	n ⁵	n ⁵	26
24	Meksyk	OEL — Occupational Exposure Limit (TWA)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1 0,05	–	n ⁵	2004	39–41
25	Niemcy	MAK — Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen	kwarc krystobalit trydymit	brak normatywu — pracodawcy zobowiązani do minimalizowania narażenia		–	MAK-1 ¹⁰	n ⁵	18, 26
26	Norwegia	OEL — Occupational Exposure Limit (TWA)	α-kwarc	respirabilna	0,1	–	K ⁶	1994	21,42
			krystobalit trydymit	respirabilna pył całkowity	0,05 0,15				
27	Nowa Zelandia	Workplace Exposure Standard (TWA-8h)	kwarc	respirabilna	0,2	–	A2 ²	2002	43
			krystobalit trydymit		0,1				

Tabela 1. Wartości dopuszczalne stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy – cd.
Table 1. Admissible values of crystalline silica concentrations in the work environment – cont.

Lp.	Organizacja/ Kraj	Wartości dopuszczalne						Źródło informacji	
		nazwa i interpretacja	odmiany krystaliczne krzemionki	frakcja pyłu	wartość dopuszczalna [mg/m ³]	zakres wartości po przeliczeniu na 100% SiO ₂	oznakowanie rakotwórczości		rok wprowadzenia /publikacji
28	Portugalia	OEL — Occupational Exposure Limit	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	–	n ⁵	n ⁵	26
29	Rosja	OEL — Occupational Exposure Limit — TWA STEL — Short Term Exposure Limit STEL — Short Term Exposure Limit	kwarc krystobalit	pył całkowity pył całkowity	1 3 1	–	n ⁵	2003	39,40
30	RPA:								
	DOL — Department of Labour	OEL-CL — Occupational Exposure Limit — control limit (TWA)	kwarc	respirabilna	0,4	–	b.o. ⁴	1995	44
	DME — Department of Minerals and Energy	OEL — Occupational Exposure Limit	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1	–	b.o. ⁴	2002	
31	Slowacja	NPHV — Najvyššie Pripustné Hodnoty Vystavenia	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1	–	kwarc: Cc ⁷	2002	45
32	Słowenia	OEL — Occupational Exposure Limit	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,15	–	n ⁵	n ⁵	26
33	Stany Zjednoczone (USA)								
	OSHA	PEL — Permissible Exposure Limit (TWA-8h, 40h tyg.)	pył zawierający kwarc	respirabilna	$\frac{10 \text{ mg/m}^3}{\% \text{SiO}_2 + 2}$	0,03 – 0,1	b.o. ⁴	1971	
			pył całkowity	respirabilna	$\frac{30 \text{ mg/m}^3}{\% \text{SiO}_2 + 2}$	0,09 – 0,3			21,46
			pył zawierający krystobalit, trydymit	respirabilna	½ wartości dla kwarcu	0,015 – 0,05	b.o. ⁴	1978	
				pył całkowity	½ wartości dla kwarcu	0,045 – 0,15			
	– Kalifornia	PEL — Permissible Exposure Limit	kwarc	respirabilna	0,1		b.o. ⁴	n ⁵	47
			krystobalit trydymit	pył całkowity respirabilna	0,3 0,05	–	b.o. ⁴	n ⁵	
	– Michigan	EL — Exposure Limit (TWA-8h, 40 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna respirabilna	0,1 0,05	–	b.o. ⁴	n ⁵	48
	– Minnesota	PEL — Permissible Exposure Limit (TWA-8h)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna respirabilna	0,1 0,05	–	b.o. ⁴	n ⁵	49
	– Waszyngton	PEL — Permissible Exposure Limit (TWA-8h)	kwarc	respirabilna	0,1				
		STEL			0,3	–	b.o. ⁴	n ⁵	50
		PEL — Permissible Exposure Limit (TWA-8h)	krystobalit trydymit	respirabilna	0,05 0,15				
34	Szwajcaria	VME — Valeur Limite de Moyenne d'Exposition (TWA-8h, 42 h tyg.)	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,15	–	Cc ⁷	n ⁵	51

Tabela 1. Wartości dopuszczalne stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy – cd.**Table 1.** Admissible values of crystalline silica concentrations in the work environment – cont.

Lp.	Organizacja/ Kraj	nazwa i interpretacja	Wartości dopuszczalne						Źródło informacji
			odmiany krystaliczne krzemionki	frakcja pyłu	wartość dopuszczalna [mg/m ³]	zakres wartości po przeliczeniu na 100% SiO ₂	oznakowanie rakotwórczości	rok wprowadzenia /publikacji	
35	Szwecja	NGV — Nivågränsvärde (TWA-8h)	kwarc	respirabilna	0,1	–	b.o. ⁴	1996	52
			krystobalit trydymit	respirabilna	0,05				
36	Tajlandia	TWA	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	10	–	n ⁵	1993	39–41
			kwarc	pył całkowity	30				
37	Węgry	Megengedett koncentráció	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,1	–	n ⁵	2000	53
			kwarc	pył całkowity	6				
38	Wielka Brytania	WEL — Workplace Exposure Limit (TWA-8h)	krzemionka krystaliczna	respirabilna	0,1	–	b.o. ⁴	2006	54
39	Włochy	TLV — Threshold Limit Value	kwarc krystobalit trydymit	respirabilna	0,05	–	n ⁵	n ⁵	26
40	Polska	NDS — Najwyższe Dopuszczalne Stężenie (TWA-8h)	pyły zawierające wolną (krystaliczną) krzemionkę powyżej 50%	respirabilna	0,3	0,15–0,3	b.o. ⁴	1985	55,56
				pył całkowity	2	1,0–2,0	b.o. ⁴	1959	56,57
			pyły zawierające wolną (krystaliczną) krzemionkę od 2 do 50%	respirabilna	1	0,02–0,5	b.o. ⁴	1985	55,56
			pył całkowity	4	0,08–2,0	b.o. ⁴	1976	56,58	

(TWA - 8h, 40 h tyg.) — stężenie średnie ważone, które nie może być przekraczane w czasie 8-godzinnej zmiany roboczej i 40-godzinnego tygodnia pracy,

A2² — czynnik o podejrzanym działaniu rakotwórczym na ludzi,

Ca³ — kancerogen zawodowy,

b.o.⁴ — brak oznakowania rakotwórczości,

n⁵ — trudności w dotarciu do informacji,

K⁶ — czynnik rakotwórczy na ludzi,

Cc⁷ — czynnik rakotwórczy,

group 1⁸ — czynnik rakotwórczy na ludzi,

C2⁹ — czynnik prawdopodobnie rakotwórczy na ludzi,

MAK-1¹⁰ — substancja, która powoduje raka u ludzi.

Poza Japonią wartości krótkoterminowe wprowadziła Rosja i stan Waszyngton w USA.

W większości krajów dla wszystkich krystalicznych odmian krzemionki ustalono jedną wartość normatywu. Jednakże w kilkunastu krajach, w których normatywy ustalono w latach 90. (np. w Belgii, Chile, Danii, Estonii, Finlandii, Francji, Grecji, Hiszpanii, Kanadzie, Meksyku, Norwegii, USA i Szwecji) oddzielnie podana jest wartość dla kwarcu oraz dla krystobalitu i trydymitu. W tych krajach stężenie dopuszczalne dla krystobalitu i trydymitu jest o połowę niższe niż dla kwarcu.

