

Ewa Gawęda

## NARAŻENIE ZAWODOWE NA METALE I METALOIDY ORAZ ICH ZWIĄZKI W PROCESACH RAFINACJI METALI CIĘŻKICH\*

EXPOSURE TO METALS, METALLOIDS AND THEIR COMPOUNDS IN HEAVY METALS REFINING

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych

Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie

### STRESZCZENIE

**Wstęp.** W procesach rafinacji metali ciężkich pracownicy są przede wszystkim narażeni na metale i metaloidy (As, Se) oraz ich związki. Ponadto zagrożenie stanowi kwas siarkowy oraz pyły (o zawartości około 2% wolnej krystalicznej krzemionki). **Material i metody.** Badaniem objęto kilkudziesięciu pracowników dwóch krajowych zakładów, zatrudnionych przy: rafinacji Cu, Pb, Zn, Cd i Ag oraz przy produkcji siarczanu niklu i selenu technicznego. Cd, Ni, Se, Cu, Pb, As i Ag oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z kuletą grafitową, ZnO (jako Zn) – metodą ASA z płomieniem powietrze-acetylen, kwas siarkowy metodą podaną w PN-91/Z-04056/02, a pyły (całkowity i respirabilny) metodą wagową. **Wyniki.** W powietrzu na stanowiskach pracy w obu zakładach stwierdzono duże stężenia ołowiu. Wskaźniki narażenia zawodowego na ołów na niektórych stanowiskach były znacznie wyższe od wartości NDS. Problem w jednym z zakładów stanowi też narażenie na arsen i jego związki. Stężenia pozostałych czynników nie przekraczają na ogół wartości NDS. **Wnioski.** Chociaż w wielu przypadkach nie ma zagrożenia ze strony pojedynczo rozpatrywanych metali i metaloidów, to sprawa wygląda inaczej jeżeli rozpatrywać łączne narażenie. Wskaźnik łącznego narażenia na większość z objętych badaniami stanowisk w obu zakładach dla występujących na danym stanowisku pracy metali i metaloidów jest wyższy od 1. Ryzyko zawodowe związane z narażeniem na metale i metaloidy jest więc na ogół w przemyśle rafinacji metali ciężkich duże, a nawet bardzo duże. Med. Pr. 2004; 55 (4): 307–312

**SŁOWA KLUCZOWE:** metale ciężkie, procesy rafinacji, powietrze stanowisk pracy, ocena narażenia

### ABSTRACT

**Background:** In the process of heavy metals refining, workers are first of all exposed to metals, metalloids (As, Se) and their compounds. Moreover, they are exposed to sulphuric acid and dusts (about 2% SiO<sub>2</sub>). **Materials and Methods:** Several dozen workers in two Polish plants were studied (Cu, Pb, Cd, Zn, and Ag refining processes, production of Ni sulphate and production of Se). Cd, Ni, Se, Cu, Pb, As and Ag were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) with graphite tube, whereas ZnO (as Zn) by AAS with air-acetylene flame. Sulphuric acid was determined by the method given in PN-91/Z-04056/02, and dust (total and respirable fraction) by gravimetric methods. **Results:** High concentrations of lead were found in the workplace air in both plants. Occupational exposure indicators for lead were much higher than the Polish MAC value. Exposure to arsenic and its compounds was a serious problem in one of the plants. Concentrations of the other chemical agents were generally below the Polish MAC values. **Conclusions:** Even though in many cases no risk is posed by individual metals and metalloids, total exposure is another matter. The total exposure indicator for present metals and metalloids at most workstations in both plants was higher than 1. In general, risk posed by metals and metalloids is high or even very high in the heavy metal refining industry. Med Pr 2004; 55 (4): 307–312

