



INTERNATIONAL CARBON BLACK ASSOCIATION

# **Sadza techniczna - przewodnik użytkownika**

Informacje dotyczące bezpieczeństwa,  
zdrowia i środowiska

#### UWAGA

Niniejsza broszura nie stanowi karty charakterystyki produktu ani jej nie zastępuje. Przed rozpoczęciem postępowania z produktem należy zapoznać się z jego aktualną kartą charakterystyki. Powinna ona być dostępna u dostawcy sadzy technicznej.

The International Carbon Black Association (ICBA) to stowarzyszenie naukowe typu non-profit założone w 1977 roku. Celem organizacji ICBA jest finansowanie i przeprowadzanie badań naukowych oraz analiz dotyczących zdrowia, bezpieczeństwa oraz aspektów środowiskowych w odniesieniu do produkcji oraz wykorzystania sadzy technicznej.

Stowarzyszeniem kieruje Zarząd, który powoływany jest przez organizacje członkowskie. Zarząd ustala strategię oraz wskazuje ogólny kierunek działań dla Scientific Advisory Group (SAG [Naukowej Grupy Doradczej]) oraz regionalnych Product Safety and Regulatory Committes (PSRC [Komitetów ds. Bezpieczeństwa Produktu i Aspektów Prawnych]) poprzez integrację oraz nadzorowanie ich działań w celu ustanawiania celów i priorytetów.

Przed Zarządem odpowiadają cztery podmioty, które realizują ustanowioną strategię oraz priorytety. Są to: Scenfific Advisory Group (SAG) oraz Komitety ds. Bezpieczeństwa i Aspektów Prawnych dla Ameryki Północnej, Europy oraz Regionu Azji Pacyficznej.

Dalsze informacje dostępne są na stronie **[www.carbon-black.org](http://www.carbon-black.org)**.

Niniejszy przewodnik zawiera zestawienie zasadniczych informacji dotyczących zdrowia, bezpieczeństwa oraz środowiska, mających zastosowanie dla parametrów pracy, konserwacji, szkolenia, reagowania w sytuacji awaryjnej oraz praktyk postępowania w związku z wykorzystaniem sadzy technicznej. Zawarte w nim informacje mają charakter uzupełniający i kierowane są do osób przeszkolonych i wykwalifikowanych w zakresie postępowania z sadzą techniczną.

Niniejsza publikacja odwzorowuje stan wiedzy członków International Carbon Black Association na dzień jej wydania. Użytkownicy powinni śledzić na bieżąco informacje i odkrycia w zakresie własności substancji, technologii postępowania oraz wymogów prawnych pojawiających się po dacie publikacji niniejszej broszury. Wszelkie pytania należy kierować do dostawcy sadzy technicznej.

# SPIS TREŚCI

## INFORMACJE OGÓLNE

Czym jest sadza techniczna?	4
W jaki sposób się ją wytwarza?	4
Sadza techniczna, sadza oraz czarny węgiel	5
Struktura cząsteczki – morfologia	6

## BEZPIECZEŃSTWO

Zagrożenie występowaniem pyłów palnych/wybuchowych	9
Zagrożenie pożarowe	9
Bezpieczeństwo i higiena pracy	9
Przechowywanie i postępowanie z produktem	10
Dostęp do strefy zamkniętej	10
Pierwsza pomoc w poważnych przypadkach	10

## ZDROWIE

Badania na ludziach	11
Badania na zwierzętach pod kątem rakotwórczości	12
Klasyfikacje rakotwórczości	12
Mutagenność	13
Wpływ na funkcje rozrodcze	13
Połączenie substancji	13
Kontakt z oczami	13
Kontakt ze skórą	13
Reakcja uczuleniowa	13
Badania na zwierzętach	13

## HIGIENA PRACY

Informacje ogólne	14
Ocena narażenia na działanie substancji lotnych	14
Wartości graniczne narażenia w miejscu pracy	14
Ocena wielkości cząstek	14

Zabezpieczenia techniczne	15
Ochrona dróg oddechowych	15

## NADZÓR MEDYCZNY 16

## ASPEKTY ŚRODOWISKOWE

Emisja gazów cieplarnianych	17
Wykorzystanie wody	17
Utylizacja	17
Powietrze	17
Ścieki	17
Wycieki lub rozlania	18

## TRANSPORT

Kontenery transportowe	19
Klasyfikacje w transporcie	19
Samonagrzewanie	19

## NADZOROWANIE PRODUKTU

Sadza techniczna w materiałach przeznaczonych do kontaktu z żywnością	20
Rejestry krajowe oraz inne obowiązujące przepisy prawne	20

## ZAŁĄCZNIK A 22

Badania dotyczące zdrowia pracowników pracujących przy produkcji sadzy technicznej, gumy oraz tonerów

## ZAŁĄCZNIK B 28

Wybrane wartości graniczne narażenia w miejscu pracy dla sadzy technicznej

## PRZYPISY 30

# INFORMACJE OGÓLNE

## Czym jest sadza techniczna?

Sadza techniczna [Nr CAS: 1333-86-4] to czysty węgiel pierwiastkowy w formie cząstek koloidalnych, które wytwarzane są pod nadzorem w procesie częściowego spalania bądź rozkładu termicznego gazowych, lub płynnych węglowodorów. Ma ona postać czarnego drobnoziarnistego granulatu bądź proszku. Substancja stosowana jest do produkcji opon, gumy, tworzywo sztucznych, tuszów do drukarek oraz powłok lakierowniczych ze względu na parametry takie jak powierzchnia właściwa, wymiary cząstki, a także struktura, przewodność i barwa. **Tabela 1** przedstawia ogólne informacje na temat sadzy technicznej. Światowa produkcja sadzy technicznej w roku 2012 osiągnęła wielkość 24 miliardów funtów [11 milionów ton]. Około 90% sadzy technicznej wykorzystuje się w produkcji wyrobów gumowych. Poza tym stosuje się ją jako podstawowy składnik dla licznych zastosowań, m.in. tworzywo sztucznych, barwników oraz powłok lakierowniczych.

Bezpośrednim pierwowzorem współczesnej sadzy technicznej była „sadza lampowa”, którą wytwarzano w Chinach ponad 3500 lat temu. Wczesne formy sadzy lampowej nie były wolne od zanieczyszczeń, natomiast jej skład chemiczny różnił się znacznie od tego, jaki obecnie spotykany jest w przypadku sadzy technicznej. Od połowy XX wieku sadzę techniczną wytwarza się głównie w procesie spalania w piecach olejowych, dlatego też nazywana jest ona powszechnie sadzą piecową.

## W jaki sposób wytwarza się sadzę?

Niemalże cała światowa produkcja sadzy technicznej sprowadza się do dwóch rodzajów procesów produkcyjnych (produkcja sadzy piecowej i sadzy termicznej). Najpowszechniej stosowany jest proces produkcji sadzy piecowej.

Jako surowiec w procesie wytwarzania sadzy piecowej stosuje się ciężkie oleje aromatyczne. Piec produkcyjny wykorzystuje dysze rozpylające znajdujące się w zamkniętym reaktorze w celu przeprowadzenia pirolizy oleju w ściśle kontrolowanych warunkach

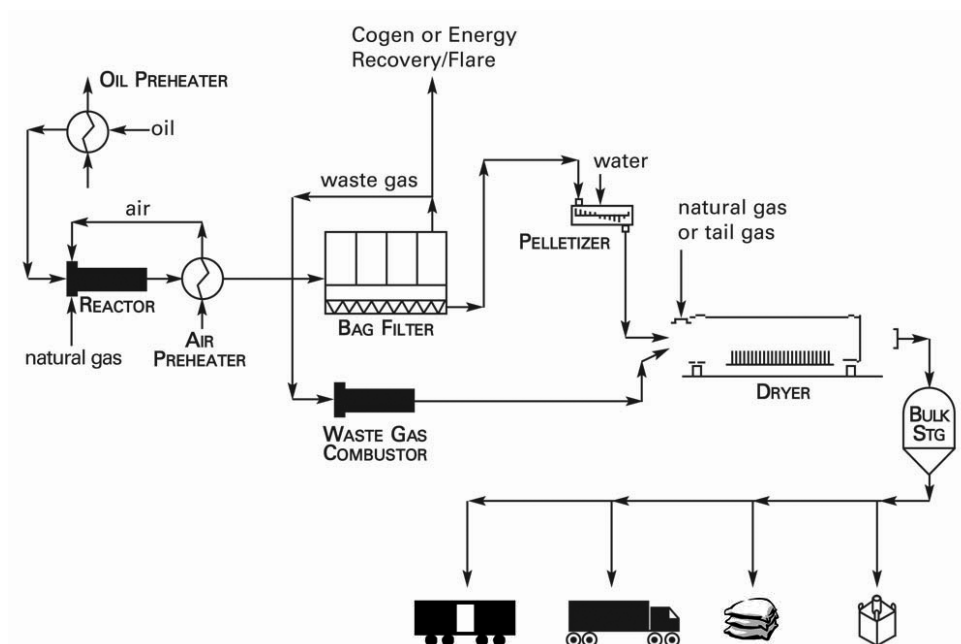
**Tabela 1**

Właściwości fizyczno-chemiczne - informacje ogólne

<b>Nazwa chemiczna:</b>	Sadza techniczna
<b>Inne nazwy:</b>	Sadza acetylenowa, sadza kanałowa, sadza piecowa, sadza gazowa, sadza lampowa, sadza termiczna
<b>Nazwa CAS:</b>	Sadza techniczna
<b>Nr rejestru CAS:</b>	1333-86-4
<b>Wzór chemiczny (cząsteczkowy):</b>	C
<b>Masa atomowa:</b>	12 (tak jak węgiel)
<b>Stan skupienia:</b>	Stały: proszek lub granulaty
<b>Rozpuszczalność:</b>	Woda - nierozpuszczalna; rozpuszczalniki - nierozpuszczalna
<b>Barwa:</b>	Czarny

(głównie temperatury i ciśnienia). Surowiec wprowadzany jest w strumień gorącego gazu, gdzie następuje jego odparowanie. Następnie ulega pirolizie, tworząc mikroskopijne cząstki węgla. W większości reaktorów sterowanie prędkością reakcji chemicznej odbywa się poprzez rozpylenie pary lub wody. Sadza techniczna przepływa z reaktora poprzez wymienniki ciepła, po czym następuje jej schłodzenie oraz zbieranie w filtrach workowych w ramach ciągłego procesu. Tak powstały materiał można następnie poddać procesowi usuwania zanieczyszczeń. Po przejściu przez filtry workowe następuje granulacja, suszenie oraz przesiewanie i przygotowanie substancji do transportu. Gaz poreakcyjny znajdujący się w reaktorze składa się z innych gazów, np. tlenu węgla i wodoru. W większości zakładów produkujących sadzę piecową gaz resztkowy wykorzystuje się częściowo do wytwarzania energii cieplnej, pary wodnej lub energii elektrycznej. (Patrz: **Rysunek 1a**. Typowy proces produkcji sadzy piecowej.)

W procesie wytwarzania sadzy termicznej jako surowiec wykorzystuje się gaz ziemny składający się głównie z metanu. Proces wykorzystuje parę pieców pracujących się naprzemiennie co około 5 minut, pomiędzy podgrzewaniem wstępnym a produkcją sadzy technicznej. Gaz ziemny wtryskiwany jest do gorącego pieca wyłożonego ogniotrwałym materiałem.



Rysunek 1a

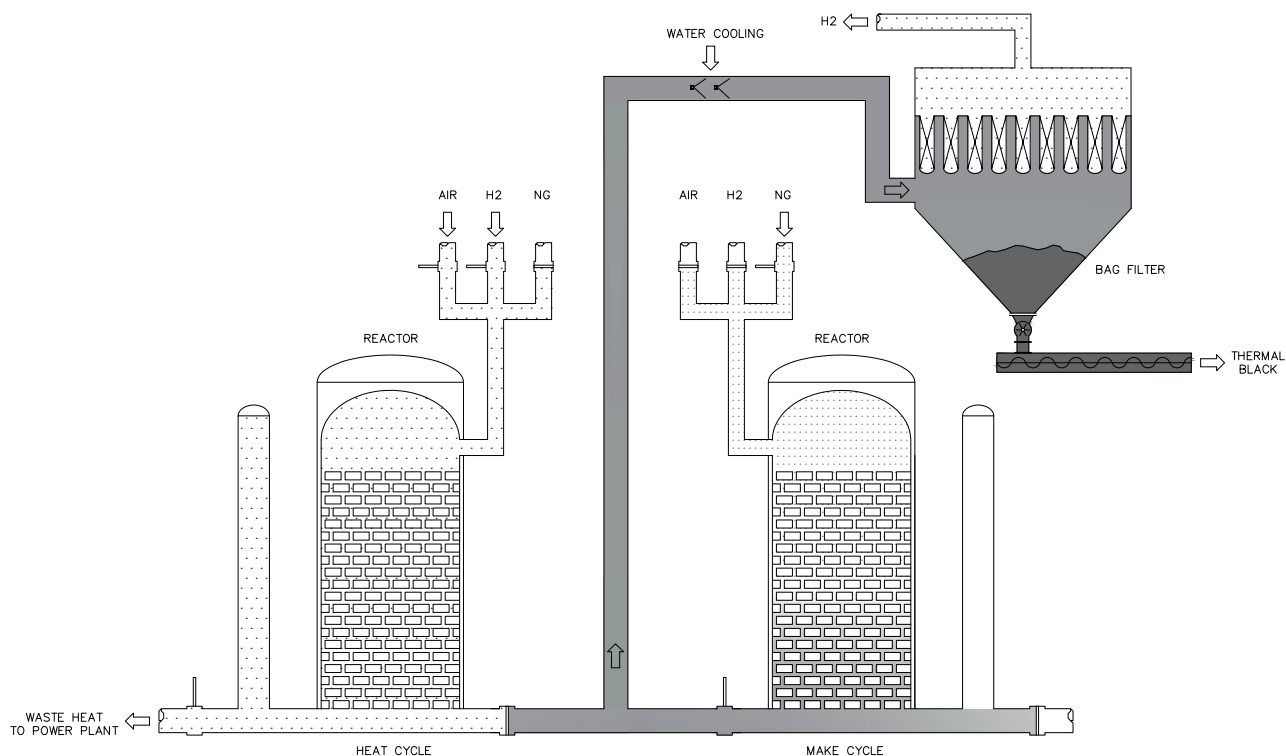
Typowy proces produkcji sadzy piecowej

Przy braku powietrza energia cieplna pochodząca z materiału ogniotrwałego powoduje rozkład gazu ziemnego na sadzę techniczną oraz wodór. Strumień aerozolu materiału jest wygaszany przez wtrysk wody, a następnie filtrowany w filtrze workowym. Tak powstałą sadzę techniczną można następnie poddać procesowi usuwania zanieczyszczeń, granulacji, przesiewu, a następnie zapakować do wysyłki. Wodór z gazu odlotowego spalany jest w powietrzu do wstępnego nagrzania drugiego pieca. Resztkowe ciepło może być wykorzystane do wytworzenia energii elektrycznej. (Patrz: Rysunek 1b. Typowy proces produkcji sadzy termicznej.)

## Sadza techniczna, sadza oraz czarny węgiel

Sadza techniczna nie jest tym samym, co sadza czy czarny węgiel. „Sadza” oraz „czarny węgiel” to dwa terminy stosowane powszechnie dla produktów spalania lub niecałkowitego spalania paliw zawierających węgiel (np. oleju odpadowego, oleju opałowego, benzyny, oleju napędowego, węgla kopalnego, smoły węglowej, oleju łupkowego, drewna, papieru, gumy,

tworzyw sztucznych czy żywic). Zawierają one pewne ilości węgla pierwiastkowego, a także znaczące ilości związków organicznych lub innych. Termin „sadza” odnosi się do cząstek zawierających dużą ilość węgla, które są produktem różnorodnych procesów spalania. Głównym źródłem sadzy w przestrzeni miejskiej są spaliny silnikowe. „Czarny węgiel” to termin określający lotne cząstki rakotwórcze, które stały się przedmiotem wielu badań dotyczących jego zawartości w pyłe zawieszonym w atmosferze i w pomieszczeniach. Sadza techniczna składa się niemalże wyłącznie z czystego węgla pierwiastkowego (>97%), natomiast sadza stanowi heterogeniczną substancję zawierającą mniej niż 60% węgla pierwiastkowego i duże ilości zanieczyszczeń pochodzenia nieorganicznego (popioły i metale) oraz odmiany węgla organicznego. Zasadniczo sadza techniczna zawiera mniej niż 1% ekstrahowalnych związków organicznych, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Jeśli chodzi o sadzę, w zależności od materiału źródłowego, może ona składać się w ponad 50% z odmian organicznych oraz zawierać wysokie stężenie metali i węglowodorów WWA. Dla przykładu cząstki sadzy wydostające się z



Rysunek 1b

Typowy proces produkcji sadzy termicznej

silników spalinowych zwykle zawierają w rdzeniu węgiel pierwiastkowy, który osłonięty jest materią organiczną zawierającą azot oraz węglowodory WWA.

W przypadku wytwarzanej sadzy technicznej, zanieczyszczenia organiczne takie jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne można oddzielić jedynie w ramach ścisłych procesów laboratoryjnych, przy zastosowaniu silnych rozpuszczalników organicznych w bardzo wysokich temperaturach. Woda oraz płyny ustrojowe nie są skutecznymi środkami, jeśli chodzi o usuwanie węglowodorów WWA z powierzchni sadzy technicznej. Dlatego też nie traktuje się węglowodorów wielopierścieniowych jako związków, które mogłyby wykazywać cechy biodostępności w przypadku ich adsorpcji na powierzchni sadzy technicznej.