W 2006 r. ACGIH określająca podstawy i kierunki zmian normatywów higienicznych zgodnie z aktualną wiedzą uznała, że stężenie respirabilnej krystalicznej krzemionki, chroniące prawie wszystkich pracowników narażonych przed włóknieniem płuc, które następnie

może być czynnikiem ryzyka rozwoju raka płuca, wynosi 0,025 mg/m³ (17). Ponadto, na podstawie wyników badań epidemiologicznych, w których nie wykazano istotnych różnic między poziomem ekspozycji na różne odmiany polimorficzne krystalicznego SiO₂ a rozwojem włóknienia płuc, utrzymano tę samą wartość normatywu dla α-kwarcu i krystobalitu. Rok wcześniej, w 2005 r., ACGIH wycofała normatyw dla trydymitu ze względu na brak wystarczających danych o jego szkodliwym działaniu w środowisku pracy (59). NIOSH — prezentująca bardziej praktyczne podejście do zagadnień ochrony zdrowia w pracy — od 1974 r. zaleca dopuszczalne stężenie dla krystalicznej krzemionki równe 0,05 mg/m³. Wartość ta została ustalona na poziomie uwzględniającym techniczne możliwości przyrządów używanych do pobierania próbek powietrza i granice oznaczalności metod analitycznych

stosowanych do ilościowych oznaczeń krzemionki (4). W Unii Europejskiej od kilkunastu lat Komitet Naukowy ds. Dopuszczalnych Norm Narażenia Zawodowego opracowuje własne wykazy indykatywnych dopuszczalnych wartości narażenia zawodowego, a odpowiednie dyrektywy Komisji Europejskiej zobowiązują kraje członkowskie do określenia krajowych wartości dopuszczalnych, z uwzględnieniem wartości wspólnotowej. W dotychczas ogłoszonych listach normatywów dla około 90 substancji chemicznych nie znalazła się jednak krystaliczna krzemionka (12–14). Wartości normatywów dla respirabilnej krystalicznej krzemionki, przyjęte przez większość krajów nie przekraczają wartości $0,1 \text{ mg/m}^3$ (m.in. w Argentynie, Australii, Belgii, Bułgarii, Chile, Republice Czeskiej, Danii, Estonii, Francji, Grecji, Hiszpanii, Indiach, Irlandii, Kanadzie, Meksyku, Norwegii, Portugalii, Słowacji, Szwecji, USA, na Węgrzech, Wielkiej Brytanii i we Włoszech). Nieliczne kraje — Austria, Finlandia, Luksemburg, Nowa Zelandia, Słowenia i Szwajcaria — ustaliły wartość dopuszczalną na poziomie $0,15\text{--}0,2 \text{ mg/m}^3$. Wyższe od wymienionych wartości normatywów dla krystalicznej krzemionki obowiązują w Polsce, RPA (poza górnictwem i energetyką) i Tajlandii. Polskie najwyższe dopuszczalne stężenia odnoszą się do pyłów o zawartości WKK w przedziałach 2–50% i 50–100%, ale po przeliczeniu na 100% WKK mieszczą się w zakresie $0,02\text{--}0,5 \text{ mg/m}^3$. Powszechnie akceptowana wartość dopuszczalna — $0,1 \text{ mg/m}^3$ — jest dotrzymywana tylko w przypadku narażenia na pyły zawierające 2–10% krzemionki, z pominięciem pyłów węglowych. Najbardziej niekorzystne dla narażonych wartości NDS, tj. w granicach $0,3\text{--}0,5 \text{ mg/m}^3$, występują w przypadku narażenia na pyły zawierające 30–50% krystalicznej krzemionki. Pyły o takiej zawartości WKK występują np. w środowisku pracy w kopalniach i zakładach przerobczych surowców skalnych, zakładach kamienia budowlanego, ceramice i wielu innych.

Litwa i Rosja nie wyznaczyły wartości normatywnych dla respirabilnej krystalicznej krzemionki w środowisku pracy, ale w oparciu o dopuszczalne stężenia pyłu całkowitego krzemionki można oszacować realnie występujące stężenia frakcji respirabilnej. Z kilkuletnich polskich danych o narażeniu na pyły zawierające WKK wynika, że stężenia pyłu respirabilnego są zwykle 4–5 razy (rzadko 10 razy) niższe od stężeń pyłu całkowitego (dane niepublikowane). Na tej podstawie można przyjąć, że na Litwie w przypadku narażenia na pyły o zawartości 50–70% WKK dopuszcza się stężenia respirabilnej krzemionki do wartości około $0,35 \text{ mg/m}^3$, natomiast w Rosji podobnie oszacowana wartość jest niższa i wynosi około $0,25 \text{ mg/m}^3$.

W Niemczech dla krystalicznej krzemionki nie wyznaczono wartości normatywnej, ponieważ krzemionka została zaliczona do substancji rakotwórczych kategorii 1., dla których nie można określić stężeń bezpiecznych i w konsekwencji nie wyznacza się wartości dopuszczalnych. Pracodawcy w takim przypadku są zobowiązani do minimalizowania narażenia w środowisku pracy.

Krystaliczna krzemionka czynnikiem rakotwórczym

Problem rakotwórczego działania krystalicznej krzemionki był rozważany już w latach 80. ubiegłego stulecia. W roku 1987 Grupa Robocza Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) — na podstawie wyników badań doświadczalnych wykazujących rakotwórcze działanie krystalicznej krzemionki u zwierząt i wyników badań epidemiologicznych przedstawiających ograniczone dowody takiego działania u ludzi — zaliczyła krystaliczną krzemionkę do czynników prawdopodobnie rakotwórczych (60). Dziesięć lat później, w oparciu o wyniki dalszych badań epidemiologicznych, mimo ich niejednoznacznego charakteru, IARC zaklasyfikowała dwie krystaliczne odmiany krzemionki — kwarc i krystobalit — do grupy 1. czynników rakotwórczych dla ludzi (21). Decyzja podjęta przez IARC nie zamknęła problemu rakotwórczego działania krzemionki. Z przeglądu najnowszych badań epidemiologicznych, przeprowadzonych w latach 1996–2005 wśród ekspozowanych na krystaliczną krzemionkę, jednoznacznie wynika istnienie związku między rakiem płuc a występowaniem krzemicy, natomiast nierozstrzygnięte pozostaje rakotwórcze działanie krzemionki u narażonych bez krzemicznych zmian w płucach (61).

Wykazy czynników rakotwórczych występujących w środowisku pracy, poza międzynarodową agencją IARC, opracowują prestiżowe organizacje amerykańskie: ACGIH, NIOSH i Narodowy Program Toksykologiczny (NTP) oraz Unia Europejska i inne organizacje narodowe, w tym Komisja do Badań Zagrożenia Zdrowia Związkami Chemicznymi w Miejscu Pracy Niemieckiego Towarzystwa Naukowego. W klasyfikacji czynników rakotwórczych opublikowanych przez ACGIH kwarc i krystobalit znalazły się w grupie A2 — czynników o podejrzanym działaniu rakotwórczym na ludzi (18). NIOSH i NTP uznały trzy podstawowe odmiany krzemionki — kwarc, trydymit i krystobalit — odpowiednio: za kancerogeny zawodowe i kancerogeny u ludzi (18). Podobnie w klasyfikacji niemieckiej ww. formy krystalicznej krzemionki zaliczono do kategorii 1., tj. substancji, które powodują raka u człowieka lub co do których przyjmuje się, że znacząco wpływają na

ryzyko jego wystąpienia (18). W Unii Europejskiej lista substancji chemicznych uznanych za udowodnione kancerogeny dla ludzi (kategoria 1.), rozpatrywanych jako rakotwórcze (kategoria 2.) i o możliwym działaniu rakotwórczym na człowieka (kategoria 3.), została opublikowana w 1967 r. w Aneksie 1. do Dyrektywy Rady 67/548/EWG (62) i dotychczas była wielokrotnie zmieniana, do 29 ATP włącznie (63). Krystaliczna krzemionka nie została jednak zaliczona do żadnej z podanych kategorii.

W wykazach wartości dopuszczalnych czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy, czynniki rakotwórcze są na ogół odnotowywane. Informacje o rakotwórczym działaniu krystalicznej krzemionki zawierają listy normatywów w Danii (27), Holandii (32), Szwajcarii (51), Słowacji (45), Norwegii (42) i Japonii (34). Z kolei w Argentynie (19), Kanadzie (w prowincjach: Quebec i Kolumbii Brytyjskiej (35, 37)) oraz w Nowej Zelandii (43) krzemionka została uznana za czynnik prawdopodobnie rakotwórczy. W wielu krajach krzemionka nie jest jednak zaliczana do kancerogenów, np. w Austrii (21), Belgii (23), Francji (30), Wielkiej Brytanii (54), Hiszpanii (31), Szwecji (52), Estonii (28), Bułgarii (24), Australii (20), Chile (25), USA (OSHA i w przynajmniej kilku zaleceniach stanowych) (46–50). W Polsce w 1996 r. na mocy Rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej (64) krzemionka krystaliczna została umieszczona w wykazie czynników prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi. Rozporządzenie to obowiązywało do 30 marca 2005 r., tj. do daty wejścia w życie innego Rozporządzenia Ministra Zdrowia, w którym wykaz substancji i preparatów o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy nie zawiera krzemionki (65).