**KEY WORDS:** heavy metals, refining processes, workplace air, exposure assessment

Adres autorki: Czerniakowska 16, 00-349 Warszawa, e-mail: ewgaw@ciop.pl

Nadesłano: 25.05.2004

Zatwierdzono: 25.06.2004

© 2004, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

## WSTĘP

W artykule opublikowanym w czasopiśmie „Medycyna Pracy” w ubiegłym roku (1) przedstawiono wyniki wstępnych badań przeprowadzonych na stanowiskach pracy w 2 dużych (około 1500 oraz 500 osób zatrudnionych na produkcji) krajowych zakładach produkujących metale rafinowane (a więc metale o wysokim lub bardzo wysokim stopniu czystości), takie jak ołów, miedź, kadm, srebro, cynk. W zakładach tych prowadzona jest też powiązana z omawianym zagadnieniem produkcja siarczanu niklu (1) oraz selenu. Badania te pozwoliły określić, jakie substancje chemiczne należy oznaczać, aby przeprowadzać ocenę narażenia zawodowego, a następnie ryzyka związanego z narażeniem na te substancje. Badania-

mi objęto bardzo różne w aspekcie narażenia zawodowego (zróżnicowane zagrożenia i różna ich wielkość) stanowiska pracy, również stanowiska tzw. pomocnicze (jak ślusarz czy elektromonter).

W procesach rafinacji metali ciężkich pracownicy są przede wszystkim narażeni na metale i ich związki oraz metaloidy (arsen, selen) i ich związki. W powietrzu środowiska pracy występują metale i metaloidy o bardzo różnym stopniu szkodliwości. Niektóre są bardzo toksyczne (np. ołów, kadm lub arsen), inne należą do mniej niebezpiecznych dla zdrowia człowieka czynników (np. cynk). Takie czynniki jak kadm, czy arsen lub/i ich związki oprócz szeregu negatywnych skutków zdrowotnych mogą być przyczyną chorób nowotworowych (zaliczane są do czynników rakotwórczych). W procesach rafinacji metali ciężkich pracownicy są również narażeni na pyły (o zawartości SiO<sub>2</sub> poniżej 50%, z reguły około 2%) i takie związki nieorganiczne, jak kwas siarkowy (procesy elektrorafinacji miedzi, produkcja siarczanu niklu).

\* Praca wykonana w ramach programu wieloletniego pn. „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2002–2004. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy. Zadanie nr I-3.05. pt. „Badania dla oceny i ograniczenia narażenia na szkodliwe czynniki chemiczne w procesach rafinacji metali ciężkich oraz opracowanie zaleceń do profilaktyki”. Kierownik zadania: dr E. Gawęda.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań 2. etapu projektu, którego przedmiotem była ocena narażenia zawodowego na wybranych stanowiskach rafinacji metali ciężkich. W wyniku analizy wyników pomiarów uzyskanych podczas realizacji 1. etapu projektu przyjęto, że dalszymi badaniami należy objąć następujące metale i metaloidy: miedź (dymy tlenków), nikiel, kadm, ołów, cynk (interpretację wyników należy przeprowadzać w odniesieniu do ujętego w wykazie NDS i NDN tlenku cynku), srebro, selen, arsen, a ponadto kwas siarkowy oraz pyły. Poszczególne substancje oznaczano na tych stanowiskach, na których w wyniku przeprowadzonych w 1. etapie stwierdzono ich mierzalne ilości (1). Za niecelowe uznano kontynuowanie pomiarów stężeń antymonu (obecności antymonu nie stwierdzono na żadnym z objętych badaniami wstępnymi stanowisku pracy), tlenku wapnia, tlenku magnezu i żelaza (substancje te występowały w badanym powietrzu w bardzo małych ilościach).

## MATERIAŁ I METODY

Opracowana w ramach niniejszego projektu procedura oznaczania szeregu pierwiastków z jednej próbki powietrza została opublikowana jako tzw. metoda zalecana w wydawnictwie Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynn timerów Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy – Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy (2). Stanowi ona ponadto podstawę projektu Polskiej Normy.

Pomiary stężeń metali i ich związków w powietrzu na wybranych stanowiskach pracy przeprowadzono z zastosowaniem wspomnianej wyżej metody.