Innymi produktami wytwarzanymi na bazie węgla, często mylonymi z sadzą techniczną, są węgiel aktywny oraz węgiel kostny. Każdy z nich wytwarzany jest w inny sposób niż ma to miejsce w przypadku sadzy technicznej. Ponadto produkty te charakteryzują

różne właściwości fizyczne i chemiczne.

### Struktura cząstki – morfologia

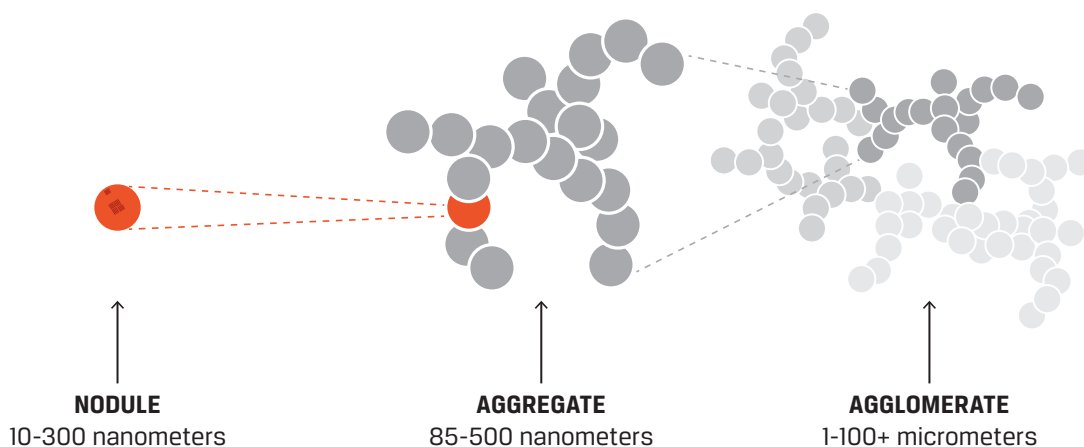
Dokument ASTM D3053-13a, *Standard Terminology Relating to Carbon Black* [Standardowa Terminologia dotycząca Sadzy Technicznej], podaje poniższą definicję, a także zawiera rozważania dotyczące sadzy technicznej oraz jej morfologii:

Sadza techniczna, rzecz. – materiał techniczny, głównie składa się z węgla pierwiastkowego, otrzymywany w wyniku częściowego spalania lub rozpadu termicznego węglowodorów, występujący jako agregaty o morfologii groniastej, które składają się ze sferoidalnych cząstek pierwotnych, które charakteryzują się dużą jednorodnością wymiarów w ramach danego agregatu<sup>[1]</sup> oraz turbostratycznym warstwowaniem.

Sadzę techniczną charakteryzuje hierarchia składników morfologicznych tj. cząstek pierwotnych, agregatów i aglomeratów. Mimo faktu,

<sup>[1]</sup> Wyjątek od ogólnej charakterystyki sadzy technicznej stanowi sadza termiczna, w przypadku której cząstki pierwotne mogą występować osobno, natomiast rozmiar cząstek pierwotnych w obrębie agregatu nie musi być jednorodny.



**Rysunek 2**

Etapy procesu zmiany struktury sadzy technicznej

Sferoidalna bryłka (cząstka pierwotna) stanowi podstawowy budulec sadzy technicznej. Ulega on wiązaniu w koloidalne agregaty, tworząc struktury groniaste (podobne do winogron). Potężne oddziaływanie elektrostatyczne utrzymuje integralność struktury agregatu oraz przyczynia się do tworzenia aglomeratów.

iz podstawowym budulcem sadzy technicznej są cząstki pierwotne, zazwyczaj nie występują one osobno, tylko łączą się przy pomocy wiązań kowalencyjnych w agregaty.<sup>[1]</sup> Cząstki pierwotne mają charakter koncepcyjny. Po utworzeniu się agregatu cząstki pierwotne przestają istnieć, gdyż nie wykazują fizycznych granic między sobą. W procesie produkcyjnym pojedyncze agregaty łączą się ze sobą w wyniku działania sił Van Der Waalsa, tworząc aglomeraty. Aglomeraty nie ulegają podziałowi na mniejsze składniki, chyba że działają na nie dodatkowe siły (np. siły ścinające). Wymiary cząstek pierwotnych oraz agregatów różnią się w zależności od gatunku sadzy technicznej. Na obrazie z elektronowego mikroskopu transmisyjnego widać, że mimo znaczących różnic wymiarów cząstek pierwotnych i agregatów w ramach danego gatunku sadzy technicznej, generalnie wymiar cząstki pierwotnej jest jednorodny w obrębie pojedynczego agregatu.<sup>[1]</sup>

Zgodnie z definicją zawartą w dokumencie ASTM D3053-13a oraz terminologią International Organization for Standardization's (ISO) Technical Specification 80004-1 z 2015 roku sadzę techniczną uznaje się jako substancję o nanostrukturze (tj. o strukturze wewnętrznej lub powierzchniowej w skali nano).

**Rysunek 2** przedstawia etapy rozwoju i strukturę substancji. Rozmiar cząstki pierwotnej wyrażony jest w skali nano. Zazwyczaj jednak cząstki pierwotne nie występują samodzielnie w przypadku sadzy technicznej w formie proszku. Ponieważ cząstki pierwotne łączą się ze sobą, nie określa się parametru rozkładu wielkości cząstek pierwotnych dla sadzy technicznej. Jak już wspomniano wcześniej, sferoidalne cząstki pierwotne ulegają silnym wiązaniom w osobne struktury zwane agregatami (**Rysunek 3**). Agregaty to trwałe struktury mogące wytrzymać wpływ sił ścinających. Stanowią one najmniejsze jednostki wykazujące właściwości

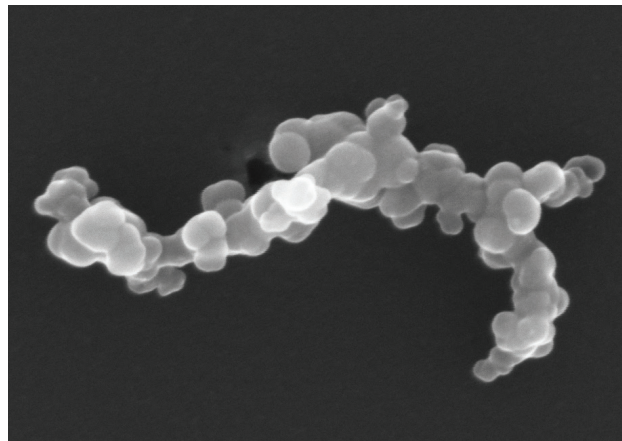
rozpraszania. Dokładny pomiar aglomeratów jest trudny do przeprowadzenia, gdyż rozpadają się one po przyłożeniu sił ścinających.

Zazwyczaj sadza techniczna dostępna jest na rynku w formie granulatu (aglomeraty sprężone) w celu ułatwienia transportu oraz zmniejszenia możliwości powstawania pyłu (**Rysunek 4**). Wielkość granulek wynosi zazwyczaj mniej niż 1 milimetr.

---

**Rysunek 3**

Widok z mikroskopu elektronowego typowego agregatu sadzy technicznej składającego się ze związanych cząstek pierwotnych (280 000x)



---

**Rysunek 4**

Sadza techniczna w postaci granulek (sprężone aglomeraty), czyli w formie spotykanej na rynku



# BEZPIECZEŃSTWO

## Zagrożenie zapłonem<sup>[2]</sup>/wybuchem pyłu

Według różnorodnych międzynarodowych norm testowania (np. ASTM 1226, EN 14034, VDI 2263), sadza techniczna stanowi pył przejawiający cechy wybuchowości w warunkach testów laboratoryjnych (Klasa ryzyka ST-1, słaby wybuch). Wszystkie pyły wybuchowe są łatwopalne, jednakże nie wszystkie pyły łatwopalne spowodują wybuch. Sadza techniczna jest produktem zarówno łatwopalnym, jak i wybuchowym.

Wartość **minimalnego stężenia wybuchowości** (z ang. MEC) dla pyłów z sadzy technicznej i unoszących się w powietrzu wynosi powyżej 50g/m<sup>3</sup>. Stężenie to jest dużo wyższe, niż dopuszczalne wartości narażenia.

Podstawową różnicę pomiędzy sadzą techniczną a innymi pyłami wybuchowymi stanowi wysoki poziom energii zapłonu sadzy technicznej, jaki jest konieczny do wywołania wybuchu pyłu. W przypadku większości rodzajów sadzy technicznej pyły unoszące się w powietrzu przy odpowiedniej objętości (>50g/m<sup>3</sup>) charakteryzują się **minimalną energią zapłonu** (z ang. MIE) powyżej 1kJ, jak wynika z międzynarodowych norm testowania (np. ASTM 2019, EN 13821, VDI 2263).

Wartości MEC oraz MIE zależą od rozmiaru cząstki oraz zawartości wilgoci. Parametry te mogą się różnić, jeśli sadza techniczna zostanie zmieszana z innymi substancjami, w szczególności z substancją łatwopalną. W związku z tym zaleca się przeprowadzenie badania danej mieszaniny w celu określenia parametrów wybuchowości.

Tłąca się sadza techniczna może spowodować uwolnienie tlenku węgla (CO), tworząc w obecności tlenu wybuchowe mieszaniny. W zależności od składu mieszaniny hybrydowej (CO/sadza techniczna), wartości parametrów wybuchowości (np. dolna granica łatwopalności, MEC oraz MIE) mogą ulec zmianie.

Pył pochodzący z sadzy technicznej może przyczynić się do wtórnego wybuchu pyłów (fale pochodzące z nie-wielkiej eksplozji pierwotnej tworzą chmurę pyłu sadzy technicznej, która następnie ulega zapłonowi

poprzez wybuch pierwotny).

W celu zminimalizowania ryzyka emisji sadzy technicznej i nagromadzenia się jej na płaszczyznach poziomych i pionowych, konieczne jest przestrzeganie zasad BHP i innych stosownych procedur oraz zapewnienie efektywnych systemów usuwania pyłu. Należy zminimalizować niekontrolowane emisje substancji oraz przeprowadzać okresowo czynności mające na celu utrzymanie porządku (patrz: NFPA 654, Tabela A.6.7).

## Zagrożenie pożarowe

Sadza techniczna w formie proszku lub granulek stanowi substancję łatwopalną. Proces powolnego spalania (tlenia się) sadzy technicznej może nie wywoływać płomieni lub dymu. W razie wystąpienia pożaru należy pamiętać, iż próba gaszenia ognia bezpośrednim strumieniem rozpylonej wody lub pary może doprowadzić do jego rozprzestrzenienia się wskutek tlenia się proszkowej sadzy technicznej unoszącej się na powierzchni wody. Zaleca się stosowanie rozpylonej mgiełki w przypadku wykorzystania wody jako środka gaśniczego. Dopuszcza się również stosowanie piany gaśniczej. Gazowe formy azotu lub CO<sub>2</sub> mogą posłużyć do gaszenia tłącej się substancji w silosach lub przestrzeniach zamkniętych. Jeśli stwierdzono, iż miał miejsce zapłon sadzy technicznej (lub zachodzi takie podejrzenie), należy obserwować sadzę przez co najmniej 48 godzin w celu upewnienia się, czy nastąpiło jej całkowite wygaszenie. Do gazów łatwopalnych, które wydzielają się podczas powolnego spalania substancji, można zaliczyć tlenek węgla (CO), dwutlenek węgla (CO<sub>2</sub>) oraz tlenki siarki.

## Zasady utrzymania porządku i BHP

Niezwykle istotnym elementem kontroli narażenia na sadzę techniczną jest konieczność zebrania rozsypanej substancji oraz stosowanie ogólnych zasad porządku. Pyły sadzy technicznej bardzo łatwo rozprzestrzeniają się w powietrzu. Sadza techniczna może pozostawić plamy. Zaleca się stosowanie procedur utrzymania porządku w celu uniknięcia powstawania pyłu lub niekontrolowanej emisji substancji. Zalecanym

<sup>[2]</sup> Pył łatwopalny definiuje się jako drobne cząstki o stałym stanie skupienia, niosące ze sobą ryzyko zapłonu lub wybuchu pyłu, gdy ich rozproszenie i zapłon nastąpi w powietrzu. (NFPA, 654, 2013)

sposobem usuwania pyłu z powierzchni oraz zbierania rozsypanej substancji jest stosowanie systemu odkurzenia wyposażonego w odpowiednie filtry. Należy unikać prób zbierania substancji poprzez zamiatanie lub stosowanie sprężonego powietrza. Substancja w formie luźnej powinna być zawsze przykryta lub umieszczona w pojemniku. Należy zadbać, aby nie zaistniały warunki sprzyjające występowaniu niepotrzebnego narażenia.

Pył sadzy technicznej może przedostawać się do skrzynek rozdzielczych i innych urządzeń elektrycznych, stwarzając zagrożenie awarii. Urządzenia elektryczne narażone na kontakt z pyłem należy ściśle zabezpieczać, a w razie potrzeby przedmuchiwać strumieniem czystego powietrza oraz poddawać okresowym przeglądom i czyszczeniu.

Niektóre gatunki sadzy technicznej mogą mieć zmniejszone przewodnictwo elektryczne, co może sprzyjać wytworzeniu się energii statycznej w trakcie postępowania z substancją. W niektórych okolicznościach może zająć konieczność uziemienia oprzyrządowania lub urządzeń podawczych. W razie pytań dotyczących właściwości sadzy technicznej danego gatunku należy skontaktować się z dostawcą.

Procedury bezpieczeństwa pracy obejmują eliminację potencjalnych źródeł zapłonu z dala od pyłów sadzy technicznej, utrzymanie porządku w celu uniknięcia akumulacji pyłu na wszelkich powierzchniach i zapewnienie odpowiedniej wentylacji wyciągowej w celu utrzymania stężenia lotnego pyłu poniżej wartości granicznej. Substancji nie należy zamiatać ani traktować sprężonym powietrzem. Należy unikać stosowania sadzy technicznej z substancjami niezgodnymi (np. chloranami czy azotanami). Pracowników należy przeszkolić pod kątem zagrożeń.

## Przechowywanie i postępowanie z substancją

Sadzę techniczną należy przechowywać w czystym i suchym miejscu, z dala od źródeł wysokich temperatur lub otwartego ognia oraz silnych utleniaczy (np. chloranów, bromianów, sprężonego lub ciekłego tlenu i azotanów). Ponieważ sadza techniczna absorbuje wilgoć oraz opary chemiczne, należy przechowywać ją w zamkniętych pojemnikach. Aby uzyskać dodatkowe informacje, zapoznaj się z kartą charakterystyki dostarczoną przez producenta lub dostawcę.

## Wejście do przestrzeni zamkniętej

Wejście do wnętrza pojemników, silosów, cystern lub

innych przestrzeni zamkniętych stosowanych do transportu lub magazynowania sadzy technicznej powinien mieć miejsce wyłącznie na podstawie odpowiednich procedur. Niektóre gatunki sadzy technicznej mogą posiadać śladowe stężenie tlenu węgla zaabsorbowanego na powierzchni jej cząstek. Tłąca się sadza techniczna może uwolnić szkodliwe stężenia tlenu węgla w strefie zamkniętej lub pomieszczeniach z ograniczoną wentylacją.

## Pierwsza pomoc w poważnych przypadkach

Nie istnieją dowody, jakoby dłuższy kontakt z sadzą techniczną mógł skutkować zagrożeniem życia lub chorobą. Połknięcie substancji jest bardzo mało prawdopodobne. Substancja nie wywołuje podrażnienia dróg oddechowych ani skóry. Jeśli pył dostanie się do dróg oddechowych, może wywołać zapalenie oskrzeli u osób cierpiących wcześniej na schorzenia płuc.

**Układ oddechowy:** Krótkotrwały kontakt z substancją o wysokim stężeniu może powodować przejściowy dyskomfort w górnych drogach oddechowych, wywołując kaszel i świsty. Wystarczającym środkiem zaradczym jest zwykle oddalenie się z miejsca narażenia. Wówczas objawy powinny ustąpić.

**Skóra:** Sadza techniczna w formie pyłu lub proszku może powodować suchość skóry w przypadku powtarzającej się lub długotrwałej styczności. Skóra poddawana częstemu myciu z powodu zanieczyszczenia sadzą techniczną również może charakteryzować się suchością. Sadzę techniczną można zmyć ze skóry, stosując łagodne mydło z wodą. W celu usunięcia zanieczyszczeń może zająć konieczność powtórnego przemycia skóry. Jako skuteczny środek na zmniejszenie skutków kontaktu substancji ze skórą może posłużyć krem ochronny.

**Połknięcie substancji:** Nie przewiduje się wystąpienia ostrej reakcji w przypadku połknięcia sadzy technicznej. Nie należy wywoływać wymiotów.

**Oczy:** Sadza techniczna nie powoduje podrażnienia oczu. W przypadku podrażnienia oczu w sposób mechaniczny powinno się podjąć działania stosowne do objawów. Należy przemyć dokładnie oczy wodą w celu usunięcia pyłu. W razie utrzymywania się podrażnienia lub postępowania objawów należy zasięgnąć porady lekarskiej.