POMIARY I BADANIA WYKONYWANE W CELU PORÓWNIANIA Z WARTOŚCIAMI DOPUSZCZALNYMI NARAŻENIA ZAWODOWEGO

Zasadniczą częścią procesu oceny narażenia zawodowego, zwykle wielokrotnie powtarzaną w ramach systematycznego nadzoru nad warunkami pracy, są pomiary i badania, na podstawie których stwierdza się, czy warunki higieniczne środowiska pracy nie zagrażają zdrowiu pracowników w stopniu wyższym niż dopuszczają przyjęte normatywy. Zagadnienia związane z prowadzeniem tego rodzaju badań, w przypadku narażenia na pyły — w tym krystaliczną krzemionkę — są przedstawione w szeregu norm międzynarodowych i europejskich, mających równocześnie status norm obowiązujących w Polsce. W normach tych przede wszystkim:

- zdefiniowano terminy związane z jakością powietrza i powietrzem na stanowiskach pracy — PN-ISO 4225:1999 (66) i jej polskie uzupełnienie PN-ISO 4225/Ak:1999 (67), PN-EN 1540:2004 (68),
- sformułowano wytyczne do całego procesu oceny narażenia — PN-EN 689:2002 (11),
- scharakteryzowano frakcje pyłów o różnym rozkładzie ziarnowym cząstek — PN-EN 481:1998 (69), PN-ISO 7708:2001 (70),
- określono wymagania stawiane przyrządom stosowanym do pobierania próbek metodą dozymetrii indywidualnej oraz sposoby oceny funkcjonowania tych przyrządów — PN-EN 1232:2002 (71), PN-EN 13205:2004 (72),
- ustalono warunki, jakie powinny spełniać procedury pomiarowe — PN-EN 482:2002 (73).

Zalecenia zawarte w normie PN-EN 689:2002 (11) mają charakter ogólny i zwykle są uzupełniane opracowaniami ustalonymi na poziomie poszczególnych krajów. W Polsce szczegółowe zasady prowadzenia pomiarów i badań potrzebnych do porównania z wartościami dopuszczalnymi, obliczania wskaźników narażenia i interpretacji otrzymywanych wyników podano w normie PN-Z-04008-7:2002 (74). Natomiast tryb, metody i częstotliwość wykonywania pomiarów i badań reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 r. (75).

W ocenie narażenia na krystaliczną krzemionkę, prowadzonej zgodnie z ustalonymi regulami, zakres niezbędnych pomiarów i badań wynika ze sposobu wyrażenia normatywu higienicznego. W Polsce i innych nielicznych krajach, w których wartości dopuszczalne dla krystalicznej krzemionki ustalono jako maksymalne stężenia pyłów respirabilnych i/lub całkowitych, w których krzemionka występuje w określonych przedziałach zawartości, wskaźnikami narażenia są średnie stężenia tych pyłów odniesione do dobowego wymiaru czasu pracy, a wynik analizy WKK służy wyłącznie do wybrania odpowiedniego normatywu higienicznego. W najczęstszym na świecie przypadku, gdy wartość dopuszczalna jest podana w miligramach respirabilnego pyłu krystalicznych odmian krzemionki, zawartego w 1 m³ powietrza, w ocenie narażenia nieistotne są stężenia pyłów — ważna jest masa krystalicznej krzemionki zawarta w pobranej próbce powietrza.

Niezależnie od sposobu wyrażenia wartości dopuszczalnej do oceny ekspozycji na WKK konieczne jest pobieranie próbek powietrza w środowisku pracy i oznaczenie zawartości krystalicznej krzemionki.

Pobieranie próbek powietrza

Zasady pobierania próbek powietrza i sposoby wykonywania pomiarów stężeń różnych frakcji wymiarowych pyłów są na ogół przedmiotem oddzielnych procedur badawczych, publikowanych w postaci metod lub norm. Najczęściej stosowane w świecie i uznane przez kraje Unii Europejskiej za odpowiednie do pomiarów i badań pyłów szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (76–78) są następujące metody:

- MDHS 14/3 (79) opracowana przez HSL w Wielkiej Brytanii,
- NIOSH 0600 (80) i NIOSH 0500 (81) wydane przez NIOSH w USA,
- OSHA PV2121 (82) pochodząca z OSHA w USA,
- MetroPol Fiche 002 (83) i MetroPol Fiche 085 (84) z INRS we Francji,
- BIA 6068 (77) i BIA 7284 (78) z Niemiec,
- MTA/MA-014/A88 (85) z INSHT w Hiszpanii.

Wszystkie wymienione metody polegają na pobieraniu próbek powietrza metodą dozymetrii indywidualnej w strefie oddychania pracownika i grawimetrycznym oznaczeniu stężeń pyłów. Różnice między metodami dotyczą głównie mierzonych frakcji pyłów i ich definicji, stosowanych pompek, selektorów wstępnych i filtrów, nominalnych wielkości pobieranych próbek powietrza oraz wartości cech oszacowanych w ramach walidacji (77,78). Największa część przedstawionych metod odnosi się do pomiarów pyłu respirabilnego, ale niejednokrotnie definiowanego. W normie europejskiej PN-EN 481:1998 (69) i międzynarodowej PN-ISO 7708:2001 (70) rozkład wielkości cząstek pyłu respirabilnego jest opisany skumulowanym rozkładem logarytmiczno-normalnym o wartości mediany równej 4,25 μm i geometrycznym odchyleniu standardowym — 1,5. Pobieranie próbek powietrza w celu wyizolowania tak rozumianego pyłu respirabilnego przedstawiono w metodzie MDHS 14/3 (79), MTA/MA-014/A88 (85) i MetroPol Fiche 085 (84). Pył respirabilny wyodrębniony z powietrza wg metod OSHA PV2121 (82) i NIOSH 0600 (80) charakteryzuje się nieco innym rozkładem wielkości cząstek — w przypadku metody OSHA (82) wartość mediany jest przesunięta w stronę mniejszych cząstek i wynosi 3,5 μm , a w przypadku NIOSH (80) — 4 μm .

Pobieranie próbek i pomiary pyłu całkowitego zostały opisane w metodach: MetroPol Fiche 002 (83), MTA/MA-014/A88 (85), NIOSH 0500 (81) i OSHA PV2121 (82). Inne metody — MDHS 14/3 (79), MetroPol Fiche 085 (84), BIA 7284 (78) — odnoszą się do pyłu wdychalnego, jednakże oba pojęcia uważa się za bardzo zbliżone.

W Polsce, metody pobierania próbek i oznaczania stężeń pyłów — całkowitego i respirabilnego — przedstawiono w dwóch normach: PN-91/Z-04030/06 (86) i PN-91/Z-04030/05 (87). Zawarte w nich zasady postępowania w zakresie dozymetrii indywidualnej generalnie nie odbiegają od opisanych w metodach europejskich i amerykańskich, choć parametry pracy selektorów wstępnych (cyklonów) zostały podane tylko dla jednego ich rodzaju. Użycie innych typów selektorów jest możliwe pod warunkiem dostosowania szybkości przepływu powietrza w taki sposób, aby izolowana frakcja pyłu była zgodna z określeniem frakcji respirabilnej, zamieszczonym w wykazie obowiązujących w Polsce dopuszczalnych stężeń pyłów. Podana tam definicja pyłu respirabilnego jest taka sama, jak przyjęta przez OSHA w USA, tzn. mediana rozkładu wielkości cząstek wynosi 3,5 μm , a geometryczne odchylenie standardowe — 1,5. Zasadnicza różnica między metodami stosowanymi w Polsce i na świecie wiąże się z dopuszczeniem pomiarów wykonywanych stacjonarnie. Główną wadą stacjonarnego pobierania próbek powietrza są problemy z zapewnieniem ich reprezentatywności w stosunku do rzeczywistego narażenia określonego pracownika.

Metody oznaczania krystalicznej krzemionki

Metody oznaczania stężeń krystalicznej krzemionki w środowisku pracy były dotychczas opracowywane przede wszystkim w USA, krajach europejskich i Kanadzie. W Unii Europejskiej, w 2003 r., została utworzona baza danych GESTIS Analytical Methods (76) zawierająca wykazy metod pochodzących z różnych krajów i uznanych przez ekspertów 10 europejskich instytutów za odpowiednie do badań czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. W Polsce Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 r. (75) dopuszcza do stosowania metody określone przez polskie normy oraz normy międzynarodowe lub równorzędne. Metody oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki są opisane w 3 polskich normach: PN-91/Z-04018/04 (88), PN-91/Z-04018/02 (89) i PN-91/Z-04018/03 (90). W praktyce ponad 90% krajowych laboratoriów badań środowiska pracy stosuje jedną metodę — spektrofotometrii w świetle widzialnym (metodę chemiczną), zgodnie z normą PN-91/Z-04018/04 (88).

W tabeli 2. przedstawiono metody oznaczania krystalicznej krzemionki zamieszczone w bazie GESTIS Analytical Methods (91,92) oraz znormalizowane metody polskie.