Próbki powietrza pobierano na filtry membranowe o średnicy porów 0,85 µm. Roztwory analizowanych próbek przygotowywano w następujący sposób: filtr z pobrana próbką umieszczano w zlewce teflonowej o pojemności około 50 ml i mineralizowano na płycie grzejnej z użyciem kwasu azotowego, w temperaturze około 140°C. Zmineralizowaną pozostałość przenoszono ilościowo z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego do kolby o pojemności 25 ml. Następnie pobierano określone objętości roztworu i sporządzano roztwory do oznaczania poszczególnych metali w rozcieńczonym roztworze HNO<sub>3</sub> (krotność rozcieńczenia dobierano tak, aby uzyskać wymagany poziom oznaczalności i uwzględniano w końcowych obliczeniach) (2).

Poszczególne pierwiastki oznaczano w roztworze rozcieńczonego kwasu azotowego (0,1 mol/l) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA). I tak:

- cynk – metodą (ASA) z płomieniem powietrze-acetylen
- kadm, nikiel, selen, srebro, miedź, ołów i arsen – metodą ASA z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana.

Kwas siarkowy oznaczano zgodnie z PN-91/Z-04056/02 (3). Do oznaczania pyłu całkowitego i respirabilnego zastosowano metody wagowe podane w PN-91/Z-04030 ark. 5 (4) i ark. 6 (5).

Stosowana aparatura:

- spektrofotometr absorpcji atomowej SP9 firmy Pye Unicam (Anglia) wyposażony w:

- lampy z katodą wnękową do oznaczania cynku,
- komputer SP9 firmy Pye Unicam PU 9090,
- kompresor powietrza PU 9003 firmy Pye Unicam (stały przepływ powietrza 4,5 l/min);

- spektrofotometr absorpcji atomowej SpectrAA 880 firmy Varian (Australia), w pełni zautomatyzowany, wyposażony w:

- automatyczny dozownik próbek,
- lampy z katodą wnękową do oznaczania poszczególnych pierwiastków (dla arsenu, selenu były to lampy o wysokiej jasności, tzw. UltraAA),
- kuwety grafitowe pokrywane pirolitycznie;

- spektrofotometr PU 8740 UV/VIS, firmy Philips (Anglia);

- aspiratory indywidualne: AP-2, firmy TWO-MET (Polska); GiLAir, firmy Gilian (USA).

Badaniami objęto kilkadziesiąt stanowisk pracy (na każdym po 2-4 pracowników wykonujących podobne czynności) w 2 krajowych zakładach rafinacji metali ciężkich (Zakład I i Zakład II). Próbki powietrza pobierano zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, podanymi w normie PN-Z-04008-7: 2002 (6) oraz w Arkuszu zmian do tej normy. Strumień objętości wynosił: od 1,3 do 1,8 l/min. Na każdym objętym badaniami stanowisku pobrano po 1 lub 2 próbki do oceny warunków pracy z NDS. Próbki powietrza do oceny zgodności warunków pracy z NDSCh pobrano tylko na stanowiskach, na których stosując zasadę „profesjonalnego osądu” uznano to za celowe (7). Próbki pobierano w lipcu/sierpniu 2003 r. (seria 1) oraz w kwietniu 2004 r. (seria 2).

## WYNIKI

Zakład I. Prowadzone procesy: rafinacja ołowiu, rafinacja miedzi, rafinacja srebra, produkcja siarczanu niklu(I), produkcja selenu technicznego.

Zakład II. Prowadzone procesy: rafinacja cynku, rafinacja ołowiu, rafinacja kadmu, produkcja srebra (okresowo).

Wyniki pomiarów stężeń metali i metaloidów w próbkach powietrza na wybranych stanowiskach pracy w Zakładzie I i Zakładzie II przedstawiono w tabelach 1 i 2. Pracowników objętych badaniami „przyporządkowano” do określonego procesu (bądź fazy procesu). Przyporządkowanie takie może mieć jednak raczej umowny charakter, gdyż podział na określone procesy nie w każdej sytuacji jest jasny czy w ogóle możliwy (w szczególności w Zakładzie II, gdzie produkcja wszystkich metali jest praktycznie rzecz biorąc prowadzona w jednym ciągu produkcyjnym). Nazwę stanowiska przyjęto taką jak w angażu pracownika, nie ma tu jednak mowy o przypisaniu pracownika do „miejsca”, pracownik wykonując określone czynności porusza się po wydziale, gdzie w jednej dużej hali prowadzone są różne procesy lub fazy procesów rafinacji poszczególnych metali. Dlatego wnioski