# ZDROWIE

## Badania na ludziach

Sadza techniczna stanowiła przedmiot szeroko zakrojonych badań naukowych dotyczących wpływu na zdrowie ludzkie na przestrzeni poprzednich dekad. W badaniach wzięto również pod uwagę cztery raporty opublikowane przez Międzynarodową Organizację ds. Badań nad Rakim (IARC) w latach 1984, 1987, 1995 i 2006. Mimo, że sadza techniczna została zaklasyfikowana przez IARC do *Grupy 2B*, jeśli chodzi o rakotwórczość (*możliwa rakotwórczość w przypadku organizmów ludzkich*) w oparciu o „wystarczające dowody uzyskane na podstawie eksperymentów na zwierzętach,” nie istnieją „wystarczające dowody w odniesieniu do organizmów ludzkich”. Dowody naukowe wskazują, iż szczury to szczególnie wrażliwy gatunek, jeśli chodzi o reakcję płuc na znaczne dawki cząstek o słabej rozpuszczalności (średnica < 1,0 mikrometra). Objawów występujących u szczurów, w tym zapaleń oraz zwłóknień, które doprowadziły do powstania nowotworów, nie obserwowano w przypadku innych gryzoni, np. myszy czy chomików. Badania umieralności osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej nie wykazują związku pomiędzy kontaktem z tą substancją a zwiększoną zapadalnością na raka płuc.

Jednakże badania wykazały, iż regularny kontakt z sadzą techniczną oraz innymi trudno rozpuszczalnymi cząstkami, może przyczynić się do zmniejszenia wydolności płuc w dłuższej perspektywie czasowej. Wniosek oparto o pomiar natężonej objętości wydechowej pierwszosekundowej (FEV<sub>1</sub>). Należy przestrzegać zasad BHP, aby narażenie utrzymywało się poniżej wartości dopuszczalnych. (Patrz: rozdział **Higiena pracy** oraz **Załącznik B**.)

## Badania umieralności

Badanie przeprowadzone wśród osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej w Wielkiej Brytanii (Sorahan *et al.*, 2001) wykazało zwiększone ryzyko zachorowania na raka płuc w przypadku dwóch z pięciu zakładów. Wzrost ten jednak nie miał związku z ilością substancji. Nie stwierdzono, jakoby zwiększone ryzyko zachorowania na raka płuc było wynikiem narażenia na kontakt z sadzą techniczną. Badanie przeprowadzone wśród pracowników zakładu w Niemczech (Morfeld *et al.*, 2006; Buechte *et al.*, 2006) również wykazało wzrost ryzyka zachorowalności na raka płuc. Podobnie

jak w przypadku badania w Wielkiej Brytanii (Sorahan *et al.*, 2001), nie wykazano żadnego związku z narażeniem na sadzę techniczną. Badania w 18 zakładach produkcyjnych w USA wykazały zmniejszenie ryzyka zachorowalności na raka płuc wśród osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej (Dell *et al.*, 2006). W oparciu o wyniki tych badań grupa badawcza February 2006 Working Group organizacji IARC stwierdziła, że dowody na rakotwórczość w odniesieniu do organizmów ludzkich nie są wystarczające (IARC, 2010).

Po wydaniu opinii dotyczącej sadzy technicznej przez IARC, Sorahan i Harrington (2007) przeanalizowali wyniki brytyjskich badań, stosując alternatywną hipotezę oraz wykazali istnienie związku oddziaływania sadzy technicznej na rakotwórczość w przypadku dwóch z pięciu zakładów produkcyjnych. Taka sama hipoteza została postawiona przez Morfelda i McCunneya (2009) w przypadku osób badanych w Niemczech oraz Della *et al.* (2015) w przypadku osób badanych w USA. Niemniej jednak nie stwierdzili oni związku między narażeniem na sadzę techniczną a ryzykiem zachorowalności na raka płuc. Tym samym alternatywna hipoteza postawiona przez Sorahana i Harringtona nie została poparta.

Ponadto Dell *et al.* (2015) przeprowadził aktualizację badania z USA, dodając ocenę indywidualnych informacji o danej osobie do roku 2011, oraz ocenę reakcji w zależności od dawki przy kumulacji narażenia. Nie stwierdzono podwyższonej zachorowalności na raka płuc ani na niezłośliwe choroby układu oddechowego.

Szczegółowe analizy, o których mowa powyżej, nie wykazały związku przyczynowo-skutkowego między narażeniem na kontakt z sadzą techniczną a zachorowalnością na raka u ludzi.

## Badania zachorowalności na choroby

Wyniki badań epidemiologicznych wśród osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej sugerują, że wzmożony kontakt z substancją może skutkować drobnymi, nieklinicznymi nieprawidłowościami w funkcji płuc. Badanie zachorowalności na choroby układu oddechowego w USA wykazało spadek wartości FEV<sub>1</sub> z 1 mg/m<sup>3</sup> o 27 ml dla średniej ważonej w przeliczeniu na 8-godzinny okres odniesienia (frakcja wdychalna) przy narażeniu w okresie 40-letnim (Harber, 2003). Wcześniejsze badania przeprowadzone w Europie



sugerowały, iż narażenie na kontakt z 1 mg/m<sup>3</sup> (frakcja wdychana) sadzy na przestrzeni 40 lat pracy skutkować będzie spadkiem wartości FEV<sub>1</sub> o 48 ml (Gardiner, 2001). Jednakże szacowane spadki wartości FEV<sub>1</sub> w przypadku obu badań plasowały się na granicy błędu statystycznego. Normalny spadek wartości w związku z wiekiem osoby przez podobny okres czasu wynosi około 1200 ml.

W przypadku amerykańskiego badania 9% z grupy osób niepalących, które narażone były na kontakt z substancją w wysokim stopniu (w odróżnieniu od 5% osób z grupy nie mających takiej styczności) zgłaszała objawy przewlekłego zapalenia oskrzeli. W przypadku europejskiego badania ograniczenia metodologiczne w dystrybucji kwestionariusza powodują ograniczenie wniosków dotyczących zgłaszanych objawów. Niemniej jednak badanie to wskazuje na związek pomiędzy sadzą techniczną a niewielkimi zaciemnieniami widocznymi na RTG klatki piersiowej, aczkolwiek ich wpływ na funkcje płuc był nieznaczny.

**Załącznik A** zawiera szczegółowe informacje dotyczące badań na organizmach ludzkich.

## Badania na zwierzętach pod kątem rakotwórczości

Badania dotyczące wpływu długoterminowego kontaktu z sadzą techniczną o wysokim stężeniu na układ oddechowy szczurów w okresie do 2 lat wykazały u niektórych osobników przewlekłe zapalenia, zwłóknienia oraz nowotwory płuc. Nie stwierdzono jednak nowotworów u innych gatunków zwierząt w badaniach przeprowadzonych w podobnych warunkach. Takie same rezultaty obserwuje się w przypadku oddziaływania innych słaoropuszczalnych cząstek pyłu na organizm szczura. Wielu badaczy, którzy przeprowadzali badania na szczurach sądzi, że ich rezultaty wynikają z dużej akumulacji drobnych cząstek pyłu w płucach wskutek narażenia na wysokie stężenia. Niesie to ze sobą negatywne skutki dla mechanizmu naturalnego oczyszczania płuc szczura, wywołując zjawisko „przeciążenia płuc”. Skutki te nie są wynikiem toksyczności cząstki pyłu. Wielu toksykologów badających układ oddechowy uważa, że nowotwory notowane w w/w badaniach są charakterystyczne dla badanego gatunku, jednakże nie mają przełożenia w odniesieniu do organizmów ludzkich (ECETOC, 2013).

## Klasyfikacja rakotwórczości

Opinia organizacji IARC (Monogramy 65 i 93; odpowiednio publikacje z 1996 i 2010 r.) brzmi następująco:

„Istnieją *wystarczające dowody* działania rakotwórczego sadzy technicznej na zwierzęta doświadczone”.

Niniejsza klasyfikacja powstała w oparciu o wytyczne IARC. Jeśli dla co najmniej jednego gatunku stwierdzono rakotwórczość na podstawie dwóch lub większej liczby badań, istnieje wymóg stworzenia takiej klasyfikacji. Jednakże IARC wykazała, że nie istnieją *wystarczające dowody* na rakotwórczość sadzy technicznej w przypadku ludzi. IARC oznajmiła, iż sadza techniczna *prawdopodobnie działa rakotwórczo* na organizmy ludzkie (*Grupa 2B*).

Stanowisko innych instytucji dotyczące klasyfikacji sadzy technicznej jako substancji rakotwórczej zamieszczono poniżej:

- ◆ Amerykańskie Zrzeszenie Państwowych Higienistów Pracy (ACGIH, 2010) sklasyfikowało sadzę techniczną jako *A3 - potwierdzono rakotwórczość u zwierząt, nie potwierdzono w przypadku organizmów ludzkich*
- ◆ Amerykański Krajowy Program Toksykologii (NTP) nie wskazał sadzy technicznej jako substancji rakotwórczej
- ◆ Amerykańska Administracja Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (OSHA) nie wskazała sadzy technicznej jako substancji rakotwórczej
- ◆ Według dokumentu Krajowego Instytutu Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (NIOSH) w USA (1978 r.) podejrzenie rakotwórczości zachodzi wyłącznie w przypadku sadzy technicznej o stopniu zanieczyszczenia węglowodorami WWA powyżej 0,1% (1000 ppm)
- ◆ Biuro ds. Analiz Zagrożeń dla Zdrowia Urzędu Ochrony Środowiska dla Kalifornii (OEHA) dodało „sagę techniczną (niezwiązane cząstki respirabilne unoszące się w powietrzu)” (Nr CAS 1333-86-4) do listy substancji Proposition 65 dnia 21 lutego 2003 roku. Wykaz ten powstał na podstawie zapisu mechanizmu „organu autorytatywnego” w przepisach Stanu Kalifornia i opierał się wyłącznie o sklasyfikowanie sadzy technicznej jako substancji rakotwórczej Grupy 2B przez IARC w 1996 r.
- ◆ Niemiecki Komitet MAK sklasyfikował sadzę techniczną jako substancję podejrzaną o rakotwórczość kat. 3B
- ◆ Ministerstwo Pracy, Zdrowia i Spraw Socjalnych Japonii „zaleca” klasyfikowanie sadzy technicznej jako substancji rakotwórczej kat. 2; działanie toksyczne na narządy docelowe wskutek długotrwałego narażenia, kat. 1
- ◆ Tajwański Urząd Pracy „zaleca” klasyfikowanie sadzy

technicznej jako substancji rakotwórczej kat. 2

- ◆ Koreański Urząd ds. Bezpieczeństwa i Higieny Pracy „zaleca” klasyfikowanie sadzy technicznej jako substancji rakotwórczej kat. 2; działanie toksyczne na narządy docelowe wskutek długotrwałego narażenia, kat. 1
- ◆ Na podstawie Globalnego Systemu Harmonizacji ONZ przyjętego w ramach amerykańskiej normy OSHA 2012 Hazard Communication Standard, International Carbon Black Association stwierdziła, iż sadza techniczna nie spełnia kryteriów klasyfikacji jako substancji o działaniu rakotwórczym na organizmy ludzkie. Rezultaty dokładnych badań epidemiologicznych dowodzą brak związku przyczynowo-skutkowego pomiędzy narażeniem na kontakt z sadzą techniczną a ryzykiem wystąpienia nieżyłowych lub złośliwych chorób układu oddechowego u ludzi.

Zgłoszono zastrzeżenia, co do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które są składnikiem przemysłowej sadzy technicznej. W badaniach na zwierzętach wykryto, iż niektóre węglowodory WWA w formie niezaabsorbowanej przejawiają właściwości rakotwórcze. Badania *in vitro* wskazują jednak, że węglowodory WWA są ściśle związane z obecnością sadzy technicznej, oraz że nie wykazują one cech dostępności biologicznej (Borm, 2005). Badania naukowe wykazały, że węglowodory WWA po włączeniu do matrycy gumowej nie wydostają się już z niej (Hamm, 2009).

Współczesne procedury dotyczące produkcji i kontroli jakości zazwyczaj umożliwiają utrzymanie wartości ekstrahowalnych węglowodorów WWA poniżej 0,1% (<1000 ppm) dla sadzy technicznej, gdzie węglowodory WWA sklasyfikowane jako rakotwórcze stanowią mniejszy procent substancji ekstrahowalnych. Ilość ekstrahowalnych węglowodorów WWA zależy od wielu czynników, w tym od procesu produkcyjnego sadzy technicznej oraz procedur analitycznych do wyodrębnienia, zidentyfikowania i zmierzenia ekstrahowalnych węglowodorów WWA. Wszelkie pytania dotyczące węglowodorów WWA należy kierować do dostawcy sadzy technicznej.

## Mutagenność

Sadza techniczna nie kwalifikuje się do bezpośredniego testu bakteryjnego (test Ames) ani innych badań typu *in vitro*, gdyż jest substancją nierozpuszczalną. Jednakże po zbadaniu ekstraktu sadzy technicznej rozpuszczalnikiem organicznym nie stwierdzono cech mutagenności. Ekstrakty sadzy technicznej rozpuszczalnikiem organicznym mogą zawierać

śladowe ilości węglowodorów WWA.

W eksperymentalnym badaniu *in vivo* na szczurach odnotowano mutacje genu *hprt* w komórkach nabłonkowych zębodołu na skutek oddziaływania sadzy technicznej na układ oddechowy (Driscoll, 1997). Uważa się, że taki przypadek dotyczy wyłącznie szczurów i stanowi rezultat „przeciążenia płuc”, prowadząc do przewlekłych zapaleń oraz uwolnienia reaktywnych pochodnych tlenu. Traktuje się to jako wtórny efekt genotoksyczny. Tym samym sadzy technicznej nie uznaje się za substancję mutageną.

## Wpływ na funkcje rozrodcze

Badania na zwierzętach nie wykazały wpływu długotrwanie podawanej dawki toksycznej na organy rozrodcze lub rozwój płodu.

## Połknięcie substancji

Nie odnotowano znaczących nieprawidłowości w przypadku podawania substancji szczurom lub myszom przez okres do 2 lat.

## Kontakt z oczami

Nie odnotowano poważnych skutków dla tych organów. Substancja po dostaniu się do oka wywołuje podobne reakcje, jak w przypadku cząstek pyłu innego rodzaju.

## Kontakt ze skórą

Nie stwierdzono nowotworów po zaaplikowaniu zawiesiny z sadzy technicznej na skórze myszy, królików i szczurów.

W przypadku długotrwałego kontaktu z pyłem mogą wystąpić objawy suchości skóry.

## Reakcja uczuleniowa

Badania na świnkach morskich nie wykazały reakcji uczuleniowej. Nie stwierdzono reakcji uczuleniowej u organizmów ludzkich.

## Badania na zwierzętach pod kątem podrażnienia

Podrażnienie pierwotne oczu (królik): Odnotowano drobne zaczerwienienie spojówki ustępujące po siedmiu dniach.

Podrażnienie pierwotne skóry (królik): Nieznaczny rumień (zaczerwienienie).

# HIGIENA PRACY

## Informacje ogólne

Zasady bezpieczeństwa i higieny pracy stosuje się w celu kontroli narażenia w środowisku pracy. Obejmują one działania mające na celu przewidywanie, identyfikację i badanie potencjalnych zagrożeń dla pracowników oraz stosowanie odpowiednich środków w celu minimalizacji narażenia. Mimo, że treść tego rozdziału odnosi się do sadzy technicznej, zasady higieny pracy dotyczą wszystkich rodzajów substancji oraz warunków mogących zagrażać bezpieczeństwu w środowisku pracy.

Doświadczenie pokazuje, że rutynowe działania związane z ręcznym przeładunkiem lub pakowaniem sadzy technicznej, załadunkiem substancji luzem oraz niektórymi czynnościami towarzyszącymi, mają największy potencjał, jeśli chodzi o zagrożenie w miejscu pracy. Nierutynowe czynności związane z utrzymaniem ruchu oraz warunki powodujące zakłócenia mogą również prowadzić do narażenia na sadzę techniczną.

Każdy pracodawca ma obowiązek przeprowadzać ocenę zagrożeń związanych z pracą w oparciu o wiedzę w zakresie czynności wykonywanych w środowisku pracy (czynności rutynowe lub inne) oraz warunków w nim panujących.

## Ocena narażenia na oddziaływanie sadzy technicznej unoszącej się w powietrzu

Największe zagrożenie w przypadku sadzy technicznej unoszącej się w powietrzu związane jest z możliwością przedostania się substancji do układu oddechowego. Dlatego też ocena narażenia powinna w pierwszej kolejności uwzględniać właśnie ten aspekt. W celu pobrania próbek powietrza z okolicy narządów oddechowych pracownika stosuje się metody kontroli osobistej. Wyniki próbek pobranych z innych okolic mogą nie odzwierciedlać faktycznego stopnia narażenia pracownika na sadzę techniczną przenoszoną powietrzem.

Metody próbkowania powietrza mogą się różnić w

zależności od kraju. Ponadto mogą one zależeć od zakresu wielkości cząstki dla odpowiadających im dopuszczalnych wartości narażenia w miejscu pracy. Rodzaje urządzeń do pobierania próbek powietrza oraz wartości natężenia przepływu powietrza różnią się w zależności od tego, czy próbki traktuje się jako całkowite, wdychalne czy respirabilne. Pobór próbek powietrza powinien być dokonany przez osobę w tym celu przeszkoloną, np. specjalistę ds. BHP. Publikacje dotyczące tej kwestii dostępne są w American Industrial Hygiene Association (AIHA).