Obecnie stosowane metody oznaczania WKK w środowisku pracy są metodami instrumentalnymi opartymi

Tabela 2. Metody oznaczania krystalicznej krzemionki uznane w UE za odpowiednie do badań w środowisku pracy (91,92) (pozycje w tabeli 1–10) oraz znormalizowane metody polskie (pozycje 11–13)

Table 2. Methods used to determine crystalline silica concentrations regarded in the European Union as most suitable to study exposure in the work environment (91,92) (in the table 1–10) and standard Polish methods (11–13)

Lp.	Oznaczenie metody	Instytucja wydająca; kraj; rok publikacji	Rodzaj i sposób pobrania próbki; nominalna objętość próbki powietrza	Technika analityczna; przygotowanie próbki do analizy	Materiał odniesienia	LOD; LOQ; precyzja analizy (RSD) dla kwarcu
1	MDHS 101 (93)	HSL; Wielka Brytania; 2005	pył respirabilny zebrany na filtr PVC (FT-IR) lub srebrny (XRD), wg metody MDHS 14/3 (79) 0,6 m ³	FT-IR i XRD; próbka analizowana bezpośrednio na filtrze	kwarc SRM 1878 (NIST), Sikron F600 ¹	FT-IR: 3 µg; 0,02 mg/m ³ XRD: 10 µg; 0,05 mg/m ³ FT-IR, XRD: RSD = 0,087
2	MétroPol Fiche 049 (94)	INRS; Francja; 1999	pył respirabilny zebrany na filtr PVC, wg metody Fiche 002 (83) 0,6 m ³	XRD; próbka < 0,6 mg/cm ² analizowana bezpośrednio na filtrze, w innym przypadku demineralizowana i przenoszona na filtr poliwęglanowy	brak danych	LOQ: 0,05 mg/m ³
3	BIA 8522 (91, 92)	Niemcy; 1995	pył respirabilny zebrany na filtr MCE 1 m ³	FT-IR; próbka demineralizowana, preparat w formie pastylki z KCl	brak danych	LOQ: 0,035 mg/m ³
4	MTA/MA-036 (95)	INSHT; Hiszpania; 2000	pył respirabilny zebrany na filtr PVC 0,4 m ³	XRD; próbka demineralizowana i przenoszona na filtr PVC	kwarc SRM 1878 (NIST), kwarc BCR 66 ²	7 µg; 0,06 mg/m ³ RSD = 0,14 w zakresie 20–200 µg
5	MTA/MA-057 (96)	INSHT; Hiszpania; 2004	pył respirabilny zebrany na filtr PVC wg metody MTA/MA/-014/A88 (85) nie określono	FT-IR lub IR; próbka demineralizowana, preparat w formie pastylki z KBr	kwarc SRM 1878 (NIST), kwarc BCR 66 ² , kwarc SARM 49 ³	brak danych
6	NIOSH 7500 (97)	NIOSH; USA; 2003	pył respirabilny zebrany na filtr PVC 0,4 m ³	XRD; próbka demineralizowana lub rozpuszczana w tetrahydrofuranie i przenoszona na filtr srebrny	kwarc SRM 1878 (NIST), krystalalit SRM 1879 (NIST), trydymit ⁴	5 µg; 0,025 mg/m ³ RSD = 0,08 w zakresie 50–200 µg
7	NIOSH 7601 (98)	NIOSH; USA; 2003	pył respirabilny zebrany na filtr PVC lub MCE 0,4 m ³	spektrofotometria w świetle widzialnym; próbka trawiona HNO ₃ , związki krzemu przeszkadzające w analizie usuwane HClO ₄ , krystaliczna SiO ₂ rozpuszczana w HF i oznaczana w postaci błękitu krzemomolibdenowego	kwarc SRM 1878 (NIST), krystalalit SRM 1879 (NIST), trydymit ⁴	10 µg; 0,05 mg/m ³ RSD = 0,09
8	NIOSH 7602 (99)	NIOSH; USA; 2003	pył respirabilny zebrany na filtr PVC 0,4 m ³	FT-IR lub IR; próbka demineralizowana, preparat w formie pastylki z KBr	kwarc SRM 1878 (NIST), krystalalit SRM 1879 (NIST), trydymit ⁴	5 µg; 0,03 mg/m ³ RSD < 0,15 dla 30 µg
9	NIOSH 7603 (100)	NIOSH; USA; 2003	respirabilny pył węglowy zebrany na filtr PVC 0,5 m ³	FT-IR lub IR; próbka demineralizowana i przenoszona na filtr z kopolimeru PVC-akrylonitryl	kwarc SRM 1878 (NIST)	10 µg; 0,065 mg/m ³ RSD = 0,098 w zakresie 100–500 µg
10	OSHA ID-142 (101)	OSHA; USA; 1996	pył respirabilny zebrany na filtr PVC 0,8 m ³	XRD; próbka rozpuszczana w tetrahydrofuranie i przenoszona na filtr srebrny	kwarc SRM 1878 (NIST), Min-U-Sil 5 ⁵ , krystalalit SRM 1879 (NIST)	5 µg; 0,02 mg/m ³ RSD = 0,11 w zakresie 50–160 µg
11	PN-91/Z-04018/04 (88)	PKNMij, Polska 1991	pył całkowity lub respirabilny zebrany na filtr FiPro ⁶ lub PVC, wg PN-91/Z-04030/05 (86) lub PN-91/Z-04030/06 (87) 0,7 m ³ minimalna masa próbki — 4 mg	spektrofotometria w świetle widzialnym; próbka spopielenia, związki przeszkadzające w analizie usuwane HCl i HBF ₄ , krystaliczna SiO ₂ stapiana z mieszaniną NaHCO ₃ +NaCl, a po rozpuszczeniu i hydrolizie stopu oznaczana w postaci błękitu krzemomolibdenowego	brak danych	35 µg; 0,10 mg/m ³ RSD = 0,10 (dane IMP dla pyłu całkowitego)
12	PN-91/Z-04018/02 (89)	PKNMij, Polska 1991	pył całkowity zebrany na filtr MCE lub PVC, wg PN-91/Z-04030/05 (86); 0,7 m ³ minimalna masa próbki — 5 mg	IR; próbka demineralizowana, preparat w formie pastylki z KBr	opisany sposób przygotowania pyłu kwarcu wzorcowego	~20–25 µg; 0,07 mg/m ³ RSD — brak danych
13	PN-91/Z-04018/03 (90)	PKNMij, Polska 1991	pył respirabilny zebrany na filtr MCE lub PVC, wg PN-91/Z-04030/06 (87); 0,7 m ³ minimalna masa próbki — 5 mg	IR; próbka demineralizowana, preparat w formie pastylki z KBr	opisany sposób przygotowania pyłu kwarcu wzorcowego	~20–25 µg; 0,07 mg/m ³ RSD — brak danych

¹ Z HSL w Wielkiej Brytanii; ² z IRMM w Belgii; ³ z South Africa Bureau of Standards w RPA; ⁴ z U.S. Geological Survey, w USA; ⁵ z Pennsylvania Glass Sand Co. w USA;

⁶ filtr z mikrowłókien polipropylenowych.

na 3 technikach analitycznych: dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), spektrometrii w podczerwieni (FT-IR lub IR) i spektrofotometrii w świetle widzialnym (metody chemiczne). Dwie z nich — XRD i IR — pozwalają na oddzielne oznaczanie głównych odmian krystalicznych krzemionki, tj. kwarcu, krystobalitu i trydymitu, natomiast metodą spektrofotometrii w świetle widzialnym oznacza się sumaryczną zawartość wszystkich form krystalicznych krzemionki.

W większości metod pierwszym, a zarazem jednym z najtrudniejszych i najbardziej pracochłonnych etapów postępowania analitycznego, jest przygotowanie próbek do badań. Bezpośrednie oznaczanie krzemionki w próbkach pobranych w środowisku pracy umożliwiają tylko nieliczne metody. Metoda MDHS 101 (93), wymieniona na pierwszym miejscu w bazie GESTIS (91,92), oraz MétroPol Fiche 049 jako jedyne z przedstawionych w tabeli 2. są metodami, w których przed wykonaniem pomiarów dyfraktometrycznych lub spektrometrycznych w podczerwieni nie jest wymagana obróbka pyłu zebranego na filtrze. W pozostałych metodach próbki wraz z filtrami są mineralizowane lub rozpuszczane w tetrahydrofuranie, a uzyskane osady, w przypadku oznaczeń techniką XRD, przenoszone są na inne filtry, zaś w przypadku spektrometrii IR po wymieszaniu z bromkiem lub chlorkiem potasu stanowią materiał, z którego sporządza się preparaty pastylkowe.