**Tabela 1.** Wskaźniki narażenia zawodowego dla czynników chemicznych na stanowiskach pracy w Zakładzie I  
**Table 1.** Exposure indicators of chemical agents at workstations in Plant I

Proces Process	Stanowisko Workstation	$C_w^{max}/C_w^{sr}$ mg/m <sup>3</sup>							$C_w^{sr}$ mg/m <sup>3</sup>	
		Pb	Cu	As	Ni	Ag	Se	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pył	
									całkowity	respirabilny
Rafinacja miedzi Copper refining	rafiniarz metali nieżelaznych Refiner of non-ferrous metals	0,182/ 0,082	0,243/ 0,092	0,047/ 0,013	-	0,024/ 0,013	-	-	3,9	0,7
	wytapiacz metali nieżelaznych Smelter of non-ferrous metals	0,187/ 0,126	0,254/ 0,126	0,021/ 0,010	-	0,009/ 0,008	-	-	4,9	0,9
	suwnicowy-wsadzarkowy Charging craneman	0,030/ 0,028	0,056/ 0,052	0,008/ 0,008	-	0,002/ 0,002	-	-	3,3	0,9
	sternik wagowego odlewania anod Steersman of gravimetric anode casting	0,034/ 0,033	0,084/ 0,077	0,008/ 0,006	-	0,008/ 0,005	-	-	2,7	0,6
	spustowy metalu i żużła Operator of drain off metals and slug	0,154/ 0,105	0,088/ 0,068	0,021/ 0,013	-	0,009/ 0,003	-	-	3,3	0,9
Elektrorefinacja miedzi Cooper electrorefining	elektrolizerowy 1 - Cu Elektrolizer 1 - Cu	0,015/ 0,011	0,035/ 0,029	0,002/ 0,001	-	-	-	0,69	2,2	0,7
	elektrolizerowy 2 - obiegu podkładowego Elektrolizer 2 - prime coat circulation	0,019/ 0,007	0,044/ 0,022	0,002/ 0,001	-	-	-	0,48	2,5	0,5
	wymieniacz elektrod electrode exchanger	0,016/ 0,015	0,026/ 0,17	n.w.	-	-	-	0,41	2,1	0,7
	operator urządzeń Installation operator	0,023/ 0,021	0,026/ 0,023	n.w.	-	-	-	0,50	1,9	0,5
Rafinacja ołowiu Lead refining	piecowy Furnace operator	0,393/ 0,277	0,085/ 0,055	0,019/ 0,010	-	0,009/ 0,004	-	-	4,3	0,9
Produkcja srebra Silver production	ługowniczy szlamu anodowego Leacher of anode slime	0,050/ 0,046	0,048/ 0,041	0,007/ 0,005	n.w.	0,038/ 0,037	0,017/ 0,017	-	1,9	0,5
	operator pieca Kaldo Kaldo furnace operator	0,068/ 0,055	0,017/ 0,017	0,008/ 0,006	n.w.	0,048/ 0,043	0,028/ 0,027	-	2,3	0,7
Produkcja siarczanu niklu Nickel sulfate production	aparatury oczyszczalni elektrolitu Electrolyte cleaner operator	0,042/ 0,034	0,029/ 0,024	0,006/ 0,004	0,015/ 0,010	n.w.	n.w.	1,18	1,1	0,4
Produkcja selenu technicznego Technical selenium production	aparatury produkcji selenu Operator of selenium production	0,013/ 0,010	0,015/ 0,007	0,002/ 0,002	n.w.	0,008/ 0,006	0,080/ 0,051	-	1,5	0,5

(-) Oznaczań danego czynnika nie wykonywano.

(-) Not determined.

n.w. - nie wykryto.

n.w. - not detected.