Analiza narażenia na substancje przenoszone powietrzem ma na celu identyfikowanie i ilościowe określenie ryzyka przedostania się substancji do układu oddechowego oraz czynności wymagających zastosowania środków ochronnych. Wyniki analizy stanowią podstawę dla oceny efektywności stosowanych rozwiązań, ustalania zgodności z dopuszczalnymi wartościami narażenia w miejscu pracy wynikającymi z przepisów oraz innych rozporządzeń oraz stanowią informacje ułatwiające analizę narażeń występujących w przeszłości. Dodatkowe informacje oraz wytyczne można uzyskać w krajowych lub regionalnych stowarzyszeniach bezpieczeństwa i zdrowia w pracy.

## Wartości dopuszczalne narażenia w miejscu pracy

Wartości dopuszczalne narażenia w miejscu pracy w przypadku sadzy technicznej unoszącej się w powietrzu różnią się w zależności od kraju i mogą ulegać zmianie (Patrz: **Załącznik B**). Wartości te wyraża się jako frakcję cząstki unoszącej się w powietrzu (tj. całkowita, wdychalna lub respirabilna). Dla każdej frakcji oraz przedziału wymiarów cząstki wymagane jest zastosowanie innej metodologii do oceny narażenia na substancje przenoszone powietrzem.

Wartości dopuszczalne narażenia dla miejsca pracy zazwyczaj wyraża się jako średnie stężenie dla danego okresu czasu. Wartości dopuszczalne narażenia zazwyczaj wyraża się jako średnią ważoną w 8-godzinnym okresie odniesienia (TWA). W niektórych krajach stosuje się również wartości dopuszczalne narażenia krótko-



terminowego (STEL), które stanowią średnią z 15 minut.

Dodatkowe informacje oraz wytyczne można uzyskać w krajowych lub regionalnych stowarzyszeniach bezpieczeństwa i zdrowia pracy.

## Ocena wielkości cząstek

Badania wykazały, iż osoby pracujące przy produkcji sadzy technicznej nie są narażone na oddziaływanie cząstek substancji o skali nano (zakres od 1 do 100 nanometrów). Badanie zamówione przez ICBA przeprowadzone w zakładach produkujących sadzę techniczną w Europie i Stanach Zjednoczonych w 2000 roku wykazało, że nie występuje narażenie na cząstki sadzy technicznej o średnicy aerodynamicznej poniżej 400 nanometrów (Kuhlbusch, 2004). ICBA wspiera prace w tym zakresie w miarę rozwoju technologii pomiarowych.

## Zabezpieczenia techniczne

Jeśli wyniki próbkowania sadzy technicznej unoszącej się w powietrzu wykażą, że narażenie pracownika przekracza dopuszczalne limity, należy wybrać i zastosować odpowiednie środki w celu zmniejszenia ryzyka.

W celu eliminacji lub zmniejszenia stopnia narażenia na oddziaływanie pyłów sadzy technicznej w jak największym stopniu zaleca się stosowanie aparatury oddechowej lub innych środków ochrony. Środki zaradcze pozwalają zapobiec zagrożeniu lub je zminimalizować poprzez usunięcie przyczyny lub odpowiednią ochronę pracowników. Z ekonomicznego punktu widzenia, wdrożenie środków zapobiegawczych najlepiej jest przeprowadzić w fazie planowania lub projektowania nowych rozwiązań, lub w trakcie wprowadzania modyfikacji do istniejących już rozwiązań.

Poniżej opisano zabezpieczenia techniczne, które najlepiej sprawdzały się przy postępowaniu z sadzą techniczną: (1) lokalna wentylacja wyciągowa (np. wyciągi laboratoryjne) mająca na celu ochronę personelu laboratoryjnego pracującego z próbkami; (2) odciąg lokalny w przypadku czynności generujących pył, np. pakowanie, oddzielanie opakowania oraz załadunek substancji luzem; (3) zabezpieczenie substancji mających postać proszku i pyłu w ramach szczelnych urządzeń służących do ich mieszania, przetwarzania i

przemieszczania. Systemy zamknięte (np. zabudowany przenośnik taśmowy) szczególnie dobrze sprawdzają się przy minimalizacji emisji pyłów oraz wycieków podczas pracy przy niewielkim podciśnieniu.

W miejscach, w których sadza techniczna wykorzystywana jest na porządku dziennym, najefektywniejszym sposobem usuwania rozsypanej substancji jest stosowanie centralnego systemu odkurzenia. Silniki oraz filtry powietrza systemu odkurzenia należy umieścić na zewnątrz, natomiast wylot gazów z urządzenia z dala od pomieszczeń, w których przebywają ludzie. Wszystkie miejsca, w których odbywa się praca w obecności sadzy technicznej, należy wyposażyć w liczne przyłącza systemu odkurzenia z możliwością zakrycia ich na czas bezczynności. W miejscach potencjalnego wykorzystania systemu należy rozmieścić węże o odpowiedniej długości. Aby zapobiec rozprzestrzenianiu się w powietrzu sadzy technicznej w postaci pyłu, należy niezwłocznie zebrać rozsypaną substancję.

Lokalną wentylację wyciągową oraz systemy odkurzenia należy zaprojektować w taki sposób, aby uzyskać jak największą efektywność oraz ich sprawne działanie. Zasady projektowania efektywnych systemów wentylacji dla przemysłu zawarto w najnowszej publikacji ACGIH, *Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practice*.

## Ochrona układu oddechowego

Jeśli istnieje wymóg minimalizacji stopnia narażenia na oddziaływanie sadzy technicznej, należy przestrzegać postanowień instytucji szczebla krajowego lub regionalnego. Prosimy zapoznać się z aktualnymi normami i przepisami dotyczącymi danej działalności.

Wybór odpowiedniej maski oddechowej odbywa się na podstawie stopnia narażenia na kontakt z sadzą techniczną, dla którego wymagane jest zastosowanie środków ochronnych, a także przy uwzględnieniu potencjalnej obecności innego rodzaju zanieczyszczeń w miejscu pracy. Należy przeprowadzić referencyjną ocenę poziomu narażenia dla potencjalnych zanieczyszczeń w celu dobrania odpowiedniej maski.

# OPIEKA MEDYCZNA

Pracownicy, którzy narażeni są na oddziaływanie pyłów sadzy technicznej, mogą zgłaszać pytania odnośnie konsekwencji zdrowotnych. Zwykle sprowadzają się one do ewentualności przeprowadzenia specjalistycznych badań lekarskich. Należy podkreślić, że liczne badania przeprowadzone na pracownikach nie wykazały, jakoby istniał związek pomiędzy narażeniem na kontakt z sadzą techniczną a zwiększoną zapadalnością na nowotwór, w tym raka płuc.

Rozpatrując możliwość poddania pracownika opiece medycznej, lekarz powinien wziąć pod uwagę, iż wykonywana praca charakteryzuje się dużą różnorodnością. Najbardziej istotną kwestią do poruszenia przez lekarza jest sprawdzenie, czy u danej osoby stwierdzono wcześniej przypadki schorzeń związanych z płucami, np. rozedmę lub astmę, i/lub choroby skóry. Jeśli tak, wówczas może nastąpić natężenie objawów w przypadku styczności z dużą ilością pyłu dowolnego rodzaju, w tym również sadzy technicznej.

Zaleca się, aby lekarz zaznajomił się z rodzajem czynności wykonywanych przez pracownika, warunkami pracy oraz stopniem potencjalnego narażenia dla różnych stanowisk pracy. Zaleca się, aby lekarz medycyny pracy od czasu do czasu naocznie przyjrzał się wykonywanym zadaniom.

Decyzję, czy pracownik powinien zostać poddany obserwacji medycznej, należy podjąć na podstawie warunków pracy, np. stopnia narażenia na oddziaływanie sadzy technicznej, oraz konieczności wykorzystania maski. Zaleca się, aby w ramach opieki medycznej, lekarz prowadził kartę historii zawodowej każdego pracownika, która zawierałaby przynajmniej informacje na temat stanu zdrowia, doświadczenia w innych miejscach pracy oraz informacje dotyczące trybu życia i nawyków (np. palenie tytoniu, hobby, itp.)

# ŚRODOWISKO

## Emisja gazów cieplarnianych

W procesie produkcji sadzy technicznej wykorzystuje się surowiec zawierający duże ilości węgla w połączeniu z tlenem. Proces reakcji przerywa się przy użyciu wody w celu zminimalizowania procesu utlenienia węgla do dwutlenku węgla oraz w celu uzyskania sadzy technicznej w jak największej ilości. Redukcja emisji gazów cieplarnianych następuje poprzez doskonalenie wydajności procesu oraz wykorzystanie gazów będących produktem ubocznym spalania do wytwarzania pary i/lub energii elektrycznej. Ponieważ procesy produkcyjne różnią się w zależności od zakładu oraz wyrobów docelowych, o informacje na temat emisji gazów cieplarnianych oraz śladu węglowego należy pytać dostawcę.

## Wykorzystanie wody

Wodę wykorzystuje się przy produkcji sadzy technicznej w celu przzerwiania reakcji. Niektórzy producenci wykorzystują wodę również w procesie granulowania sadzy technicznej. Odzyskiwanie wody oraz wykorzystanie wody deszczowej to powszechnie stosowane praktyki w tej branży. Stopień wykorzystania wody do produkcji różni się w zależności od zakładu oraz produktów docelowych. Aby uzyskać więcej informacji, należy skontaktować się z dostawcą.

## Utylizacja

Zazwyczaj sadzę techniczną składowuje się na składowiskach odpadów, które spełniają niezbędne wymogi. Wyjątek stanowią produkty poddawane obróbce chemicznej oraz produkty dyspergowane w wodzie. Sadza techniczna nie jest substancją toksyczną, dlatego też nie powoduje wymywania bądź skażenia wód gruntowych.

Sadzę techniczną można również stosować jako paliwo alternatywne do pieców. Ponadto może być ona spalana w spalarniach odpadów komunalnych jako substancja niestwarzająca zagrożenia. Substancja ma właściwie takie same ciepło spalania dla masy 1 funta (ok. 0,45 kg), co sproszkowany węgiel i ulega

całkowitemu spalaniu, które wyróżnia niski stopień emisji oraz prawie całkowity brak popiołu. W celu uzyskania pełnego spalania należy zapewnić odpowiednią ilość czasu utrzymania oraz czynnik tlenowy. Metody utylizacji alternatywne dla składowania nie stanowią zagrożenia dla środowiska, o ile stosowane są zgodnie z przepisami.

Sadza techniczna charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą oraz wysoką zdolnością adsorpcji. Substancje organiczne w kontakcie z sadzą techniczną mogą ulec absorpcji. Wówczas ich uwolnienie jest dosyć trudne. Dlatego też przy utylizacji sadzy technicznej należy wziąć pod uwagę potencjalną obecność środków chemicznych, które mogą zostać zaabsorbowane na jej powierzchni. Sadza techniczna nie ulega biodegradacji. W razie utylizacji, podczas załadunku, transportu oraz rozładunku substancji na składowisku lub podobnych czynności tego typu należy zachować szczególną ostrożność, mając na celu kontrolę emisji pyłu.

## Powietrze

Sadza techniczna nie podlega regulacjom odnośnie kontroli zanieczyszczenia powietrza dla danej substancji ani normom jakości powietrza środowiskowego, jednakże uwalnianie jej do atmosfery podlega standardowo pod regulacje dla pyłu zawieszzonego (PM) dla danego zakładu lub pod kategorię emisji pyłów na podstawie innych przepisów. Przepisy dotyczące powietrza różnią się w zależności od jakości powietrza w danym regionie. Powszechną praktyką jest wykorzystanie filtrów tkaninowych lub innych metod wychwytywania pyłu w celu redukcji jego emisji. W związku z tym może zajść konieczność zapewnienia zgodności ze stosownymi przepisami. W niektórych regionach przepisy dotyczące pyłu zawieszzonego opierają się o wymiary uwolnionej cząstki. Regulacje te dotyczą cząstek mniejszych niż 2,5 mikrona, mniejszych od 10 mikronów i/lub całkowitej masy cząstki.

## Ścieki

Ścieki zawierające sadzę techniczną muszą spełniać stosowne wymogi. Ciężar właściwy sadzy technicznej wynosi między 1,7 a 1,9 (woda =1). Substancja nie jest rozpuszczalna w wodzie. Powszechną oraz efektywną metodą eliminowania sadzy technicznej ze ścieków jest osiadanie grawitacyjne. Może się zdarzyć, że proces osiadania zostanie zahamowany ze względu na nie- wielki rozmiar cząstki i/lub duże powierzchnie właściwe, które mogą stawiać opór podczas nasiąkania wodą. Liczne sole metaliczne, np. siarczan żelaza (III), siarczan glinu i/lub polimery syntetyczne to skuteczne flokulanty wspomagające proces osiadania. Rodzaj flokulantu oraz optymalny poziom dawki można określić najlepiej na podstawie prób i testów laboratoryjnych. W celu eliminacji substancji stałych można zastosować metodę filtracji.

### Niekontrolowane uwolnienie sadzy technicznej

W razie niekontrolowanego uwolnienia sadzy technicznej należy ją natychmiast zebrać, aby zapobiec jej rozprzestrzenieniu się. W przypadku rozsypania się substancji zaleca się zastosowanie odkurzenia „na

sucho”. W razie wykorzystania odkurzacza przenośnego należy zastosować wysokowydajny filtr HEPA. Ponadto należy sprawdzić, czy filtr jest w dobrym stanie. Do rutynowego sprzątnięcia oraz zbierania substancji miejscowo można wykorzystać centralny system odkurzenia. Pojemnik odkurzacza centralnego powinien być umieszczony na zewnątrz. Należy stosować filtry materiałowe. Jeśli substancja ma być zebrana z trudno dostępnego miejsca lub jej ilość jest niewielka, można ją zwyczajnie zamieść. Należy przy tym uważać, aby nie dopuścić do rozproszenia się substancji w powietrzu.

Sadza techniczna jest substancją trudno-zwilżalną, natomiast woda może powodować jej rozproszenie. Dlatego też nie zaleca się stosowania wody w celu jej zmycia. Jeśli jednak zajdzie konieczność zastosowania wody, należy zachować szczególną ostrożność, gdyż substancja nadaje powierzchniom dużą śliskość.

# TRANSPORT

## Kontenery transportowe

Pojemniki przewozowe wielokrotnego użytku należy zwrócić do producenta. Opakowania papierowe mogą być poddane spaleni, recyklingowi lub utylizacji na składowisku odpadów zgodnie z krajowymi oraz lokalnymi przepisami.

## Klasyfikacje w transporcie

Sadza techniczna nie została sklasyfikowana jako substancja niebezpieczna przez instytucje lub w ramach rozporządzeń podanych poniżej:

- ◆ Rekomendacje ONZ dotyczące Transportu Materiałów Niebezpiecznych
- ◆ Europejska Umowa dotycząca Międzynarodowego Transportu Materiałów Niebezpiecznych (ADR)
- ◆ Rozporządzenie dotyczące Międzynarodowego Transportu Kolejowego Towarów Niebezpiecznych (RID), część Konwencji dotyczącej Międzynarodowego Transportu Kolejowego
- ◆ Europejska Umowa dotycząca Międzynarodowego Transportu Materiałów Niebezpiecznych Wodami Śródlądowymi (AND)
- ◆ Międzynarodowa Konwencja o Bezpieczeństwie Życia Morskiego - Międzynarodowy Kodeks Ładunków Niebezpiecznych (IMDG)
- ◆ Konwencja Międzynarodowego Lotnictwa Cywilnego – Aneks 18 – Bezpieczny Transport Materiałów Niebezpiecznych Drogą Powietrzną

- ◆ Regulacje dotyczące Transportu Materiałów Niebezpiecznych dla Kanady
- ◆ Międzynarodowe Stowarzyszenie Transportu Lotniczego (IATA-DGR)
- ◆ MARPOL 73/78, Aneks II
- ◆ Kodeks IBC
- ◆ Departament Transportu Stanów Zjednoczonych
- ◆ Regulacja dotycząca Transportu Materiałów Niebezpiecznych dla Kanady
- ◆ Australijski Kodeks Materiałów Niebezpiecznych

Wszelkie pytania odnośnie klasyfikacji transportowej należy kierować do dostawcy sadzy technicznej.

## Samonagrzewanie

Sadza techniczna została przetestowana zgodnie z metodologią ONZ pod kątem samonagrzewania. Stwierdzono, iż „nie należy ona do substancji samonagrzewających się klasy 4.2”. Ponadto sadzę techniczną zbadano zgodnie z metodologią ONZ, by sprawdzić, czy jest ona łatwo zapalną substancją stałą. Na podstawie bieżących zaleceń ONZ dotyczących transportu materiałów niebezpiecznych stwierdzono, iż „nie należy ona do łatwo zapalnych substancji stałych klasy 4.1”.

# ZARZĄDZANIE PRODUKTEM

## Sadza techniczna jako składnik produktów w kontakcie z żywnością

Proces produkcji sadzy technicznej odbywa się w warunkach specjalnych na podstawie niezbędnych uprawnień, w ramach których dopuszcza się kontakt produktów powstałych na jej bazie z żywnością. Aby uzyskać dalsze informacje, należy skontaktować się z dostawcą sadzy technicznej.