Metody wymienione w bazie GESTIS dotyczą oznaczeń WKK w pyłach respirabilnych. Wyniki analiz wykonanych wg wskazań tych metod są wyrażane w sposób umożliwiający bezpośrednie porównanie z wartościami dopuszczalnymi ustanowionymi w większości państw UE, tzn. w miligramach krystalicznej krzemionki zawartej w 1 m³ powietrza. Wyniki analiz WKK przeprowadzonych zgodnie z polskimi normami służą tylko do wybrania odpowiednich wartości NDS-ów i dlatego podawane są w postaci procentowych zawartości krzemionki w pyłe, co — w przeciwieństwie do innych analitycznych metod — wymaga dodatkowo oznaczania masy próbki i jest jedną z przyczyn ustalenia minimalnych ich wielkości. Pobieranie próbek metodą dozymetrii indywidualnej o wymaganej masie w czasie 8-godzinnej zmiany roboczej jest, w przypadku pyłu całkowitego wątpliwe, a w przypadku respirabilnego wprost niemożliwe. W środowisku pracy, w którym stężenia pyłów występują na poziomie aktualnych wartości NDS (56), aby uzyskać wskazane w metodzie spektrofotometrii w świetle widzialnym (88) 4 mg pyłu respirabilnego, zawierającego powyżej 50% WKK, próbkę należałoby pobierać indywidualnie przez 12 zmian roboczych, a pyłu

zawierającego 2–50% WKK — przez 3 zmiany robocze. Analogicznie wyliczony czas pobierania pyłu całkowitego o zawartości ponad 50% krystalicznej krzemionki wynosi prawie 2 zmiany robocze. Pobranie próbki o odpowiedniej masie podczas jednej dniówki jest realne tylko w przypadku pyłu całkowitego zawierającego 2–50% WKK. Dlatego też często zdarzający się brak możliwości prawidłowego pobrania próbki indywidualnej podczas jednego dnia pracy stał się przyczyną pobierania próbek stacjonarnych, mniej reprezentatywnych dla rzeczywistych warunków narażenia zawodowego.

Pyły izolowane z powietrza na stanowiskach pracy, na których występuje narażenie na WKK, zwykle zawierają wiele innych substancji, w różnym stopniu zakłócających analizy. Do składników pyłów wpływających na wynik oznaczenia krystalicznej krzemionki należą przede wszystkim skaleni, łuszczyki (miki), kaolinit, minerały ilaste, grafit, duże ilości krzemionki bezpostaciowej oraz inne, niewymienione minerały krzemianowe i glinokrzemianowe (93,96,97,99,101–104). Występowanie w analizowanej próbce mieszaniny form krystalicznych krzemionki również utrudnia ilościowe oznaczenie każdej z odmian, gdyż podobieństwo właściwości fizycznych sprawia, że stanowią one czynniki wzajemnie przeszkadzające w wykonywaniu oznaczeń. Problemy związane z występowaniem w badanych próbkach czynników zakłócających, w zależności od techniki analitycznej, są rozwiązywane w różny sposób. W metodach opartych na spektrofotometrii w świetle widzialnym usuwanie takich składników pyłów stanowi część procedury analitycznej (88,98). W metodach XRD zakłócenia wynikające z nakładania się refleksów interferentów na najsilniejsze linie dyfrakcyjne krystalicznych odmian krzemionki można eliminować wybierając do analiz linie o mniejszej intensywności, niepokrywające się z liniami pozostałych składników próbki (93,97,101,103,105). Z kolei w metodach spektrometrii IR oddziaływanie czynników zakłócających ogranicza się, wykonując krzywe korygujące ich wpływ, komputerowe przekształcanie pierwotnych spektrogramów, np. przez skalowane odejmowanie widm interferentów, tworzenie widm wyższych rzędów (93,96,99,100,102,106,107). Niezależnie od metody oznaczania WKK przed przeprowadzeniem właściwych pomiarów analitycznych możliwe jest wstępne usuwanie lub rozkładanie niektórych składników próbek przez spopielenie bądź rozpuszczanie chemiczne (96,99,102).

Wszystkie metody oznaczania krystalicznych odmian krzemionki stosowane w higienie pracy są metodami porównawczymi, wymagającymi kalibracji względem

materiałów odniesienia. W metodach opracowanych przez HSL, NIOSH, OSHA i INSHT zaleca się stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia najwyższej jakości, pochodzących z NIST w USA — respirabilnego α -kwarcu SRM 1878a i respirabilnego krystalobalitu SRM 1879a. Inne proponowane materiały odniesienia to przede wszystkim Sikron F600 (kwarc A9950) z HSL w Wielkiej Brytanii i — rzadziej — BCR 66 z IRMM w Belgii oraz materiały wykorzystywane w poszczególnych krajach, np. Min-U-Sil 5 z USA. W metodach polskich nie wskazano odpowiednich materiałów odniesienia; w opisach oznaczeń prowadzonych metodą spektrometrii IR znajdują się mało precyzyjne sposoby przygotowania własnych wzorców. Dodatkowy problem stanowi brak certyfikowanego materiału odniesienia do analiz krystalicznej krzemionki w pyłach całkowitych.

Wyniki oznaczeń WKK wykonanych jedną metodą, ale odniesionych do kalibracji względem ww. kwarców wzorcowych, mogą się znacznie różnić. Z piśmiennictwa zebranego na ten temat wynika, że niektóre kwarcowe materiały odniesienia charakteryzują się zawartością formy krystalicznej krzemionki niższą od kilku do 30% w stosunku do kwarcu SRM 1878a z NIST, który przyjmuje się za podstawę porównań (108–111). Ponadto materiały odniesienia różnią się rozkładem wielkości cząstek, co także ma wpływ na wyniki kalibracji (109,110).

Inną przyczyną różnic w wynikach oznaczeń WKK może być sposób przygotowania próbek do analiz. W badaniach Kauffera i wsp. (112) wartości wyników otrzymanych w bezpośrednich oznaczeniach na filtrach były wyższe o kilkanaście procent w porównaniu z wynikami metod pośrednich. Obserwowaną niezgodność wyników autorzy tłumaczą eliminacją lub przemianą części składników — w tym interferentów — podczas mineralizacji próbki i wyższym prawdopodobieństwem strat substancji oznaczanej podczas wykonywania dodatkowych czynności analitycznych. Porównanie średnich wyników otrzymanych technikami XRD i IR świadczy o ich dość dużej zgodności; wyniki analiz wykonanych metodą XRD były wyższe o około 2% w stosunku do wyników otrzymanych metodą IR (112). Wcześniej przeprowadzone analizy wyników oznaczeń krystalicznej krzemionki wykonywanych w ramach porównań międzylaboratoryjnych — WASP prowadzonego przez HSE w Wielkiej Brytanii (113) i PAT organizowanego przez AIHA w USA (114), a także badania Pickarda i wsp. (115) — wykazały podobnie, że wartości średnie wyników uzyskanych techniką XRD i IR różnią się nie

więcej niż o kilka procent i można uznać je za porównywalne.

Bardziej znaczące różnice notowano, badając wpływ składników pyłów na wynik analiz WKK; wyniki oznaczeń metodą IR okazały się mniej stabilne niż wyniki oznaczeń metodą XRD (114). Ponadto na podstawie wyników badania biegłości WASP (113) stwierdzono, że analizy wykonane bezpośrednio na filtrach wykazują lepszą precyzję niż analizy prowadzone metodą pośrednią. Największe rozbieżności między średnimi wynikami obserwowano w badaniach biegłości PAT (114), porównując oznaczenia metodą chemiczną wg NIOSH 7601 (98) i metodami IR i XRD. Metodą chemiczną, zależnie od poziomu zawartości WKK w próbce, obserwowano istotne odchylenia, o około 20% — dodatkowo w przypadku małych zawartości (40–60 μg) krystalicznej krzemionki, ujemne w przypadku dużych, tj. powyżej 140 μg .

Porównanie wyników oznaczeń WKK prowadzonych metodami stosowanymi w Polsce z wynikami metod wykorzystywanych w innych krajach nie może być bezpośrednio przeprowadzone ze względu na różnice w analizowanych frakcjach pyłów. W Polsce oznaczenia WKK wykonuje się głównie w pyłach całkowitych, w innych krajach przede wszystkim w pyłach respirabilnych. Jedyne opublikowane porównania (116) dotyczą wyników oznaczeń w pyłach całkowitych prowadzonych metodą chemiczną wg PN-91/Z-04018/04 (88), metodą IR wg NIOSH 7602 (99) z modyfikacją w zakresie przygotowania próbek i nieznormalizowaną metodą XRD (metodą dodatków wzorca wewnętrznego). Dokonane porównania wykazały wysoki współczynnik korelacji ($r > 0,99$) między wynikami poszczególnych metod, ale różnice między wartościami wyników wynosiły od kilku do 30%, zależnie od poziomu zawartości WKK i występowania czynników zakłócających.