Oznaczalność stosowanych metod (dla objętości pobranego powietrza - 500 l):

Determinability of the methods used (for the volume of air samples - 500 l):

Pb - 0,002 mg/m<sup>3</sup>. Ni - 0,01 mg/m<sup>3</sup>.

Cd - 0,0003 mg/m<sup>3</sup>. Cu - 0,004 mg/m<sup>3</sup>.

As - 0,0004 mg/m<sup>3</sup>. Se - 0,004 mg/m<sup>3</sup>.

ZnO - 0,2 mg/m<sup>3</sup>. Ag - 0,002 mg/m<sup>3</sup>.

z badań w mogą mieć tylko charakter ogólny i to zarówno w odniesieniu do wielkości narażenia na poszczególne substancje jak i ewentualnie wielkości narażenia łącznego w procesach rafinacji metali ciężkich, a nie w odniesieniu do poszczególnych stanowisk.

Obliczone wskaźniki narażenia zawodowego ( $C_w$ ) na poszczególne substancje dla pracowników zatrudnionych na tym samym stanowisku różniły się ale nie były to różnice na

tyle istotne aby zmienić całościowy obraz. I tak na przykład, dla 4 pracowników wykonujących czynności rektyfikatorskiego w procesie produkcji cynku o wysokiej czystości uzyskano w serii 1. następujące wartości  $C_w$  dla ołowiu: 0,042; 0,028; 0,033; 0,038 mg/m<sup>3</sup>, a dla kadmu: 0,004; 0,004; 0,003; 0,007 mg/m<sup>3</sup>, a w 2. serii: 0,023; 0,038; 0,022; 0,034 mg/m<sup>3</sup> dla Pb i 0,003; 0,002; 0,003; 0,004 mg/m<sup>3</sup> dla Cd. Z kolei dla spustowego metalu i żużła (proces rafinacji mie-

**Tabela 2.** Wskaźniki narażenia zawodowego dla czynników chemicznych na stanowiskach pracy w Zakładzie II  
**Table 2.** Exposure indicators of chemical agents at workstations in Plant II

Proces Process	Stanowisko Workstation	$C_w^{max}/C_w^{sr}$ mg/m <sup>3</sup>					$C_w^{sr}$ mg/m <sup>3</sup>	
		Pb	Cd	As	ZnO	Ag	pył całkowity respirabilny	
Prażenie rud cynkowo-olowiowych Roasting of zinc and lead ores	operator 1 – urządzeń spiekalni Operator 1 – sintering devices	0,067/ 0,048	0,009/ 0,003	n.w.	0,32/ 0,15	-	0,9	0,5
	sternik urządzeń spiekalni Steersman of sintering devices	0,015/ 0,012	0,003/ 0,002	n.w.	n.w.	-	0,5	0,2
	operator 2 – urządzeń przygotowania wsadu Operator 2 – charge preparation devices	0,049/ 0,046	0,003/ 0,003	n.w.	0,08/ 0,06	-	0,8	0,4
Produkcja cynku w postaci surowej Production of zinc in a raw form	wytapiacz metali nieżelaznych Smelter of non-ferrous metals	0,105/ 0,085	0,004/ 0,004	0,004/ 0,003	0,73/ 0,41	n.w.	0,9	0,4
Produkcja ołowiu w postaci surowej Production of lead in a raw form	wytapiacz-odlewacz metali nieżelaznych Smelter-founder of non-ferrous metals	0,395/ 0,309	0,009/ 0,008	0,003/ 0,002	0,75/ 0,42	n.w.	4,1	1,6
Produkcja kadmu Cadmium production	wytapiacz metali nieżelaznych Smelter of non-ferrous metals	0,059/ 0,032	0,008/ 0,006	n.w.	n.w.	n.w.	1,1	0,6
Rafinacja ołowiu Lead refining	wytapiacz-odlewacz metali nieżelaznych Smelter-founder of non-ferrous metals	0,075/ 0,064	0,002/ 0,001	0,002/ 0,002	0,21/ 0,10	n.w.	0,7	0,4
	zuźlarz Cinder snapper	0,039/ 0,036	0,002/ 0,002	0,003/ 0,002	0,16/ 0,10	n.w.		
Rafinacja cynku Zinc refining	rafiniarz metali nieżelaznych Refiner of non-ferrous metals	0,048/ 0,028	0,002/ 0,002	0,002/ 0,001	0,57/ 0,35	n.w.	0,9	0,4
	rektyfikatorowy Rectification operator	0,042/ 0,035	0,007/ 0,004	0,001/ 0,001	0,45/ 0,28	-	0,8	0,6
Produkcja srebra Silver production	wytapiacz-odlewacz metali nieżelaznych Smelter-founder of non-ferrous metals	0,084/ 0,072	n.w.	0,002/ 0,002	0,20/ 0,12	0,040/ 0,034	0,7	0,3
Stanowiska pomocnicze Auxiliary workstations	ślusarz Fitter	0,004/ 0,002	0,002/ 0,002	n.w.	n.w.	-	2,6	1,0
	elektromonter Wireman	0,022/ 0,021	0,002/ 0,002	n.w.	0,45/ 0,22	-	0,8	0,3
	murarz pieców i urządzeń Furnace and device mason	0,002/ 0,002	n.w.	n.w.	0,51/ 0,25	-	0,7	0,4
	automatyk Automatic control engineer	0,037/ 0,024	0,003/ 0,002	n.w.	0,66/ 0,56	-	-	-