## Rejestry krajowe oraz inne stosowne regulacje (wykaz częściowy)

Sadza techniczna, Nr CAS: 1333-86-4, widnieje w następujących wykazach.

- ◆ Australia: Australijski Wykaz Substancji Chemicznych (AICS).
- ◆ Kanada: Ustawa dotycząca Ochrony Środowiska dla Kanady (CEPA), Krajowa lista substancji (DSL).
- ◆ Chiny: Wykaz istniejących substancji chemicznych dla Chin (IECSC).
- ◆ Unia Europejska: Europejski Wykaz Istniejących Chemicznych Substancji Przemysłowych (EINECS), 215-609-9.
- ◆ Unia Europejska: Rozporządzenie REACH (WE) Nr 1907/2006: Wymagane są dane rejestrowe danej firmy. Aby uzyskać dodatkowe informacje, skontaktuj

się z dostawcą.

- ◆ Japonia: Istniejące oraz Nowe Substancje Chemiczne dla Japonii (ENCS), Wykaz Regulacji dotyczących Bezpieczeństwa i Zdrowia w Przemysle (ISHL).
- ◆ Korea: Ustawa dotycząca Kontroli Chemikaliów Toksycznych (TCCL), Koreański Wykaz Istniejących Substancji Chemicznych (KECI).
- ◆ Filipiny: Filipiński Wykaz Chemikaliów oraz Substancji Chemicznych (PICCS).
- ◆ Tajwan: Wykaz Nazw i Sposób Zapisów Substancji Chemicznych (CSNN).
- ◆ Stany Zjednoczone: Wykaz Substancji Toksycznych (TSCA)

Uwaga: Czytelnik niniejszego przewodnika powinien zapoznać się z krajowymi oraz lokalnymi przepisami dotyczącymi bezpieczeństwa i ochrony środowiska, a także z kartami charakterystyki producenta dotyczącymi sadzy technicznej. Dalsze pytania należy kierować do dostawcy sadzy technicznej.

Niniejszy przewodnik nie stanowi zamiennika karty charakterystyki produktu. Aby uzyskać stosowne karty charakterystyki produktu, należy skontaktować się z dostawcą sadzy technicznej.

# Załączniki i przypisy



## ZAŁĄCZNIK A

# Badania pracowników mających kontakt z sadzą techniczną Przemysł gumowy oraz produkcja tonerów

### Badania epidemiologiczne oraz ryzyko nowotworu

Liczne badania przeprowadzono w celu oceny sadzy technicznej jako potencjalnego czynnika mogącego wywołać nowotwór, choroby płuc lub inne skutki w związku ze stycznością z substancją podczas produkcji lub jej wykorzystania. Poniżej przedstawiono podsumowanie najważniejszych badań epidemiologicznych i toksykologicznych, które przeprowadzono w celu sprawdzenia, czy kontakt z sadzą techniczną może mieć wpływ na wystąpienie nowotworu i/lub innych poważnych schorzeń układu oddechowego.

Badania epidemiologiczne przeprowadza się w celu określenia potencjalnych zagrożeń dla zdrowia osób mających kontakt z daną substancją w pracy lub pracujących w danej branży. Celem badań umieralności jest określenie ryzyka poniesienia śmierci w wyniku danej choroby. Wyniki osób poddanych badaniu porównywane są w odniesieniu do populacji ogólnej. Wraz z oceną toksykologiczną i oceną narażenia stanowią one podstawę międzynarodowych klasyfikacji rakotwórczości oraz wartości dopuszczalnych narażenia pracowników.

Sadza techniczna oraz badania naukowe jej dotyczące, w tym także badania epidemiologiczne, były przedmiotem licznych raportów naukowych organizacji IARC należącej do Światowej Organizacji Zdrowia w kwietniu 1984, marcu 1987 oraz październiku 1995 roku. Ostatnia kompleksowa ocena ryzyka rakotwórczości związanego potencjalnie z narażeniem na kontakt z sadzą techniczną została przeprowadzona przez Grupę Roboczą IARC w lutym 2006 roku (IARC 2010). Grupa Robocza wskazała następujące kwestie kluczowe: (1) ryzyko wystąpienia raka płuc stanowi najistotniejszą kwestię do zbadania (dotyczy potencjalnych skutków o charakterze złośliwym), natomiast (2) narażenie pracowników zakładów produkujących sadzę techniczną stanowi najbardziej odpowiedni element dla oceny potencjalnego ryzyka rakotwórczości. Grupa Robocza IARC 2006 stwierdziła brak wystarczających dowodów, które mogłyby potwierdzać wywoływanie nowotworów u ludzi. Ocena ta jest zgodna z pierwotną klasyfikacją 2B nadaną przez Grupę Roboczą IARC w 1995 roku (IARC 2010). Sadzę techniczną przypisano do kategorii 2B w oparciu o badania na zwierzętach, co oznacza, że „może” to być substancja, która wywołuje nowotwór u ludzi. W 2006 roku Grupa Robocza IARC stwierdziła, że dowody, jakoby sadza techniczna wywoływała nowotwór u ludzi, są „niewystarczające”.

### Badania kohortowe umieralności pracowników

Na konferencji w 2005 roku Grupa Robocza IARC 2006 przeanalizowała trzy najważniejsze badania epidemiologiczne przeprowadzone na pracownikach w USA, Wielkiej Brytanii i Niemczech. Każde badanie dotyczyło umieralności wskutek raka płuc wśród osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej. Poniżej przedstawiono sumaryczne wyniki dla każdej z grup.

1. W badaniu przeprowadzonym na grupie 5011 osób w 18 zakła-

<sup>[3]</sup> CI = przedział ufności

dach w USA standardowy wskaźnik umieralności (SMR) na raka płuc plasował się na poziomie niższym, niż oczekiwano: 0,85 dla 127 przypadków; (95%-CI<sup>[3]</sup>: 0,71; 1,00) (Dell *et al.*, 2006). Dane dotyczące palenia tytoniu nie były dostępne dla tego badania, w związku z czym nie uwzględniono odpowiedniej poprawki. W niedawnym czasie opublikowano uaktualnienie badania z 2006 roku z USA przy uwzględnieniu danych demograficznych osób do roku 2011 (Dell *et al.*, 2015). Poniżej znajduje się jego opis.

2. Badanie osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej w Wielkiej Brytanii zostało opublikowane w 1985 roku, a następnie uaktualnione (Hodgson *et al.*, 1985; Sorahan *et al.*, 2001). Dla 1147 osób z pięciu zakładów produkcyjnych odnotowano wskaźnik SMR na poziomie 1,73 (61 przypadków, 0,95-CI: 1,32; 2,22) (Sorahan *et al.*, 2001). Tendencji tej nie odnotowano w przypadku pobieżnej analizy kumulacji narażenia w okresie do 20 lat. W przypadku dwóch zakładów odnotowano podwyższone wskaźniki SMR dla raka płuc. Wskaźniki SMR w trzech innych zakładach nie budziły zastrzeżeń. Dane dotyczące palenia tytoniu nie były dostępne dla badanej grupy, w związku z czym nie uwzględnia się na nie poprawki.
3. Grupa 1528 pracowników mających styczność z sadzą techniczną z zakładu w Nadrenii Północnej-Westfalii (NRW) w Niemczech poddana została wielokrotnym badaniom (Wellmann *et al.*, 2006; Morfeld *et al.*, 2006; Buechte *et al.*, 2006; Morfeld *et al.*, 2006). Początkowo wskaźnik SMR osiągał wartość 2,18 (CI: 1,61-2,87) w przypadku raka płuc na 50 przypadków, gdzie dane krajowe zostały wykorzystane jako wartości referencyjne. Wskaźnik SMR dla raka płuc wynosił 1,83 (CI: 1,36-2,41). Jednakże gdy dane grupy roboczej porównano z wskaźnikami dla regionu NRW, te ostatnie przejawiały wyższą wartość bazową dla zapadalności na raka płuc ze względu na większą liczbę osób palących tytoń na tle całej populacji. Podobnie jak w przypadku badania w Wielkiej Brytanii, nie odnotowano tendencji wzrostowej w związku z narażeniem na styczność z sadzą techniczną. Badanie wskazało palenie tytoniu oraz wcześniejsze narażenie jako ważne czynniki zwiększające ryzyko nowotworu, i które to mogą być powodem podwyższonych wskaźników ryzyka.

### Badania kohortowe umieralności pracowników po publikacji IARC z 2006 roku

Po publikacji raportu IARC z 2006 roku opublikowano dalsze spostrzeżenia. Dotyczyły one trzech głównych grup osób, które zostały poddane badaniom. W Wielkiej Brytanii kontynuowano badania rozszerzone oraz wprowadzono nowatorską metodę pomiaru, tzw. „ciąganie”, w celu zbadania potencjalnego wpływu narażenia na styczność z sadzą techniczną na ryzyko wystąpienia raka płuc (Sorahan i Harrington, 2007). W odróżnieniu od analizy historycznej, analiza „ciągnięta” skupia się na styczności z substancją w ostatnim okresie. Postawiono hipotezę, jakoby



sadza techniczna mogła powodować ciężką postać raka płuc w przypadku dwóch z pięciu zakładów, w których odnotowano podwyższone wskaźniki SMR w 1985 i 2001 roku (Hodgson *et al.*, 1985 i Sorahan *et al.*, 2001). Jeśli hipoteza „ciągnięcia” okazałaby się prawdziwa, tzn. gdyby narażenia występujące w ostatnim czasie stwarzały faktyczne ryzyko, wskaźniki SMR powinny maleć po wyeliminowaniu narażenia. W przypadku kumulacji narażenia oczekuje się zwiększenia ryzyka. Przykład: „przeciągnięcie” narażenia do 15 lat oznacza, że w badaniu ryzyka uwzględnia się tylko narażenia obecne w ostatnich 15 latach. Autorzy badania odnotowali „efekt ciągnięcia” w dwóch brytyjskich zakładach, w których obserwowano podwyższone wskaźniki SMR dla raka płuc. W swojej publikacji zasugerowali oni zastosowanie tej metodologii w przypadku innych grup.

Hipotezę „ciągnięcia” sprawdzono później w zakładach w Niemczech (Morfeld i McCunney, 2007, 2009). Nie obserwowano spadku SMR po wygaśnięciu narażenia ani dodatniej korelacji w związku z „przeciągniętą” kumulacją narażenia, mimo faktu, iż u osób badanych w Niemczech stwierdzono znacząco podwyższone wskaźniki SMR dla raka płuc. Tym samym badanie przeprowadzone w Niemczech nie potwierdziło hipotezy „ciągnięcia”. W kolejnym badaniu pracowników w Niemczech zastosowano metodę Bayesa w celu wykrycia wszystkich potencjalnych czynników ryzyka oraz tych, które mogły mieć wpływ na wskaźniki SMR (Morfeld i McCunney 2010). Dodatkowe badania nie potwierdziły hipotezy „ciągnięcia”.

W USA opublikowano uaktualnione kohortowe badania umieralności. (Dell *et al.*, 2015). Zaktualizowane wyniki obejmują parametry demograficzne osób do roku 2011. Badanie Della *et al.*, 2006 uwzględniło parametry demograficzne osób do roku 2003. Dla badanych osób przeprowadzono osobne oceny reakcji w zależności od dawki dla kumulacji narażenia. Opierały się one o ilościowe dane dotyczące narażenia oraz kompleksową analizę stanowisk pracy, obowiązków oraz zmian w procesie produkcji- nym. Aby umożliwić bezpośrednie porównanie wyników dla trzech badanych grup, przeprowadzono osobną analizę „ciągnięcia”.

Retrospektywne badanie umieralności pracowników w USA to największa tego typu publikacja w światowej literaturze. Badanie obejmowało ponad 6000 pracowników mających styczność z sadzą techniczną od lat 30. ubiegłego wieku. Ryzyko umieralności zbadano zarówno dla grupy początkowej utworzonej w celu zmniejszenia potencjalnego błędu przeżywalności, jak i dla całej grupy. Dużą zaletą tego badania są szczegółowe oceny kumulacji narażenia dla takich samych stanowisk pracy w celu dokładnej analizy reakcji w zależności od dawki. Dzięki danym na temat sadzy technicznej unoszącej się w powietrzu sięgającym wstecz do roku 1979, możliwe było oszacowanie przybliżonych wartości narażenia.

Wyniki nie wykazały wzrostu ryzyka raka płuc ani innych nowotworów złośliwych dla żadnej z grup. Analiza typu „dawka-reakcja” nie wykazała związku między narażeniem na styczność z sadzą techniczną a ryzykiem wystąpienia nowotworu złośliwego. Inną korzystną zaletą badania był wyjątkowo wysoki poziom pewności dla identyfikacji informacji o osobach dla badanej grupy. 98,5% osób zidentyfikowano jako żyjące lub zmarłe.

Autorzy badania z 2015 roku podsumowali je w następujący sposób: „Niezależnie od metody badania narażenia, nie obserwowano widocznego wpływu na występowanie raka płuc lub niezłośliwych chorób układu oddechowego”.

### Badania zachorowalności

Badania zachorowalności służą ocenie stopnia ryzyka wystąpienia choroby wtórnej w związku z wykonywaniem pracy oraz obecnością potencjalnych zagrożeń. Badania narażenia na oddziaływanie sadzy technicznej w miejscu pracy dotyczące wpływu substancji na występowanie schorzeń nienowotworowych takich jak choroby płuc, prowadzi się od ponad 50 lat. Omawiany typ badań ma na celu ocenę występowania chorób wśród pracowników w związku z oddziaływaniem substancji chemicznej lub ciała fizycznego. Badania zapadalności na choroby można przeprowadzić jednorazowo (badanie przekrojowe), w oparciu o analizę danych (badanie retrospektywne) lub poprzez obserwację na przestrzeni czasu (strategia porównań podłużnych). Wyniki badań zapadalności na choroby stosuje się często jako podstawę naukową do ustalania wartości dopuszczalnych narażenia dla miejsca pracy, np. najwyższe dopuszczalne natężenie (TLV) Amerykańskiego Stowarzyszenia Państwowych Higienistów Pracy (ACGIH). Badanie zapadalności na choroby wykonane na zlecenie ICBA posłużyło jako podstawa do wyznaczenia wartości TLV@ ACGIH dla sadzy technicznej (Harber *et al.*, 2003).

Niniejszy rozdział stanowi podsumowanie najważniejszych badań zapadalności na choroby przeprowadzonych na pracownikach mających styczność z sadzą techniczną w ramach badań przekrojowych w Europie oraz USA. W obu przypadkach badano, czy istnieje związek między narażeniem na kontakt z substancją (ilościowo oraz jakościowo) a skutkami zdrowotnymi, np. nieprawidłowościami na obrazie klatki piersiowej, osłabieniem funkcji płuc lub częstszym występowaniem niektórych chorób układu oddechowego (patrz: Gardiner *et al.*, 1995, aby zapoznać się z treścią badań zapadalności na choroby przeprowadzonych przed datą ich publikacji).

Aby lepiej zrozumieć ryzyko, warto wziąć pod uwagę wyniki różnych badań. Porównanie wyników może być jednak utrudnione ze względu na zastosowanie różnych metodologii do oceny narażenia oraz konsekwencji zdrowotnych. Na przykład różne frakcje narażenia dla sadzy technicznej (tj. frakcja wdychalna, respirabilna i całkowita pyłu) badane były w ramach różnych metod próbkowania. Ponadto występowały różnice w liczbie osób analizujących zdjęcia klatki piersiowej, standaryzacji urządzeń badających pracę płuc oraz rodzaju kwestionariuszy wykorzystywanych do zebrania informacji o objawach. W niemieckim badaniu zastosowano pletyzmografię całego ciała w celu zbadania funkcji płuc, natomiast dla większości pozostałych badań wykorzystano spirometrię (Kuepper *et al.*, 1996).

### Badania zachorowalności w Europie

Pierwsze istotne badanie zapadalności na choroby u pracowników w Europie opublikowano w 1986 roku (Crosbie *et al.*, 1986). Wśród ponad 3000 pracowników z ponad 10-letnim stażem średnim zatrudnionych w 19 zakładach w Europie obserwowano nieznaczny związek między kontaktem z substancją (bazując na rodzaju stanowiska pracy) a występowaniem przewlekłego kaszlu oraz wydzielaniem płwociny (Crosbie *et al.*,

1986). Z powodu braku danych odnośnie poziomu zapylenia, nie było możliwości oceny korelacji „dawka-reakcja”. Odnotowano nieznaczne zmniejszenie natężonej pojemności życiowej (FVC) oraz natężonej pojemności wydechowej dla 1 sekundy (FEV<sub>1</sub>) wskutek kontaktu z substancją.

Dalsze długoterminowe badania nad zachorowalnością rozpoczęto w 1988 roku. Miały one trwać 10 lat i być podzielone na trzy fazy. Badanie objęło ponad 3000 pracowników z 18 zakładów w siedmiu krajach Europy Zachodniej (Gardiner *et al.*, 1993). Dane dotyczące narażenia oraz skutków zdrowotnych zebrano w ramach trzech faz: Faza I (1987 - 1989), Faza II (1991 - 1992) i Faza III (1994 - 1995). Badanie wykazuje analogię do prospektywnego badania metodą porównań podłużnych. Przeprowadzono badanie funkcji płuc i objawów chorób układu oddechowego oraz rentgen klatki piersiowej.