Metody oznaczania krystalicznej krzemionki uznane przez UE za odpowiednie do prowadzenia oznaczeń w środowisku pracy są metodami walidowanymi. W tabeli 2. zamieszczono wyznaczone dla kwarcu wartości podstawowych cech charakteryzujących metody: granic wykrywalności, granic oznaczalności (przeliczonych na zawartość krystalicznej krzemionki w jednostce objętości powietrza) i precyzji wyników analiz. Z porównania danych wynika, że metody IR wyróżniają się niższym poziomem granic wykrywalności i oznaczalności. Z piśmiennictwa wiadomo jednak, że metody te charakteryzują się jednocześnie mniejszą selektywnością w stosunku do metod XRD (4,105,115). Granice oznaczalności większości metod z bazy GESTIS umożliwiają

oznaczanie krystalicznej krzemionki w stężeniach zbliżonych do obecnie obowiązujących wartości dopuszczalnych, lecz tylko nieliczne metody (MDHS 101, NIOSH 7500 i OSHA ID-142) można stosować do analiz WKK na poziomie bezpiecznym w środowisku pracy. Inną ważną cechą metod analitycznych — precyzja oznaczeń WKK — jest we wszystkich metodach zbliżona i mieści się w granicach 8–15%. Analiza wyników uzyskanych w badaniach biegłości WASP, dotycząca wewnątrzlaboratoryjnej zmienności oznaczeń WKK, wykazała, że oznaczenia metodą chemiczną (wg NIOSH 7601 (98)) są wyraźnie mniej precyzyjne (113). Poza tym stwierdzono mniejszy o kilka procent rozrzut wyników oznaczeń prowadzonych metodami bezpośrednimi w porównaniu do rozrzutu wyników metod pośrednich.

OBJAŚNIENIA SKRÓTÓW

ACGIH	— (ang. American Conference of Governmental Industrial Hygienists) Amerykańska Konferencja Rządowych Higienistów Przemysłowych	RSD	— (ang. relative standard deviation) względne odchylenie standardowe
AIHA	— (ang. American Industrial Hygiene Association) Amerykańskie Towarzystwo Higieny Przemysłowej	SMR	— (ang. standard reference materials) certyfikowany materiał odniesienia
ATP	— (ang. adapting to technical progress) dostosowanie do postępu technicznego	STEL	— (ang. short term exposure limit) najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe
FT-IR	— (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy) fourierowska spektroskopia w podczerwi	TWA	— (ang. time weighted average) stężenie średnie wazone, które nie może być przekraczane w czasie 8-godzinnej zmiany roboczej i 40-godzinnego tygodnia pracy
HSE	— Health and Safety Executive, Wielka Brytania	XRD	— (ang. X-ray diffraction) dyfraktometria rentgenowska
HSL	— Health and Safety Laboratory, Wielka Brytania	WKK	— wolna krystaliczna krzemionka
IARC	— (ang. International Agency for Research on Cancer) Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem		
INRS	— Institut National de Recherche et de Sécurité, Francja		
INSHT	— Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Hiszpania		
IR	— (ang. Infrared) podczerwień		
IRMM	— (ang. Institute for Reference Materials and Measurement) Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów		
LOD	— (ang. limit of detection) granica wykrywalności		
LOQ	— (ang. limit of quantitation) granica oznaczalności		
MCE	— (ang. mixed cellulose esters) mieszane estry celulozy		
MDHS	— (ang. methods for the determination of hazardous substances) metody oznaczania substancji szkodliwych		
NIOSH	— (ang. National Institute for Occupational Safety and Health) Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Zdrowia, USA		
NIST	— National Institute of Standards and Technology, USA		
NTP	— (ang. National Toxicology Program) Narodowy Program Toksykologiczny, USA		
OSHA	— (ang. Occupational Safety and Health Administration) Ministerstwa Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia, USA		
PKNM i J	— Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości		
PCV	— (ang. polyvinyl chloride) polichlorek winylu		

PIŚMIENNICTWO

1. PN-91/Z-04018/01: Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki. Postanowienia ogólne i zakres normy. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991
2. Główny Urząd Statystyczny: Rocznik Statystyczny Przemysłu 2006. Zakład Wydawnictw Statystycznych, Warszawa 2006
3. Marek K.: Choroby zawodowe układu oddechowego. W: Marek K. [red.]. Choroby zawodowe. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2001, ss. 30–158
4. NIOSH Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica. U.S. National Institute for Occupational Safety and Health, Publication No. 2002-129, Cincinnati 2002
5. Calvert G.M., Rice F.L., Boiano J.M., Sheehy J.W., Sander-son W.T.: Occupational silica exposure and risk of various diseases: an analysis using death certificates from 27 states of the United States. *Occup. Environ. Med.* 2003;60:122–129
6. Yassin A., Yebesi F., Tingle R.: Occupational Exposure to Crystalline Silica Dust in the United States, 1988–2003. *Environ. Health Perspect.* 2005;113:255–260
7. Krzemionka. Europejska Agencja Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy [cytowany 20 kwietnia 2007]. Adres: http://pl.osha.europa.eu/good_practice/budownictwo/krzemionka.pdf
8. European Commission. Millions of workers' health to be protected by Europe's first multisector agreement [cytowany 11 czerwca 2007]. Adres: http://ec.europa.eu/employment_social/emplweb/news/news_en.cfm?id=152
9. Vincent R., Jeandel B.: COLCHIC-Occupational Exposure to Chemical Agents Database: Current Content and Development Perspectives. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2001;16(2):115–121
10. Stamm R.: MEGA Database: One Million Data Since 1972. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2001;16(2):159–163
11. PN-EN 689:2002: Powietrze na stanowiskach pracy. Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategia pomiarowa. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
12. Dyrektywa Komisji 91/322/EWG z dnia 29 maja 1991 r. w sprawie ustanowienia indykatywnych wartości granicznych w wykonaniu dyrektywy Rady 80/1107/EWG w sprawie ochrony pracowników przed ryzykiem związanym z narażeniem na działanie czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych w miejscu pracy
13. Dyrektywa Komisji 2000/39/WE z dnia 8 czerwca 2000 r. ustanawiająca pierwszą listę indykatywnych wartości granicznych