(-) Oznaczań danego czynnika nie wykonywano.

(-) Not determined.

n.w. - nie wykryto

n.w. - not detected.

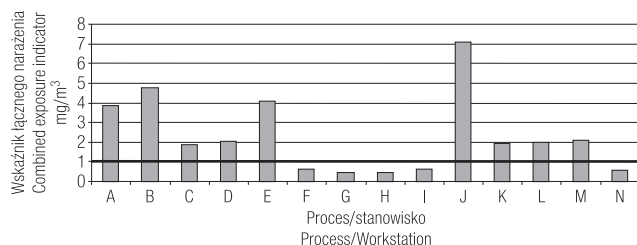
dzi – Zakład I) wskaźniki narażenia na ołów wynoszą: 0,095; 0,154; 0,126 mg/m<sup>3</sup> i na miedź: 0,069; 0,077; 0,050 mg/m<sup>3</sup> (seria 1.) oraz 0,053; 0,096; 0,073 mg/m<sup>3</sup> na ołów i 0,088; 0,055; 0,069 mg/m<sup>3</sup> na miedź (seria 2.). Ponadto nie stwierdzono w żadnym przypadku (ani w danej grupie pracowników ani porównując wyniki z 1. i 2. serii pomiarowej) aby wyznaczony wskaźnik narażenia zawodowego dla określonej substancji był znacząco wyższy od pozostałych. W tabelach zamieszczono więc wartości maksymalne wskaźników narażenia dla danego stanowiska ( $C_w^{max}$ ) oraz wartości średnie ( $C_w^{sr}$ ) – dla wszystkich objętych badaniami na danym stanowisku pracowników i z obu serii pomiarowych.

Na rycinach 1 i 2 przedstawiono wskaźniki (współczynniki) łącznego narażenia obliczone dla wartości średnich  $C_w^{sr}$  dla danego stanowiska (jako suma ilorazów tych wartości

i odpowiadających im wartości NDS), z uwzględnieniem wszystkich oznaczanych na danym stanowisku metali i metaloidów – a więc z włączeniem rakotwórczych. Ocena narażenia na czynniki rakotwórcze występujące w procesach rafinacji metali ciężkich będzie przedmiotem odrębnej analizy.