W fazie I wśród 3086 osób obserwowano związek między narażeniem na kontakt z sadzą techniczną a występowaniem niektórych objawów (kaszel, wydzielanie płwociny). Wartość średnia narażenia wynosiła 1,52 mg/m<sup>3</sup> (frakcja wdychalna). Sposób, w jaki zbierano informacje o objawach, został poddany pod niezależną analizę naukową na zlecenie Komitetu ACGIH TLV®. Analiza wykazała zastrzeżenia metodologiczne co do sposobu pozyskiwania danych o objawach przez badaczy, dlatego też przeprowadzono analizę niezależną. Stwierdzono, iż niemożliwe było prawidłowe zinterpretowanie danych zawartych w kwestionariuszu do badania przeprowadzonego w Europie. Autorzy poruszają kwestię ograniczeń kwestionariusza w dyskusji dotyczącej wyników badania (Gardiner *et al.*, 2001.)

Wśród pracowników mających kontakt z sadzą techniczną badania funkcji płuc wykazały średnie wartości ponad 100% wartości oczekiwanej dla wieku, wzrostu i płci danej osoby dla wszystkich kategorii narażenia, z wyjątkiem palaczy tytoniu w grupie o najwyższym stopniu narażenia (98,3% wartości oczekiwanej). Na podstawie zbiorczej analizy wszystkich wyników stwierdzono niewielki, aczkolwiek statystycznie znaczący związek między narażeniem na kontakt z sadzą techniczną a nieprawidłowościami wartości FVC i FEV<sub>1</sub>. Autorzy opisali własne odkrycia jako „wskazujące na niedrażniący wpływ na drogi oddechowe” (Gardiner *et al.*, 1993).

Spośród 1096 pracowników poddanych rentgenowi klatki piersiowej, u 9,9% obserwowano odczyty z wartością 1/0 (drobne zagęszczenia) lub wyższą na podstawie systemu oceny stosowanego przez Międzynarodową Organizację Pracy (ILO) w celu interpretowania obrazów klatki piersiowej pod kątem pylicy płuc. Jednakże wyniki te były w rzeczywistości niższe od średnich odczytów źródłowych obrazów klatki piersiowej dla populacji europejskiej (11,3%) nienarażonej na oddziaływanie pyłów (Meyer *et al.*, 1997). Z całej grupy badawczej u trzech osób obserwowano wartość 2/2 lub wyższą (większe natężenie drobnych zagęszczeń).

Dane dla fazy II i III zostały również opublikowane (Gardiner *et al.*, 2001 i Van Tongeren *et al.*, 2002). Faza II objęła 2955 osób. Około 48% osób z całej grupy paliło papierosy. Wartość średnia narażenia wynosiła 0,81 mg/m<sup>3</sup> (frakcja wdychalna), co stanowi wartość o ok. 50% mniejszą od wyników odnotowanych w fazie I.

W fazie III wzięło udział 95% osób, z czego 45% to palacze.

Wartość średnia narażenia wynosiła 0,57 mg/m<sup>3</sup> (frakcja wdychalna), czyli mniej niż w fazie II. Średni wiek badanych pracowników to 41 lat, natomiast średnia długość zatrudnienia w tej branży to 15 lat.

Autorzy badania stwierdzili, że obecność sadzy technicznej miała znaczny wpływ na większość objawów dotyczących układu oddechowego oraz funkcji płuc, jednakże wskazali również braki w informacjach o objawach: „wyniki dotyczące objawów w układzie oddechowym mogły być obarczone błędem, dlatego ich interpretacji należy dokonywać z dużą ostrożnością” (Gardiner *et al.*, 2001). Mimo stwierdzenia nieprawidłowości w funkcji płuc w związku z występowaniem narażenia, wartość procentowa przewidywanych wartości dla funkcji płuc przekroczyła 100% dla FEV<sub>1</sub> i FVC, czyli kluczowych parametrów do oceny pracy tych organów. Wyniki te sugerują, że wnioski dotyczące konsekwencji zdrowotnych kontaktu z sadzą techniczną opierały się bardziej o statystycznie istotne wartości, niż o dowody kliniczne.

W ramach badania przekrojowego w zakładzie produkującym sadzę techniczną w Niemczech przeprowadzono 677 testów wśród pracowników narażonych na kontakt z sadzą. Nie stwierdzono znaczącego związku między nadmierną reaktywnością oskrzeli (na podstawie pletyzmografii ciała) a narażeniem na kontakt z substancją (Kuepper *et al.*, 1996). Narażenie na styczość z sadzą techniczną nie powodowało zwiększenia ryzyka wystąpienia nieprawidłowości ani osłabienia pracy płuc u osób niepalących lub byłych palaczy.

W badaniu przeprowadzonym w 1975 roku na terenie b. Jugosławii stężenie respirabilnego pyłu sadzy technicznej wyniosło 7,2 mg/m<sup>3</sup> oraz 7,9 mg/m<sup>3</sup> (Valic, 1975). W grupie 35 osób odnotowano nieznaczny spadek wartości FEV<sub>1</sub> wśród osób palących. W przypadku grupy składającej się z osób niepalących nie wykazano żadnego powiązania. Badania dotyczące wy- miarów cząstek przeprowadzone w zakładach produkcji sadzy technicznej w Europie Zachodniej oraz Ameryce Północnej (Kerr, 2002; Kuhlbusch, 2004) wykazały, że skala stężenia pyłu respirabilnego odnotowanego w b. Jugosławii w 1975 r. wskazuje na niezwykle wysokie poziomy narażenia dla pyłu całkowitego i wdychalnego.

#### **Badania zachorowalności w Ameryce Północnej**

Badania zachorowalności u pracowników mających styczość z sadzą techniczną przeprowadzane są w USA od ponad 50 lat. Ostatnie badania obejmowały ponad 1000 pracowników i miały na celu zbadanie związku pomiędzy narażeniem na sadzę techniczną a objawami wskazującymi na schorzenia płuc (Harber *et al.*, 2003). Wyniki tych badań miały znaczący wpływ na ustanowienie wartości ACGIH TLV® dla sadzy technicznej. 1175 pracowników z 22 zakładów z Ameryki Północnej zostało poddanych badaniom funkcji płuc. Ponadto wypełnili oni kwestionariusz dotyczący zagadnień zdrowotnych. Analizy wykazały związek pomiędzy kumulacją narażenia a niewielkimi nieprawidłowościami w funkcji płuc (FEV<sub>1</sub>). Nie wykazano wpływu na występowanie objawów lub wskaźniki funkcji płuc w przypadku narażenia występującego w ostatnim czasie. Wyniki wskazywały, że narażenie na sadzę techniczną na poziomie 1,0 mg/m<sup>3</sup> w okresie 40-letnim mogło skutkować spadkiem wartości FEV<sub>1</sub> o 27 ml, poza normalnym, postępującym wraz z wiekiem spadkiem o ok. 30 ml rocznie lub łącznie 1200 ml.

Wcześniej (przed rokiem 2003) przeprowadzono badanie kliniczno-kontrolne zachorowalności w siedmiu zakładach produkujących sadzę techniczną w USA (Robertson i Ingalls, 1989). Pracownicy, którzy złożyli wnioski o odszkodowania wskutek występujących chorób, w szczególności schorzeń układu oddechowego i krążeniowego, zostali poddani badaniom dotyczącym narażenia na sadzę techniczną. Bazując na przybliżonych wartościach dla kumulacji pyłu, nie stwierdzono znaczącego związku pomiędzy kontaktem z sadzą techniczną a występowaniem zgłaszanych chorób.

Poza pomiarem wskaźników dla funkcji płuc, objawów chorobowych czy zwłóknień, pracowników w USA poddano również badaniom zachorowalności na raka dla przypadków wystąpienia nowotworu złośliwego, który nie skutkował śmiercią (Ingalls, 1950; Ingalls i Risquez-Iribarren, 1961; Robertson i Ingalls, 1989). Dane zachorowalności na nowotwory wśród osób pracujących przy produkcji sadzy technicznej porównano zarówno z danymi dotyczącymi pracowników niemających kontaktu z sadzą, oraz danymi dotyczącymi zachorowalności na nowotwór z różnych stanów. Badania te nie wykazały podwyższonej zachorowalności na raka.

Ponadto na tej samej grupie osób przeprowadzono badania zagnieżdżone (Robertson i Ingalls, 1989). Podmiot badania stanowił przykładowy członek populacji, który złożył wniosek o odszkodowanie w związku ze zdiagnozowanym nowotworem złośliwym lub chorobą układu krążeniowego bądź oddechowego. Dla każdego pracownika przypisano dwa parametry i oszacowano wartość kumulacji narażenia na kontakt z sadzą techniczną poprzez powiązanie mierzonych stężeń substancji z konkretnymi kategoriami pracy. Badanie nie wykazało statystycznie istotnego wzrostu ryzyka wystąpienia nowotworu złośliwego.

#### **Raport dotyczący narażenia na sadzę techniczną**

Mimo, że raporty z analizy przypadku mają ograniczone znaczenie w medycynie pracy, można je wykorzystać do wskazania nietypowych przypadków. Raport z 2012 roku opisuje przypadek „44-letniego mężczyzny, który naraził się na wzmożony kontakt z substancją, gdy operowany przez niego żuraw uderzył w ciężarówkę z przyczepą pełną sadzy technicznej”. Tydzień później odnotowano u niego spłycenie oddechu oraz kaszel. Badania funkcji płuc wykazały łagodny zator. „Po zastosowaniu flutykazonu i salmeterolu odnotowano u pacjenta zmniejszenie objawów oraz powrót wyniku spirometrycznego do prawidłowej wartości”. (Halemarium, 2012) Wyciągnięto następujący wniosek: „nadmierny kontakt z sadzą techniczną może powodować choroby układu oddechowego oraz zatorowe upośledzenie dróg oddechowych”.

Mimo to ten niecodzienny przypadek miał szczęśliwe zakończenie. Niemniej jednak raport podkreśla dużą istotność kontroli pyłów oraz udowadnia, że dosłownie każdy rodzaj pyłu może osłabić mechanizmy obronne organizmu oraz spowodować wystąpienie schorzenia, jeśli stopień narażenia na jego oddziaływanie będzie wysoki, a układ oddechowy pozostanie bez ochrony.

#### **Podsumowanie badań na pracownikach**

W badaniach umieralności analizowano ryzyko śmierci na

skutek choroby, w tym nowotworu, niezłośliwej choroby układu oddechowego oraz choroby układu krążeniowego. Badania te nie wykazały, jakoby wzrosła ogólna liczba przypadków śmiertelnych, w tym z powodu raka płuc, w wyniku narażenia na kontakt z sadzą techniczną.

Badania zachorowalności przeprowadzono w celu sprawdzenia, czy kontakt z sadzą techniczną potęguje schorzenia układu oddechowego, osłabienie funkcji płuc lub nieprawidłowości obserwowane na zdjęciu klatki piersiowej. Długotrwały kontakt z sadzą techniczną w przemyśle wytwórczym może powodować nieznaczny spadek wartości  $FEV_1$  (27 – 48 ml), obok spadku o 1200 ml postępującego wraz z wiekiem dla 40-letniego okresu pracy. Na zdjęciach klatki piersiowej odnotowano drobne zmiany. Zagęszczenia widoczne na obrazie klatki piersiowej u osób mających styczność z sadzą techniczną zazwyczaj podobne są do tych, które obserwowano u osób nienarażonych na kontakt z pyłem, jednakże u niektórych osób z pierwszej grupy było ich odrobinę więcej. Badania nie wskazują, czy ma to związek z sadzą techniczną czy stanowi skutek, jaki można odnotować w przypadku innych, stosunkowo obojętnych, słabo rozpuszczalnych pyłów nieorganicznych.

Długotrwałe narażenie na kontakt z sadzą techniczną nie stwarza znaczącego zagrożenia dla zdrowia, ponad tym, jakie może przejawiać dowolny słabo rozpuszczalny pył przy bardzo wysokim stężeniu, tak jak opisano to w poprzednim raporcie. W zakładach produkcyjnych sadza techniczna unosząca się w powietrzu zawiera aglomeraty o dużych rozmiarach, które to mogą osadzać się w górnych drogach oddechowych. W przypadku wysokiego stężenia substancji może wystąpić kaszel i podrażnienie oczu. Zazwyczaj są to chwilowe symptomy, które nie mają długo- trwałego wpływu na funkcję płuc. Ponieważ sadza techniczna niemalże całkowicie składa się z węgla, pozostaje bezwładna i nie podlega procesom metabolizmu.

#### **Dalsze badania pracowników**

##### **Meta-analiza ryzyka choroby serca**

Najnowsze raporty, w tym szczegółowy raport The American Heart Association, podnoszą kwestię potencjalnego wpływu cząstek na wywoływanie lub rozwój chorób serca (Brook *et al.*, 2010). Aby zbadać potencjał wpływu na zdrowie pracowników mających styczność z sadzą techniczną, postanowiono wykonać analizy pojedyncze i złożone (metaregresja) trzech grup pracowników w USA, Niemczech i Wielkiej Brytanii. Wykonana zostanie rozszerzona analiza wskaźników SMR oraz analiza metodą regresji Coxa, w tym aktualizacja analizy śmiertelności w Wielkiej Brytanii. W związku z prawem ochrony prywatności w Niemczech poprzednie dane zostaną zniszczone, natomiast aktualizacje dla tamtejszej grupy pracowników nie będą już możliwe.

#### **Badania kliniczno-kontrolne w branży konsumenckiej**

W badaniu kliniczno-kontrolnym porównuje się przypadki wystąpienia danej choroby u osób, które charakteryzują podobne parametry demograficzne, np. wiek, płeć czy stanowisko pracy. Ich celem jest sprawdzenie, czy osoby cierpiące na dane schorzenie, np. raka płuc, były bardziej narażone na potencjalny czynnik zagrażający, niż osoby nie mające z nim styczności. Tego typu badania są pomocne przy ocenie

ryzyka wystąpienia rzadkich chorób, gdy dostępne są informacje o wielu przypadkach. Niestety głównym czynnikiem zmniejszającym dokładność takich badań jest „błąd odtwarzania przeszłości”, który polega na tym, że osoby cierpiące na poważną chorobę mogą nie pamiętać zbyt dobrze wydarzeń z przeszłości. Niemniej jednak na podstawie badań umieralności oraz badań kliniczno-kontrolnych można ocenić, czy zachodzi znaczące ryzyko, na przykład czy istnieje czynnik powodujący raka u ludzi.

Związek pomiędzy narażeniem na kontakt z sadzą techniczną w miejscu pracy a występowaniem raka płuc zbadano w ramach dwóch populacyjnych badań kliniczno-kontrolnych w Montrealu. (Parent *et al.*, 1996; Ramanakumar *et al.*, 2008). W ramach badania nr 1 w latach 1979–1986 przeprowadzono rozmowy odnośnie rodzaju stanowisk pracy oraz stopnia narażenia (857 przypadków, 533 kontrole dla populacji, 1349 kontrole dla nowotworu). Rozmowy dla drugiego badania przeprowadzono w latach 1996–2001 (1236 przypadków oraz 1512 kontrole). Uzyskano szczegółowe informacje dotyczące historii pracy oraz przeprowadzono analizę dowodów narażenia na kontakt z licznymi substancjami obecnymi w miejscu pracy, włączając sadzę techniczną. Ryzyko wystąpienia raka płuc przeanalizowano dla każdego rodzaju narażenia, stosując poprawkę dla kilku potencjalnych czynników, włączając palenie tytoniu. U osób narażonych na kontakt z sadzą techniczną w miejscu pracy nie wykryto zwiększonego ryzyka wystąpienia raka płuc.

### **Badania umieralności oraz zachorowalności wskutek styczości z sadzą techniczną Branża konsumencka**

Sadzę techniczną wykorzystuje się głównie w przemyśle gumowym. W mniejszym stopniu stosowana jest w produkcji tuszów i tonerów do drukarek. Poniżej zaprezentowano wnioski z ostatnich badań dotyczących umieralności i zachorowalności. Głównym celem raportu było zbadanie wpływu sadzy technicznej na wyniki różnych badań, a nie kompleksowa ocena ryzyka wystąpienia raka lub zachorowalności na choroby w danej branży.

#### **Badania umieralności w przemyśle gumowym**

Jednym z najpowszechniejszych zastosowań sadzy technicznej jest produkcja wyrobów gumowych, głównie opon dla samochodów osobowych i ciężarowych oraz innych rozwiązań w transporcie. W przemyśle gumowym przeprowadzono liczne badania epidemiologiczne. W branży tej, poza sadzą techniczną, stosuje się inne substancje, np. przyspieszacze czy rozpuszczalniki. We wcześniejszych badaniach umieralności dla przemysłu gumowego brano pod uwagę obecność azbestu w zakładach produkcyjnych. Organizacja IARC sklasyfikowała pracę przy produkcji wyrobów gumowych jako zagrażającą nowotworem (Kategoria 1), jednakże nie wskazano konkretnej substancji go wywołującej (IARC, 1982; IARC, 1987).

W artykule z 1998 roku podsumowano badania na pracownikach przemysłu gumowego, które przeprowadzono w latach następujących po dokonaniu przez IARC analizy tej branży w 1982 i 1987 roku (Kogevinas *et al.*, 1998). Autorzy artykułu wyciągnęli następujący wniosek: „nadmierne ryzyko wystąpienia raka pęcherza moczowego, raka płuc oraz białaczki” w przemyśle gumowym w oparciu o przegląd 12 badań kohortowych w 9 krajach oraz licznych zagnieżdżonych badań kontrolnych i

badania grup społecznych. Nadmierne ryzyko wystąpienia raka płuc nie odnotowano w czterech badaniach kohortowych ze wskaźnikami SMR w przedziale 1,7-3,3. Nie stwierdzono nadmiernego ryzyka w innych badaniach kohortowych. Stwierdzono, że nie istnieją dowody na związek konkretnych rodzajów narażenia, np. styczości z sadzą techniczną, a ryzykiem wystąpienia raka.