- narażenia na czynniki zewnętrzne podczas pracy w związku z wykonaniem dyrektywy Rady 98/24/EWG w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym z czynnikami chemicznymi w miejscu pracy
14. Dyrektywa Komisji 2006/15/WE z dnia 7 lutego 2006 r. ustanawiająca drugi wykaz indykatorywnych dopuszczalnych wartości narażenia zawodowego w celu wykonania dyrektywy Rady 98/24/WE oraz zmieniająca dyrektywy 91/322/EWG i 2000/39/WE
 15. Brandys R.C., Brandys G.M: Global Occupational Exposure Limits for over 5000 Specific Chemicals. Occupational and Environmental Health Consulting Services Inc., Illinois 2006
 16. 2006 TLVs and BEIs Based on Documentation on the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati 2006
 17. American Conference of Governmental Industrial Hygienists: Silica, Crystalline: α -Quartz and Cristobalite [CD-ROM]. Documentation of TLVs and BEIs, Cincinnati 2006
 18. 2006 Guide to Occupational Exposure Values. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati 2006
 19. Resolución N°295/2003 del Ministerio de Trabajo, Empleo y Seguridad Social B.O. 21/11/2003. Anexo III Correspondiente al artículo 61 de la reglamentación [cytowany 9 maja 2007]. Adres: <http://infoleg.mecon.gov.ar/infolegInternet/anexos/30000-34999/32030/dto351-1979-anexo3.htm>
 20. Australian Government. Australian Safety and Compensation Council. Hazardous Substances Information System [cytowany 9 maja 2007]. Adres: <http://hsis.ascc.gov.au/Default.aspx>
 21. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Volume 68: Silica, Some Silicates, Coal Dust and Para-Aramid Fibriils. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France 1997
 22. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich. Jahrgang 2003. 184 Verordnung des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit, mit der die Grenzwertverordnung 2001 geändert wird [cytowany 9 maja 2007]. Adres: <http://www.ris.bka.gv.at/taweb/cgi/taweb?x=d&o=r&v=bgblpdf&d=BGBLPDF&I=3851&p=2>
 23. Arrêté royal du mars 2002 relatif à la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail. Annexe I: Valeurs limites d'exposition professionnelle. [cytowany 9 maja 2007]. Adres: <http://www.emploi.belgique.be/WorkArea/showcontent.aspx?id=2946>
 24. Ministerstvo na Truda i Socialnata Politika. Ministerstvo na Zdraveopazvaneto. Naredba no 13 ot 30 dekemvri 2003 za zashtita na raboteshtite ot riskove, svyrazani s ekspoziciã na himični agenti pri rabota [cytowany 16 marca 2007]. Adres: <http://law.dir.bg/reference.php?f=n13tsp03>
 25. Ministerio de Salud Servicio de Salud Valparaiso — San Antonio Depto. Prog. Sobre el Ambiente. Reglamento sobre Condiciones Sanitarias y Ambientales Básicas en los Lugares de Trabajo [cytowany 16 marca 2007]. Adres: <http://www.ssvsa.cl/ds745.htm>
 26. IMA Europe — Industrial Minerals Association. Occupational Exposure Limits — Respirable fraction in EU 25 + Norway and Switzerland [cytowany 9 maja 2007]. Adres: <http://www.ima-eu.org/OELTABLEJULY06.pdf>
 27. Arbejdstilsynet. Wea-Guide. October 2002. Limit values for substances and materials [cytowany 16 marca 2007]. Adres: <http://www.at.dk/graphics/at/engelsk-pdf/at-vejledningergvlisteuk.pdf>
 28. Ohtlike ainete piirnordid töökeskkonnas. Sotsiaalministri 23. novembri 1998. a määrus nr 57 [cytowany 16 marca 2007]. Adres: http://trip.rk.ee/cgi-bin/thw?%7BBASE%7D=akt&%7BOOHTML%7D=rtd&ID=%27SOMm_RTL_1998_365_1552%27
 29. Ministry of Social Affairs and Health in Finland. HTP-arvot 2005. Liite 1 [cytowany 9 maja 2007]. Adres: http://www.ilo.org/pubcgi/links_ext.pl?http://www.stm.fi/Resource.phx/publishing/store/2005/04/hm1113392554181/passthru.pdf
 30. L'Institut National de Recherche et de sécurité. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France [cytowany 10 maja 2007]. Adres: [http://www.ilo.org/pubcgi/links_ext.pl?http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/5462CE3DF935FAFBC12571B20023D726/\\$FILE/ed984.pdf](http://www.ilo.org/pubcgi/links_ext.pl?http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/5462CE3DF935FAFBC12571B20023D726/$FILE/ed984.pdf)
 31. Ministerio de Trabajo Y Asuntos Sociales España. Límites de exposición profesional para agentes químicos en España [cytowany 10 maja 2007]. Adres: <http://www.mtas.es/insht/practice/vlas.htm>
 32. The Social and Economic Council of the Netherlands (SER). MAC- Waarden. Silicium(di)oxide [cytowany 16 marca 2007]. Adres: http://www.ser.nl/overdeser/default.asp?desc=mac_waarden_siliciumdioxide
 33. Fulekar M.H.: Occupational Exposure to Dust in Quartz Manufacturing Industry. Ann. Occup. Hyg. 1999;43:269–273
 34. The Japan Society for Occupational Health. Recommendation of Occupational Exposure Limits (2006–2007). J. Occup. Health 2006;48:290–306
 35. Règlement sur la santé et la sécurité du travail [cytowany 10 maja 2007]. Adres: http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=%2F%2FS_2_1%2FS2_1R19_01.htm
 36. Canadian Legal Information Institute. Chemical Hazards Regulation. Alta. Reg. 393/1988 [cytowany 10 maja 2007]. Adres: <http://www.canlii.org/ab/laws/regu/1988r.393/20040430/whole.html>
 37. The Occupational Health and Safety Regulation. Table of exposure limits for chemical and biological substances [cytowany 10 maja 2007]. Adres: http://www2.worksafebc.com/PDFs/regulation/exposure_limits.pdf
 38. Informācija par standartu LVS 89: 2004 Būtiskajām prasībām. Tabula 2. Ķīmisko vielu aroda sksposzīcijas robežvērtības darba vides gaisam [cytowany 10 maja 2007]. Adres: http://osha.lv/legislation/lv/LVS_89_2004Kimisko_vielu_AER.pdf
 39. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances: Silica, crystalline — quartz [cytowany 18 maja 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/vv6fd8d0.html>
 40. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances: Silica, crystalline — cristobalite [cytowany 18 maja 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/vv6fc548.html>

41. The Registry of Toxic Effects of Chemical Substances: Silica, crystalline — trydymite [cytowany 18 maja 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/rtecs/vv6fec58.html>
42. Arbeidstilsynet. Veiledning om administrative normer for forurensning i arbeidsatmosfære [cytowany 18 maja 2007]. Adres: <http://www.arbeidstilsynet.no/c26983/artikkel/vis.html?tid=28880>
43. Occupational Safety and Health Service Te Ratonga Oranga. Department of Labour Te Tari Mahi. Workplace Exposure Standards [cytowany 18 maja 2007]. Adres: <http://www.osh.dol.govt.nz/order/catalogue/pdf/wes2002.pdf>
44. Southern African Institute for Occupational Hygiene. Occupational Exposure Limits (OELs) for Airborne Pollutants [cytowany 18 maja 2007]. Adres: http://www.saioh.org/OELs/dolrl_q-s.htm
45. Nariadenie Vlády Slovenskej republiky zo 16 januára 2002 o ochrane zdravia pri práci s chemickými faktormi [cytowany 18 maja 2007]. Adres: http://www.bozpo.sk/bezpecnost/predpis/45_02.pdf
46. U.S. Department of Labor Occupational Safety and Health Administration. Regulations (Standards — 29 CFR), Table Z-3 Mineral Dusts [cytowany 21 maja 2007]. Adres: http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9994
47. California Department of Industrial Relations. Table AC-1. Permissible exposure limits for chemical contaminants [cytowany 22 maja 2007]. Adres: http://www.dir.ca.gov/title8/5155table_ac1.html
48. Department of Consumer and Industry Services. Director's Office. Occupational Health Standards [cytowany 22 maja 2007]. Adres: http://www.michigan.gov/documents/CIS_WSH_part301_35589_7.pdf
49. Minnesota Department of Labor and Industry. Occupational Safety and Health. Subpart Z — Toxic and Hazardous Substances 1910.1000-Air Contaminants [cytowany 22 maja 2007]. Adres: <http://www.doli.state.mn.us/pdf/pels.pdf>
50. Washington State Department of Labor and Industries. Permissible Exposure Limits for Air Contaminants [cytowany 22 maja 2007]. Adres: <http://www.lni.wa.gov/WISHA/Rules/respiratoryhazards/PDFs/Table3-ExposureLimits.pdf>
51. SUVAPro Le travail en sécurité. Valeurs limites d'exposition aux postes de travail 2007 [cytowany 22 maja 2007]. Adres: <http://www.itsp1.suva.ch/sap/its/mimes/waswo/99/pdf/01903-f.pdf>
52. Statute Book of the Swedish Work Environment Authority. Occupational Exposure Limit Values and Measures against Air Contaminants [cytowany 22 maja 2007]. Adres: <http://www.av.se/dokument/inenglish/legislations/eng0517.pdf>
53. EMLA Környezet Management és Jog Egyesület. 25/2000.EüM-SzCsM együttes rendelet a munkahelyek kémiai biztonságáról [cytowany 22 maja 2007]. Adres: http://www.emla.hu/prtr/kembizt25_2000.pdf
54. Health and Safety Executive. EH40/2005 Workplace exposure limits. Table 1: List of approved workplace exposure limits [cytowany 22 maja 2007]. Adres: <http://www.hse.gov.uk/coshh/table1.pdf>
55. Rozporządzenie Ministra Pracy, Płac i Spraw Socjalnych z dnia 2 sierpnia 1985 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 1985 r. nr 40, poz. 195
56. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 18 grudnia 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2002 r. nr 217, poz. 1833
57. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 21 sierpnia 1959 r. w sprawie ogólnych warunków higieniczno-sanitarnych w nowo budowanych lub przebudowanych zakładach przemysłowych. DzU z 1959 r. nr 53, poz. 316
58. Rozporządzenie Ministra Pracy, Płac i Spraw Socjalnych z dnia 17 marca 1976 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w zakładach pracy. DzU z 1976 r., nr 13, poz. 77
59. 2005 TLVs and BEIs Based on Documentation on the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati 2005
60. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Volume 42: Silica and Some Silicates. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France 1987
61. Pelucchi C., Pira E., Piolatto G., Coggiola P., Carta P., La Vecchia C.: Occupational silica exposure and lung cancer risk: a review of epidemiological studies 1996–2005. *Ann Oncol.* 2006;17:1039–1050
62. Dyrektywa Rady 67/548/EWG z dnia 27 czerwca 1967 r. w sprawie zbliżenia przepisów ustawodawczych, wykonawczych i administracyjnych odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych
63. Dyrektywa Komisji 2004/73/WE z dnia 29 kwietnia 2004 r. dostosowująca po raz dwudziesty dziewięty do postępu technicznego Dyrektywę Rady 67/548/EWG w sprawie zbliżenia przepisów ustawodawczych, wykonawczych i administracyjnych odnoszących się do klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych. (Tekst mający znaczenie dla EOG)
64. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 11 października 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. DzU z 1996 r. nr 121, poz. 571
65. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. w sprawie substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy. DzU z 2004 r. nr 280, poz. 2771
66. PN-ISO 4225:1999: Jakość powietrza. Zagadnienia ogólne. Terminologia. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1999
67. PN-ISO 4225/Ak:1999: Jakość powietrza. Zagadnienia ogólne. Terminologia (arkusz krajowy). Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1999
68. PN-EN 1540:2004: Powietrze na stanowiskach pracy. Terminologia. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2004
69. PN-EN 481:1998: Określenie składu ziarnowego dla cząstek zawieszonych w powietrzu. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1998