Następnie przeprowadzono badanie obejmujące blisko 9000 osób zatrudnionych w przemyśle gumowym w Niemczech w celu oceny ryzyka wystąpienia raka w związku z wykorzystaniem konkretnych substancji (Straif *et al.*, 2000). Autorzy oznajmili, że było to pierwsze tego typu badanie w przemyśle gumowym, jeśli chodzi o analizę ryzyka nowotworu. Badanie objęło 8000 pracowników, jednakże nie odnotowano związku przyczynowo-skutkowego między substancją a ryzykiem wystąpienia nowotworu. Badacze sugerowali, że ryzyko wystąpienia raka obserwowane w przemyśle gumowym było prawdopodobnie związane z narażeniem na styczość z azbestem i talkiem.

Badanie śmiertelności wśród ponad 17 000 pracowników wytwórni opon w Polsce nie wykazało zawyżonych wartości, jeśli chodzi o raka płuc (Wilczyńska *et al.*, 2001). Również badanie w dużym zakładzie produkcyjnym w USA obejmujące 3400 pracowników nie wykazało zawyżonej zachorowalności na raka płuc (Beall *et al.*, 2007).

Badania w przemyśle gumowym zapoczątkowała organizacja IARC w latach 80. ubiegłego wieku. W ciągu kilku ostatnich dekad zaszły korzystne zmiany technologiczne, jeśli chodzi o procesy produkcyjne oraz kontrolę narażenia na substancje niebezpieczne. Istnieje potrzeba zbadania, czy obecnie w przemyśle gumowym występuje takie samo ryzyko wystąpienia raka, jak w latach wcześniejszych. Informacje o najnowszych odkryciach przedstawiono poniżej.

Badanie dotyczące umieralności oraz przypadków raka wśród pracowników świeżo zatrudnionych do pracy w przemyśle gumowym w Wielkiej Brytanii w ciągu lat 1982-1991, nie wykazało wzrostu umieralności z powodu raka płuc (Dost *et al.*, 2007). Sugerowano, iż „zwiększone wartości SMR dla raka żołądka oraz raka płuc obserwowane w historycznych badaniach pracowników przemysłu gumowego w Wielkiej Brytanii nie będą występować w najnowszych badaniach”. Podobne badanie przeprowadzone w Niemczech nie wykazało statystycznie istotnego wzrostu przypadków raka. Autorzy podkreślili jednak, że pracownicy byli „jeszcze zbyt młodzi, aby można było wyciągnąć właściwe wnioski” (Taeger *et al.*, 2007).

Opublikowano badanie kohortowe umieralności pracowników włoskiego zakładu produkcji opon przeprowadzone dla lat 1962–2004 (Mirabelli *et al.*, 2012). Odnotowano znaczący spadek wskaźników SMR w badaniu 9501 pracowników, którzy zostali zatrudnieni między 1962, tj. w momencie uruchomienia zakładu, a rokiem 2000, biorąc pod uwagę wszystkie przyczyny, wszystkie rodzaje raka (w tym raka płuc), choroby sercowo-naczyniowe oraz choroby niedokrwienne serca. Osoby z tej grupy były względnie młode - do tej pory poniżej 10% zmarło. W związku z tym potencjał wykrycia niewielkich wzrostów ryzyka, jeśli chodzi o wykrycie rzadkich przypadków raka, był ograniczony. Planuje się dalsze badania epidemiologiczne dla tej grupy osób. Wskaźniki umieralności spośród 6246 pracowników włoskiej fabryki opon, których zatrudniono między 1954 a 2008



rokiem, były znacząco niższe niż oczekiwano, biorąc pod uwagę wszystkie rodzaje raka (SMR = 79) oraz wszelkie przyczyny (SMR = 85) (Pira *et al.*, 2012). Badanie nie wykazało nadmiernego ryzyka wystąpienia raka wśród mężczyzn zatrudnionych w fabryce po 1954 roku.

Paget-Bailly, po przeanalizowaniu 99 publikacji, odnotował znacząco podwyższone wskaźniki ryzyka względnego (meta-RR) dla raka krtani u pracowników w przemyśle gumowym (meta-RR 1,39; 95% CI: 1,13 - 1,71) (Paget-Bailly *et al.*, 2011). Nie wykazano, jakoby sadza techniczna stanowiła potencjalny czynnik wpływający na zwiększenie zapadalności na raka krtani.

Obserwacja kontrolna grupy ponad 12 000 pracowników w przemyśle gumowym w Niemczech wykazała znacząco podwyższone wskaźniki SMR dla raka płuc oraz raka opłucnej u mężczyzn (Vlaaderen *et al.*, 2013). Zaobserwowano statystycznie istotne zwiększenie zachorowalności na raka płuc przy wskaźniku SMR 1,23 (95% CI: 1,12-1,35). Ponadto notowano wzrost zachorowalności na raka opłucnej na statystycznie istotnym poziomie, uzyskując SMR równy 2,57 (95% CI: 1,59-3,93). U kobiet również obserwowano podwyższone wskaźniki dla raka płuc. Obecność sadzy technicznej nie miała wpływu na wyniki.

Mimo, że w przemyśle gumowym istnieje podwyższone ryzyko niektórych nowotworów, żadne z badań nie wykazało, jakoby miało na nie wpływ kontakt z sadzą techniczną. Dotyczy to również ryzyka nowotworów wykazywanego w poprzednich badaniach.

Obecnie prowadzone w Europie badania dotyczące potencjalnych problemów zdrowotnych w przemyśle gumowym obejmują badania kontrolne osób badanych wcześniej w Wielkiej Brytanii (McElvenny, 2014). Prowadzone są badania retrospekcyjne, które obejmują ponad 40 000 pracowników. Zostanie dokonana ocena korelacji „dawka-reakcja” pod kątem substancji podejrzanych o rakotwórczość przy wykorzystaniu metody ilościowego modelowania narażenia w oparciu o dostępne dane pomiarowe z projektu EXASRUB (pył, spaliny, rozpuszczalniki i n-nitrozoaminy). Jest to największa i najbardziej istotna statystycznie grupa badanych tego typu, dlatego też zostanie przeprowadzona dogłębna analiza ilościowa narażenia.

### **Wnioski dotyczące ryzyka umieralności w przemyśle gumowym**

Badanie IARC z 2009 roku dotyczące przemysłu gumowego wykazało, że poza wyższym ryzykiem wystąpienia białaczki i chłoniaka u ludzi, istnieją wystarczające dowody na zwiększone ryzyko wystąpienia raka płuc, raka pęcherza moczowego oraz raka żołądka. Kwestia wpływu wykorzystania sadzy technicznej w przemyśle gumowym na zwiększenie wspomnianego ryzyka nie została poruszona (IARC, 2012).

### **Badania zachorowalności w przemyśle gumowym**

W świetle szeroko zakrojonych prac naukowych nad ryzykiem wystąpienia raka lub śmierci w przemyśle gumowym, jak i publikacji licznych badań, zdumiewający jest fakt, że w branży tej przeprowadzono stosunkowo niewiele badań zachorowalności. Jedno z takich badań przeprowadzono w wytwórni gumy w Iranie (Neghab *et al.*, 2011). W celu poznania potencjalnej reakcji płuc na styczość z sadzą techniczną w miejscu pracy, przeprowadzono wśród pracowników branży gumowej przekrojowe badanie zachorowalności.

Badanie objęło 72 pracowników magazynu, załadunku i okolicy mieszalnika, oraz 69 innych pracowników zakładu. Informacje o objawach uzyskiwano na podstawie kwestionariusza oraz badań funkcji płuc. Ocena narażenia obejmowana frakcją wdychalną i respirabilną. W grupie narażonej na kontakt z substancją odnotowano kaszel oraz świsty (odpowiednio 23,6% vs. 1,44% oraz 25% vs. 1,44).

Metodologia oceny narażenia w tym badaniu nie jest zbyt przejrzysta, ponieważ nie podano szczegółów odnośnie podstawowej strategii próbkowania (dane dotyczące powierzchni, osób, warunków produkcji, itp.). Niemniej jednak odnotowano podwyższone wartości narażenia. Obserwowane stężenie substancji było od pięciu do sześciu razy wyższe niż bieżące wartości wdychalne dla sadzy technicznej w Ameryce Północnej. Na uzyskane wyniki prawdopodobnie miał wpływ wysoki stopień narażenia na oddziaływanie dowolnego pyłu, zarówno reaktywnego, jak i obojętnego. W badaniu tym (1) obserwowano znacząco wyższe wartości narażenia, niż w przypadku historycznych i bieżących wartości OEL; (2) nie uwzględniano zabezpieczeń technicznych, zasad pracy i utrzymania ruchu, szkolenia pracowniczego oraz czynności BHP; ponadto (3) nie stosowano środków ochrony układu oddechowego.

### **Badania umieralności w związku z produkcją tonerów**

Sadza techniczna stosowana jest powszechnie do produkcji tonerów. W niektórych drukarkach laserowych oraz kserokopiarkach stosuje się tonery zawierające sadzę techniczną oraz polimery wrażliwe na wysoką temperaturę. Produkty te są powszechnie stosowane w firmach i domach na całym świecie. Informacje podane poniżej służą w celu podsumowania badań dotyczące produkcji tonerów, w ramach których przeanalizowano oddziaływanie sadzy technicznej.

Badanie retrospektywne dotyczące ryzyka umieralności obejmowało 33 671 osób pracujących przy produkcji tonerów (Abraham *et al.*, 2010). Badana grupa osób składała się z pracowników produkcji oraz serwisantów kserokopiarek pracujących w terenie. Wartość ogólna wskaźnika SMR dla populacji mającej styczność z tonerami wyniosła odpowiednio 0,65 i 0,84 dla mężczyzn i kobiet rasy białej. Wskaźniki SMR dla wszystkich rodzajów raka, w tym raka płuc, osiągnęły wartość poniżej 1,0. Po przeanalizowaniu 23 kategorii umieralności nie stwierdzono, jakoby styczność z tonerami zwiększała ryzyko śmierci ogólnej lub wskutek konkretnej przyczyny w danym przypadku.

### **Badania zachorowalności w związku z produkcją tonerów**

Badanie obejmujące 1504 mężczyzn pracujących w japońskiej firmie produkującej tonery i kserokopiarki wykazało, że nie istnieją dowody potwierdzające negatywne implikacje dla funkcji płuc lub obrazu klatki piersiowej (Kitamura *et al.*, 2014 a,b,c). Obserwowano wartości indywidualnej 8-godzinnej respirabilnej koncentracji pyłu od 0,012 mg/m<sup>3</sup> dla produkcji tonerów, do 0,989 mg/m<sup>3</sup> dla recyklingu tonerów i kserokopiarek. Odnotowano znacząco więcej przypadków duszności u osób mających styczność z tonerami w porównaniu do osób, które tej styczności nie miały. Nie odnotowano związku między występowaniem duszności a nieprawidłowościami w funkcji płuc lub zwłóknieniami widocznymi w obrazie klatki piersiowej. Obserwowano wyższą zachorowalność na astmę, niż w przypadku populacji w Japonii, zarówno u osób mających, jak i nie mających styczności z tonerami. (Kitamura *et al.*, 2014, a, b, c)

**ZAŁĄCZNIK B**

## Wybrane wartości dopuszczalne narażenia w miejscu pracy dla sadzy technicznej\*

<b>Kraj</b>	<b>Stężenie, mg/m<sup>3</sup></b>	
Argentyna	3,5; TWA	ACGIH® Amerykańskie Zrzeszenie Państwowych Higienistów Pracy
Australia	3,0; TWA, wdychalna	mg/m <sup>3</sup> miligramy na metr sześcienny
Belgia	3,6; TWA	DNEL Pochodny poziom niepowodujący zmian
Brazylia	3,5; TWA	GBP Granulowane biologicznie trwałe cząstki bez stwierdzonej toksyczności specyficznej (sadza techniczna nie widnieje w wykazie TRGS 900)
Kanada (Ontario)	3,5; TWA	
Chiny	4,0; TWA; 8,0; TWA, STEL (15 min)	
Kolumbia	3,0; TWA, wdychalna	
Czechy	2,0; TWA	
Egipt	3,5; TWA	
Finlandia	3,5; TWA; 7,0; STEL	
Francja – INRS	3,5; TWA/VME wdychalna	
Niemcy – MAK	0,3 x GBP gęstość w g/cm <sup>3</sup> , TWA, respirabilna; 4,0; TWA, wdychalna	Nano-GBP Pył biologicznie trwałych nano-substancji bez cech toksyczności specyficznej ani struktur włóknistych (sadza techniczna widnieje w wykazie BeKGS 527)
Niemcy – TRGS 900	0,5 x GBP gęstość w g/cm <sup>3</sup> , TWA, respirabilna; 10; TWA, wdychalna	NIOSH Krajowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy [USA]
Niemcy – BeKGS527	0,2 x nano-GBP gęstość w g/cm <sup>3</sup> , TWA, respirabilna – jeśli inne dane nie są dostępne	OSHA Administracja Bezpieczeństwa i Higieny Pracy
Hong Kong	3,5; TWA	PEL Dopuszczalna wartość narażenia
Indonezja	3,5; TWA/NAB	REL Zalecana dopuszczalna wartość narażenia
Irlandia	3,5; TWA; 7,0; STEL	STEL Dopuszczalna wartość krótkotrwałego narażenia
Włochy	3,5; TWA, wdychalna	TLV Wartość graniczna
Japonia – MHLW	3,0	TRGS Technische Regeln für Gefahrstoffe (Zasady techniczne dla preparatów niebezpiecznych)
Japonia – SOH	4,0; TWA; 1,0; TWA, respirabilna	TWA Średnia ważona dla okresu czasowego (8 godzin - jeśli nie określono inaczej)
Korea	3,5; TWA	
Malezja	3,5; TWA	
Meksyk	3,5; TWA	
Rosja	4,0; TWA	
Hiszpania	3,5; TWA (VLA-ED)	
Szwecja	3,0; TWA	
Wielka Brytania	3,5; TWA, wdychalna; 7,0; STEL, wdychalna	
Stany Zjednoczone	3,5; TWA, OSHA-PEL 3,0; TWA, ACGIH-TLV®, wdychalna** 3,5; TWA, NIOSH-REL	

**\*Prosimy zapoznać się z aktualnymi normami i przepisami dotyczącymi danej działalności.**

**\*\*Dalsze informacje dotyczące wyprowadzenia parametru ACGIH TLV® oraz Rozporządzenia EU REACH<sup>[4]</sup> dla parametru DNEL:**

Dnia 1 lutego 2011 roku Komitet ACGIH TLV® ogłosił przyjęcie nowego wskaźnika (TLV®) dla sadzy technicznej  $3 \text{ mg/m}^3$ , mierzonego jako frakcja wdychalna pyłu średniej ważonej w przeliczeniu na 8-godzinny okres odniesienia (TWA) (ACGIH, 2011). Aby dostosować się do wymogów Rozporządzenia UE REACH, Konsorcjum Carbon Black REACH (CB4REACH) dokonało wyliczenia pochodnego poziomu niepowodującego zmian (DNEL) dla sadzy technicznej w środowisku pracy o wartości  $2 \text{ mg/m}^3$ , mierzonego jako frakcja wdychalna pyłu średniej ważonej w przeliczeniu na 8-godzinny okres odniesienia (TWA). Wartość DNEL wprowadzono do raportu z przedłożenia dokumentacji rejestracyjnej dla sadzy technicznej, który został zaakceptowany przez Europejską Agencję Chemikaliów (ECHA) dnia 26 stycznia 2009 roku.

Wartości TLV® i DNEL zaczerpnięto z badania stopnia narażenia na oddziaływanie substancji w przypadku pracowników w USA (Harber *et al.*, 2003). Organizacja ACGIH (2011) oznajmiła, że „najbardziej prawdopodobnym skutkiem kontaktu z sadzą techniczną jest zapalenie oskrzeli, dlatego też zalecane wskaźniki TLV-TWA mają pomóc zapobiegać występowaniu tego schorzenia”. Instytucja ta również odnotowała „statystycznie znaczący, aczkolwiek drobny wzrost przypadków zapalenia oskrzeli (z 5% do 9%) wyłącznie u osób niepalących, dla których wartości narażenia wynosiły  $\geq 137,9 \text{ mg-lata/m}^3$ , co odpowiada  $3,44 \text{ mg/m}^3$  w okresie 40-letnim”. TLV® rzędu  $3 \text{ mg/m}^3$  (wdychalny) ma stanowić zabezpieczenie przed wystąpieniem zapalenia oskrzeli.

1. Wzrost wystąpień zapalenia oskrzeli u osób niepalących w przypadku kumulacji narażenia był statystycznie znaczący, jednakże niewielki (odpowiednio 10% lub 9% dla pentyli czwartego i piątego w odniesieniu do 5% dla pentyla o najniższym stopniu narażenia).
2. Ostatnie wskaźniki narażenia oparte o dane BHP z lat 2000-2001 nie wykazały wzrostu zapadalności na zapalenie oskrzeli, nawet w przypadku pentyla dla najwyższego stopnia narażenia równego  $3,8 \text{ mg/m}^3$ .
3. W przypadkach narażenia  $> 3,5 \text{ mg/m}^3$ , odnotowano spadki wartości  $FEV_1$ , jednakże mieszczą się one w ramach standardowych wartości średnich  $FEV_1$ . Organizacja ACGIH (2011) oświadczyła, że „zmian parametrów dla funkcji płuc przy takich poziomach narażenia nie wykorzystuje się jako podstawy dla rekomendacji dot. TLV-TWA, lecz do jej poparcia”. Dane z pomiarów funkcji płuc nie wykazują znaczących nieprawidłowości, poza typowym osłabieniem funkcji płuc związanym z wiekiem.

**Wyprowadzenie parametru DNEL**

Kwestie dotyczące wyprowadzenia parametru DNEL opisuje Raport Bezpieczeństwa Chemicznego zawarty w dokumentacji EU REACH dla sadzy technicznej, opracowany przez Konsorcjum Carbon Black REACH. Według tego raportu, Harber *et al.* (2003) opisywał zwiększenie liczby przypadków przewlekłego zapalenia oskrzeli dla pentyla o najwyższym stopniu narażenia, porównywalne z narażeniem na pył wdychalny o wartości  $138 \text{ mg-lata/m}^3$  lub średnim stężeniem substancji w 40-letnim okresie narażenia o wartości  $3,5 \text{ mg/m}^3$  [ $(138 \text{ mg-lata/m}^3)/(40 \text{ lat})$ ]. Ponadto wskazano, że zwiększenie liczby przypadków obserwowano także dla pentyla czwartego odzwierciedlającego kumulację narażenia. Tym samym zachodziła konieczność wskazania proggu niekorzystnego wpływu w oparciu o dane, które wskazywały, że nie stwierdzono zwiększenia zapadalności na schorzenie poniżej trzeciego pentyla dla kumulacji narażenia (Tabela 6 Harber *et al.*, 2003).

Autorzy badania nie stosowali poprawki dotyczącej wieku, w związku z czym istnieje możliwość, iż wiek pracowników dla pentyla piątego był wyższy, a tym samym byli oni bardziej podatni na choroby. Wartość graniczną ustalono na  $(3/5) \cdot 3,5 \text{ mg/m}^3 = 2 \text{ mg/m}^3$  (wdychalny), co odpowiada wartości DNEL dla organizmów ludzkich równej  $2 \text{ mg/m}^3$  (frakcja pyłu wdychalnego). Współczynnik 3/5 wykorzystano w celu uwzględnienia wartości granicznej niekorzystnego wpływu przypadającej pomiędzy trzecim a piątym pentylem, biorąc pod uwagę brak zastosowania korekty wieku. Ponieważ dla trzeciego pentyla nie obserwowano niekorzystnego wpływu, wartość graniczną oszacowano na podstawie skali ciągłego narażenia poprzez pomnożenie wartości piątego pentyla przez współczynnik 3/5.

<sup>[4]</sup> EU REACH - Rozporządzenie (WE) Nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego oraz Rady Europejskiej w sprawie rejestracji, oceny, udzielenia zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) z dnia 18 grudnia 2006 r.

## PRZYPISY

Abraham AG *et al.* Retrospective mortality study among employees occupationally exposed to toner. *J Occup Environ Med* 2010; 52 (10): 1035-41.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Committee on Industrial Ventilation: *Industrial Ventilation, A Manual of Recommended Practice*, 28th edition; ACGIH, Cincinnati, OH, 2013.

American Conference of Governmental Industrial Hygienists: *Threshold Limit Values for Chemical and Physical Agents and Biological Exposure Indices*. ACGIH, Cincinnati, OH, 2013.

American National Standards Institute: *American National Standard for Respiratory Protection*; ANSI Z88.2-1992, New York, NY, 1992.

ASTM *Standard Terminology Relating to Carbon Black*. Designation: D3053-15. ASTM International, 100 Barr Harbour Dr., P.O. box C-700 West Conshohocken, Pennsylvania USA

Beall C *et al.* Mortality and cancer incidence among tire manufacturing workers hired in or after 1962. *J Occup Environ Med* 2007; 49: 680-690.

Bergmann, C., Trimbach, J., Haase-Held, M., Seidel, A. "Consequences of European Directive 2005/69/EC for Tire Industry," *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, październik 2011.

Borm PJA, Cakmak G, Jermann E, Weishaupt C, Kempers P, van Schooten FJ, Oberdörster G oraz Schins RPF. (2005) Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 205 (2), 157-167.

Brook RD *et al.* Particulate matter air pollution and cardiovascular disease: Scientific statement from the American Heart Association. *Circulation* 2010; 121: 2331-2378.

Büchte SF, Morfeld P, Wellmann J, Bolm-Audorff U, McCunney RJ, Piekarski C. Lung cancer mortality and carbon black exposure: a nested case-control study at a German carbon black production plant. *J Occup Environ Med* 2006;48(12): 1242-1252.

Confined Space Entry, An AIHA Protocol Guide; American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA, 1995.

Crosbie, W.: *Respiratory Survey on Carbon Black Workers in the UK and the U.S.*; *Arch Environ Health* 1986; 41:346-53.

Dell L *et al.* A Cohort Mortality Study of Employees in the U.S. Carbon Black Industry. *J Occup Environ Med* 2006; 48: 1219-1229.

Dell L *et al.* Carbon Black Exposure and Risk of Malignant and Nonmalignant Respiratory Disease Mortality in the U.S. Carbon Black Industry Cohort; *J Occup Environ Med* 2015; 57: 984-997.

Donnet, J., R. Bausal, and M. Wang (eds.): *Carbon Black*, Science & Technology, 2nd edition; Marcel-Dekker, New York, NY, 1993.

Dost A *et al.* A cohort mortality and cancer incidence survey of recent entrants (1982-91) to the UK rubber industry: Findings for 1983-2004. *Occup Med (Lond)*. 2007; 57 (3): 186-90.

Driscoll KE, Deyo LC, Carter JM, Howard BW, Hassenbein DG and Bertram TA (1997) Effects of particle exposure and particle-elicited inflammatory cells on mutation in rat alveolar epithelial cells. *Carcinogenesis* 18(2) 423-430.

ECETOC 2013. *Poorly Soluble Particles/Lung Overload*, Technical Report No. 122 ISSN-0773-8072-122 (Print); ISSN-2073-1526-122 (Online)

Gardiner, K., N. Trethowan, J. Harrington, C. Rossiter, and I. Calvert: *Respiratory Health Effects of Carbon Black: A Survey of European Carbon Black Workers*; *Brit J Ind Med* 1993; 50:1082-1096.

Gardiner, K.: *Effects on Respiratory Morbidity of Occupational Exposure to Carbon Black: A Review*; *Arch Environ Health* 1995; 50:(1) 44-59.

Gardiner, K., van Tongeren, M., and J.M. Harrington: *Respiratory Health Effects from Exposure to Carbon Black: Results of the Phase II and III Cross-Sectional Studies in the European Carbon Black Manufacturing Industry*. *Occup Environ Med* 2001; 58:496-503.

Hailamariam Y, H. Mojazi Amiri and K. Nugent *Acute respiratory symptoms following massive carbon black exposure*. *Occup Medicine* 2012; 62:578-580.

Harber, P., H. Muranko, *et al*: *Effect of Carbon Black Exposure on Respiratory Function and Symptoms*; *J Occup Environ Med* 2003; 45: 144-155

Hodgson, J., and R. Jones: *A Mortality Study of Carbon Black Workers Employed at Five United Kingdom Factories Between 1947-1980*; *Arch Environ Health* 1985; 40:261-268.

Hamm St, Frey Th, Weinand R, Moninot G, and Petiniot N (2009). "Investigations on the extraction and migration behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from rubber formulations containing carbon black as reinforcing agent", *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, Vol. 82 No. 2.

Ingalls, T.: *Incidence of Cancer in the Carbon Black Industry*; *Arch Ind Hyg and Occup Med* 1950; 1:662-676.

Ingalls, T., and R. Riskey-Iribarren: *Periodic Search for Cancer in the Carbon Black Industry*; *Arch Environ Health* 1961; 2:429-433.



- Ingalls, T., and J. Robertson: Morbidity and Mortality from Cancer in the Cabot Corporation. Unpublished report, Framingham Union Hospital, Framingham, MA. 1975.
- ISO/TS 80004-1:2015 Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core Terms. International Standards Organization
- International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 65, Printing Processes and Printing Inks, Carbon Black and Some Nitro Compounds, Lyon, France; 149-262, 1996.
- International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 93, Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc. Lyon, France, 2010.
- International Agency for Research on Cancer: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Occupational Exposures in the Rubber Manufacturing Industry. Lyon, France, 2012.
- Kerr, S., J. Vincent, and H. Muranko: Personal Sampling for Inhalable Aerosol Exposure of Carbon Black Manufacturing Industry Workers; *J Appl Occup Environ Hyg* 2002; 17(10): 681-692.
- Kitamura H *et al.* (a) A cohort study of toner handling workers on inflammatory, allergic, and oxidative stress markers: Cross sectional and longitudinal analyses from 2003-2008 *Hum Exp Toxicol*; online as of July 24
- Kitamura H *et al.* (b) A cohort study on self reported respiratory symptoms of toner handling workers: Cross sectional and longitudinal analysis from 2003-2008. *BioMed Research International* 2014, Article ID 826757, 10 pages
- Kitamura H *et al.* (c) A cohort study using pulmonary function tests and x-ray examination in toner handling workers: Cross sectional and longitudinal analyses from 2003 to 2008. *Hum Exp Toxicol* published on line 16 July 2014.
- Kogevinas M *et al.* Cancer risk in the rubber industry: a review of the recent epidemiological evidence *Occup Environ Med* 1998; 55: 1-12
- Kuepper, H.U., R. Breitstadt, and W.T. Ulmer: Effects on the Lung Function of Exposure to Carbon Black Dusts – Results of a Study Carried out on 677 Members of Staff of the Degussa Factory in Kalscheuren/Germany. *Int Arch Occup Health* 1996; 68:478-483.
- Kuhlbusch, TAJ., S. Neumann, M. Ewald, H. Hufmann, and H. Fissan: Number Size Distribution, Mass Concentration, and Particle Composition of PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and PM<sub>10</sub> in Bag Filling Areas of Carbon Black Production; *J Occup Environ Hyg*, 2004; 1,660-671.
- Kuhlbusch, TAJ, H Fissan. Particle Characteristics in the Reactor and Pelletizing Areas of Carbon Black Production. *J Occup Environ Hyg* 2006; 3, 558-567.
- Long, CM, MA Nascarella, PA Valberg. Carbon Black vs. Black Carbon and Other Materials Containing Elemental Carbon: Physical and Chemical Distinctions. *Environmental Pollution*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.009>.
- McCunney, RJ, Valberg P, Muranko H, Morfeld, P "Carbon Black" in Patty's *Industrial Hygiene and Toxicology* 2012; pp 429-453
- McElvenny D *et al.* Cancer mortality in the British Rubber industry – a 45-year follow-up. *Occup Environ Med*. 2014 Jun; 71 Suppl 1:A88.
- Meyer, J., S. Islam, A. Ducatman, and R. McCunney: Prevalence of Small Lung Opacities in Populations Unexposed to Dust. *Chest* 1997; 111: 404-10.
- Mirabelli D *et al.* Cohort study of workers employed in an Italian tire manufacturing plant, 1962-2004 Morfeld P *et al* Carbon black and lung cancer-testing a novel exposure metric by multi-model inference *Am J Ind Med* 2009; 52: 890-89
- Morfeld P, Büchte SF, McCunney RJ, Piekarski C. Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Uncertainties of SMR Analyses in a Cohort Study at a German Carbon Black Production Plant. *J Occup Environ Med* 2006; 48, 1253-1264.
- Morfeld P, Büchte SF, Wellmann J, McCunney RJ, Piekarski C. Lung Cancer Mortality and Carbon Black Exposure: Cox Regression Analysis of a Cohort from a German Carbon Black Production Plant. *J Occup Environ Med* 2006; 48, 1230-1241.
- Morfeld P. Letter to the Editor. *Inhal Toxicol* 2007; 19: 195.
- Morfeld P and McCunney RJ. Carbon Black and Lung Cancer: Testing a New Exposure Metric in a German Cohort. *Am J Ind Med* 2007; 50 (8), 565-567.
- Morfeld P and McCunney RJ. Carbon Black and Lung Cancer – Testing a Novel Exposure Metric by Multi-model Inference. *Am J Ind Med* 2009; 52 (11), 890-899.
- Morfeld P and McCunney RJ. Bayesian bias adjustments of the lung cancer SMR in a cohort of German carbon black production workers. *J Occup Med Toxicol* 2010; 5: 23,
- Nagy, John: Explosibility of Carbonaceous Dusts, Report of Investigations 6597; U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C., 1965.
- NFPA 654. Standard for the Prevention of Fire and Dust Explosions from the Manufacturing, Processing, and Handling of Combustible Particulate Solids. National Fire Protection Association, 2013.
- National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH): Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Carbon Black; DHHS/NIOSH Pub. Nie. 78-204; Cincinnati, OH, 1978.

Neghab M *et al.* Symptoms of Respiratory Disease and Lung Functional Impairment Associated with Occupational Inhalation Exposure to Carbon Black Dust J Occup Health 2011; 53: 432–438

OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Organization for Economic Co-operation and Development. Test Guidelines 401 (acute oral LD50), 404 (skin corrosion/irritation), 405 (eye damage/irritation), 406 (sensitization).

Paget-Bailly, S, Cyr D, MS, and Luce D. Occupational Exposures and Cancer of the Larynx—Systematic Review and Meta-analysis; J Occup and Environ Med, 2011, 54(1):71-84

Parent ME, Siemiatycki J, Renaud G. Case-control study of exposure to carbon black in the occupational setting and risk of lung cancer. Am J Ind Med. 1996 Sep; 30(3): 285-92.

Pira E *et al.* Mortality From Cancer and Other Causes in an Italian Cohort of Male Rubber Tire Workers J Occup Environ Med 2012; 54: 345-349.

Ramanakumar AV, Parent ME, Latreille B, Siemiatycki J. Risk of lung cancer following exposure to carbon black, titanium dioxide and talc: results from two case-control studies in Montreal. Int J Cancer. 2008 Jan 1; 122(1): 183-9.

Rivin D. and R. Smith: Environmental Health Aspects of Carbon Black; Rubber Chemistry and Technology; 55(3) 707-761, 1982.

Robertson, J. and T. Ingalls: A Mortality Study on Carbon Black Workers in the United States from 1935-1974; Archives of Environmental Health 1980; 35 (3): 181-186.

Robertson, J. and T. Ingalls: A Case-control Study of Circulatory, Malignant, and Respiratory Morbidity in Carbon Black Workers in the U.S.; Am Ind Hyg Assoc J 1989; 50(10): 510-515.

Robertson, J., and K. Inman: Mortality in Carbon Black Workers in the U.S.; Brief Communication; J Occup Environ Med 1996; 38 (6): 569-570.

Sorahan, T., L. Hamilton, M. van Tongeren, K. Gardiner, and J. Harrington: A Cohort Mortality Study of U.K. Carbon Black Workers 1951-96; Am J Ind Med 2001; 39:158-170.

Sorahan, T., Harrington JM. A "Lugged" Analysis of Lung Cancer Risks in UK Carbon Black Production Workers; Am J Ind Med 2007; 50(8), 555-564.

Straif K, Keil U, Taeger D *et al.*; Exposure to nitrosamines, carbon black, asbestos, and talc and mortality from stomach, lung, and laryngeal cancer in a cohort of rubber workers. Am J Epidemiol, 2000; 152: 297–306.

Taeger D *et al.* Cancer and non-cancer mortality in a cohort of recent entrants (1981-2000) to the German Rubber Industry. Occup Environ Med 2007; 64: 560-561.

Valic, F., D. Beritic-Stahuljak, and B. Mark: A Follow-up Study of Functional and Radiological Lung Changes in Carbon Black Exposure; Int Arch Arbeitsmedizin. 1975; 34:51-63.

Vlaanderen J, Taeger D, Wellman J, Keil U, Schüz J, Straif K. Extended cancer mortality follow-up of a German rubber industry cohort. J Occup Environ Med. 2013; 55(8): 966-72.

van Tongeren, M., K. Gardiner, C. Rossiter, J. Beach, P. Harber, and J. Harrington: Longitudinal Analysis of Chest Radiographs from the European Carbon Black Respiratory Morbidity Study; Eur Respir J 2002; 20:417-25.

Wellmann, J, SK Weiland, G Klein, K Straif. Cancer Mortality in German Carbon Black Workers 1976-1998. Occup Env Med 2006; 63 (8), 513-521.

Wilczyńska U, Szadkowska-Stańczyk I, Szeszenia-Dąbrowska N, Sobala W, Strzelecka A (2001). Cancer Mortality in Rubber Tire Workers in Poland. International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health, 2001; 14(2), 115–125.

The International Carbon Black Association podejmuje wszelkie starania, aby wykaz literatury dotyczącej zagadnień zdrowotnych oraz informacji dotyczących środowiska naturalnego oraz kwestii dotyczących pracy w odniesieniu do sadzy technicznej był kompletny i aktualny. Aby uzyskać dalsze informacje, należy skontaktować się z dostawcą sadzy technicznej.