70. PN-ISO 7708:2001: Jakość powietrza. Definicje frakcji pyłu stosowane przy pobieraniu próbek do oceny zagrożenia zdrowia. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2001
71. PN-EN 1232:2002: Powietrze na stanowiskach pracy. Pompki do pobierania próbek czynników chemicznych metodą dozymetrii indywidualnej. Wymagania i metody badań. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
72. PN-EN 13205:2004: Powietrze na stanowiskach pracy. Ocena funkcjonowania przyrządów do pomiaru stężeń pyłu zawieszonego w powietrzu. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2004
73. PN-EN 482:2002: Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
74. PN-Z-04008-7:2002: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002
75. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU z 2005 r. nr 73, poz. 645
76. GESTIS Analytical methods for chemical agents at workplaces [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: http://www.hvbg.de/e/bia/gestis/analytical_methods/index.html
77. GESTIS Analytical methods for chemical agents at workplaces. List No 125. Respirable aerosol fraction and gravimetric analysis [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://bgia-online.hvbg.de/AMCAW/substance/methoden/125-L-Aerosols%20respirable.pdf>
78. GESTIS Analytical methods for chemical agents at workplaces. List No 124. Inhalable aerosol fraction and gravimetric analysis [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://bgia-online.hvbg.de/AMCAW/substance/methoden/124-L-Aerosols%20inhalable.pdf>
79. MDHS 14/3: General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable and inhalable dust; Health and Safety Laboratory, UK [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs14-3.pdf>
80. NIOSH 0600: Respirable particulates, not otherwise regulated [cytowany 21 czerwca 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/0600rev.pdf>
81. NIOSH 0500: Total particulates, not otherwise regulated [cytowany 21 czerwca 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/0500.pdf>
82. OSHA PV2121: Gravimetric determination [cytowany 21 czerwca 2007]. Adres: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2121/pv2121.html>
83. L'Institut National de Recherche et de sécurité. MetroPol Fiche 002: Concentration pondérale d'un aérosol sur filtre [cytowany 21 czerwca 2007]. Adres: <http://www.inrs.fr/>
84. L'Institut National de Recherche et de sécurité. MetroPol Fiche 085: Concentration pondérale d'un aérosol sur mousse tournante (CIP10) [cytowany 21 czerwca 2007]. Adres: <http://www.inrs.fr/>
85. MTA/MA-014/A88: Determinación de materia particulada (total y fracción respirable) en aire — Método gravimétrico; Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Hiszpania [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: http://www.mtas.es//insht/MTA/MA_014_A88.htm
86. PN-91/Z-04030/06: Oznaczanie pyłu całkowitego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991
87. PN-91/Z-04030/05: Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991
88. PN-91/Z-04018/04: Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów, na stanowisku pracy, metodą kolorymetryczną. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991
89. PN-91/Z-04018/02: Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym na stanowisku pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991
90. PN-91/Z-04018/03: Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe respirabilnym na stanowisku pracy metodą spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991
91. GESTIS Analytical methods for chemical agents at workplaces: Crystalline silica (Quartz, Tridymite, Cristobalite) [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://bgia-online.hvbg.de/AMCAW/substance/methoden/117-L-Crystalline%20silica.pdf>
92. GESTIS Analytical methods for chemical agents at workplaces: Quartz [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://bgia-online.hvbg.de/AMCAW/substance/methoden/052-L-Quartz.pdf>
93. MDHS 101: Crystalline silica in respirable airborne dusts — Direct on filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction Health and Safety Laboratory, UK [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs101.pdf>
94. L'Institut National de Recherche et de sécurité. MetroPol Fiche 049: Silice Cristalline par Diffraction des Rayons X [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.inrs.fr/>
95. MTA/MA-036/A00: Determination of quartz in air — filter membrane method / X-ray diffraction; Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Hiszpania [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: http://www.mtas.es//insht/en/MTA/MA_036_A00_en.htm
96. MTA/MA — 057/A04: Determinación de sílice libre cristalina en materia particulada (fracción respirable) en aire. Método del filtro de membrana / Espectrofotometría de infrarrojos; Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, Hiszpania [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: http://www.mtas.es//insht/MTA/MA_057_A04.htm
97. NIOSH 7500: Silica, Crystalline, by XRD (filter redeposition) [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7500.pdf>
98. NIOSH 7601: Silica, Crystalline, by VIS [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7601.pdf>
99. NIOSH 7602: Silica, Crystalline, by IR (KBr pellet) [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7602.pdf>

100. NIOSH 7603: Quartz in coal mine dust, by IR (redemption) [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/7603.pdf>
101. OSHA ID-142: Quartz and Cristobalite in Workplace Atmospheres [cytowany 14 czerwca 2007]. Adres: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id142/id142.html>
102. Foster R.D., Walker R.F.: Quantitative Determination of Crystalline Silica in Respirable-size Dust Samples by Infrared Spectrophotometry. *Analyst* 1984;109:1117–1127
103. Smith D.K.: Evaluation of detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods. *Powder Diffraction* 1997;12(4):200–227
104. Miles W.J.: Chemical methods of analysis for crystalline silica. A critical literature review. *Anal. Chim. Acta* 1994;286:3–7
105. Miles W.J.: Issues and Controversy: The Measurement of Crystalline Silica; Review Papers on Analytical Methods. *AIHA J.* 1999;60:396–402
106. Ojima J.: Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. *J. Occup. Health* 2003;45:94–103
107. Virji M.A., Bello D., Woskie S.R., Liu X.M., Kalil A.J.: Analysis of Quartz by FT-IR in Air Samples of Construction Dust. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2002;17(3):165–175
108. Jeyaratnam M., Nagar N.: Comparison of α -Quartz standard Sikron F600 (HSE A9950) with the NIST respirable α -Quartz standard SRM 1878 for bulk and on-filter analysis. *Ann. Occup. Hyg.* 1993;37(2):167–179
109. Kauffer E., Moulut J.C., Masson A., Grzebyk M.: Comparison by X-Ray Diffraction and Infrared Spectroscopy of Two Samples of α Quartz. *Ann. Occup. Hyg.* 2002;46:409–421
110. Verma D.K., Shaw D.S.: A Comparison of International Silica (α -Quartz) Calibration Standards by Fourier Transform-Infrared Spectrophotometry. *Ann. Occup. Hyg.* 2001;45:429–435
111. Chisholm J.: Comparison of Quartz Standards for X-ray Diffraction Analysis: HSE A9950 (Sikron F600) and NIST SRM 1878. *Ann. Occup. Hyg.* 2005;49(4):351–358
112. Kauffer E., Masson A., Moulut J.C., Lecaque T., Protois J.C.: Comparison of direct (X-Ray Diffraction and Infrared Spectrophotometry) and Indirect (Infrared Spectrophotometry) Methods for the Analysis of α -Quartz in Airborne Dusts. *Ann. Occup. Hyg.* 2005;49(8):661–671
113. Stacey P., Tylee B., Bard D., Atkinson R.: The Performance of Laboratories Analysing α -Quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP). *Ann. Occup. Hyg.* 2003;47(4):269–277
114. Eller P.M., Feng H.A., Song R.S., Key-Schwartz R.J., Esche C.A., Groff J.M.: Proficiency Analytical Testing (PAT) Silica Variability, 1990–1998. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1999;60:533–539
115. Pickard K.J., Walker R.F., West N.G.: A comparison of X-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods for the analysis of α -quartz in airborne dusts. *Ann. Occup. Hyg.* 1985;29:149–167
116. Maciejewska A, Szadkowska-Stańczyk I, Kondratowicz G.: Wolna krystaliczna krzemionka (WKK) — Porównanie metod jej oznaczania w pyłach całkowitych. *Med. Pr.* 2005;56(1):1–8