#### Próbki chwilowe (15-minutowe)

W wyniku analizy wyników badań wstępnych, których celem było ukierunkowanie badań właściwych i po dokonaniu osądu profesjonalnego w odniesieniu do objętych badaniami stanowisk pracy przeprowadzono również badania zgodności warunków pracy z NDSch. W badaniach wstępnych pobierano na danym stanowisku pracy 1 próbkę 30-minutową, w badaniach których dotyczy niniejszy artykuł pobierano po 2 próbki 15-minutowe w odstępie nie mniejszym od

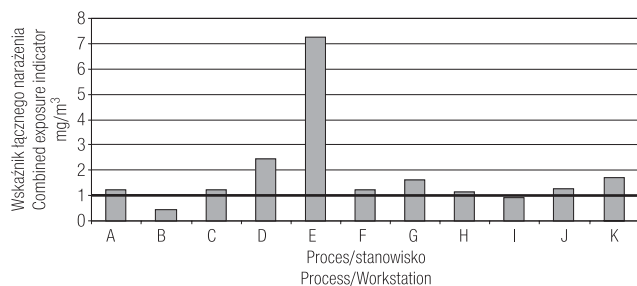


A - rafinacja CU/rafinarz; B - rafinacja Cu/wytapiacz; C - rafinacja CU/suwnicowy; D - rafinacja Cu/sternik E - rafinacja Cu/spustowy; F - elektorafinacja/elektrolizerowy 1; G - elektorafinacja/elektrolizerowy 2; H - elektorafinacja/wymieniarz elektrod; I - elektorafinacja/operator; J - rafinacja Pb/piecowy; K - produkcja Ag/lugowniczy; L - produkcja Ag/operator; M - produkcja siarczanu Ni/aparatowy; N - produkcja Se/aparatowy

A - Cu refining/Refiner; B - Cu refining/Smelter; C - Cu refining/Craneman; D - Cu refining/Steersman; E - Cu refining/Drainer; F - Electro-refining/Electrolyzer 1; G - Electro-refining/Electrolyzer 2; H - Electro-refining/Electrode exchanger; I - Electro-refining/Operator; J - Pb refining/Furnace operator; K - Ag production/Leacher; L - Ag production/Operator; M - Ni sulfate production/Installation operator; N - Se production/Installation operator

**Ryc. 1.** Łączne narażenie na metale i metaloidy na stanowiskach pracy w Zakładzie I.

**Fig. 1.** Combined exposure to metal and metalloids at workstations in Plant I.



A - prażenie rud/operator 1; B - prażenie rud/sternik; C - prażenie rud/operator 2; D - produkcja Zn/wytapiacz; E - produkcja Pb/wytapiacz-odlewacz; F - produkcja Cd/wytapiacz; G - rafinacja Pb/wytapiacz-odlewacz; H - rafinacja Pb/żuźlarz; I - rafinacja Zn/rafinarz; J - rafinacja Zn/rektyfikatorowy; K - produkcja Ag/wytapiacz-odlewacz

A - Roasting/Operator 1; B - Roasting of ores/Steersman; C - Roasting/Operator 2; D - Zn production/Smelter; E - Pb production/Smelter-founder; F - Cd production/Smelter; G - Pb refining/Smelter-founder; H - Pb refining/Cinder snapper; I - Zn refining/Refiner; J - Zn refining/Rectification operator; K - Ag production/Smelter-founder

**Ryc. 2.** Łączne narażenie na metale i metaloidy na stanowiskach pracy w Zakładzie II.

**Fig. 2.** Combined exposure to metal and metalloids at workstations in Plant II.

1 godziny - zgodnie z nową definicją NDSch (8). Jak już wspomniano, próbki do oceny warunków pracy z NDSch pobrano jedynie na tych stanowiskach, na których spodziewano się uzyskać wyniki znacząco wyższe od oznaczalności zastosowanych metod oznaczania poszczególnych substancji. W próbkach oznaczano tylko te czynniki, dla których w krajowych przepisach są wartości NDSch (selen, tlenek cynku, miedź, kwas siarkowy). Uzyskane wyniki wskazują, że na tych stanowiskach pracy, na których obserwuje się wysokie stężenia substancji, takich jak ołów (powyżej 1/2

wartości NDS), stężenia np. miedzi w próbkach chwilowych są również duże, przy czym nie stwierdzono przekroczeń wartości NDSch. Należy tu jednak stwierdzić, że akurat dla tych czynników, które mają określone wartości NDSch nie stwierdzono też, poza nielicznymi wyjątkami, przekroczeń wartości NDS. Natomiast substancje obecne w badanym powietrzu w znacznych ilościach (np. ołów) nie mają określonej wartości NDSch.

## OMÓWIENIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdziły, że największe zagrożenie w procesach rafinacji metali ciężkich stanowi ołów. Stwierdzenie to dotyczy nie tylko procesu produkcji czystego ołowiu. Duże narażenie na Pb występuje również w innych procesach rafinacji. Wskaźniki narażenia zawodowego dla ołowiu na wielu stanowiskach pracy są wyższe od wartości NDS ołowiu ( $0,05 \text{ mg/m}^3$ ), niekiedy bardzo wyraźnie (stanowisko wytapiacza i rafiniarza w procesie rafinacji miedzi czy operatora pieca w procesie rafinacji ołowiu - Zakład I, wytapiacza-odlewacza w procesie produkcji Pb w postaci surowej). Na innych stanowiskach również stwierdza się przekroczenia wartości NDS Pb, ale są to przekroczenia umiarkowane (1-2 wartości NDS).

W Zakładzie II gdzie jest prowadzona produkcja kadmu nie stwierdzono przekroczeń obowiązującej wartości NDS kadmu ( $0,01 \text{ mg/m}^3$ ), ale na niektórych stanowiskach (np. operator urządzeń spiekalni czy wytapiacz-odlewacz) wskaźnik narażenia na kadm jest tylko nieznacznie mniejszy od tej wartości. Należy podkreślić, że najwyższe stężenia kadmu oznaczono nie na stanowisku jego bezpośredniej produkcji, lecz na stanowiskach, na których teoretycznie powinno być go mniej. Widać więc, że przyporządkowanie stanowisk do procesów ma faktycznie jedynie charakter umowny.

Odrębny problem stanowi narażenie na arsen. Analiza wyników przeprowadzonych pomiarów pozwala stwierdzić, że arsen i przypuszczalnie związki arsenu są obecne w powietrzu na większości stanowisk pracy. I o ile w odniesieniu do Zakładu I gdzie są przede wszystkim realizowane procesy przetwórstwa miedzi, nie stanowi to specjalnego zaskoczenia (arsen towarzyszy miedzi w sposób naturalny), o tyle jego obecność na stanowiskach pracy w Zakładzie II nie jest już tak oczywista. Co prawda, oznaczone stężenia arsenu są niewielkie (poniżej 1/2 wartości NDS, która wynosi  $0,01 \text{ mg/m}^3$ ) niemniej jednak, ponieważ arsen i jego związki są czynnikami rakotwórczymi dla człowieka, do problemu oceny zagrożeń z nimi związanymi należy podchodzić ze zwiększoną uwagą. Natomiast stężenia arsenu na stanowiskach pracy w Zakładzie I są wyraźnie wyższe. Na niektórych stanowiskach wartość NDS jest znacznie przekroczona, np. na stanowisku rafiniarza. Małe stężenia arsenu są w zasadzie tylko przy elektorafinacji miedzi i przy produkcji selenu technicznego, na pozostałych stanowiskach są na ogół wyższe od 1/2 wartości NDS.

Większe stężenia miedzi występują jedynie na 2 stanowiskach (rafinarz i wytapiacz) w Zakładzie I. Na tych stanowi-

skach oznaczone stężenia są wyraźnie wyższe od wartości NDS dymów tlenków Cu ( $0,1 \text{ mg/m}^3$ ). Na pozostałych stanowiskach są niższe od wartości NDS.

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów nieco wyższe stężenia srebra występują jedynie przy jego produkcji, ale nie są to stężenia duże. Również nikiel i selen nie stanowią zagrożenia na objętych badaniami stanowiskach. Podobnie wygląda sprawa z cynkiem. Choć ilości substancji na stanowiskach pracy w Zakładzie II są porównywalne ze stężeniami ołowiu, to w odniesieniu do NDS tlenku cynku ( $5 \text{ mg/m}^3$ ) są to ilości nieistotne w aspekcie zagrożeń dla zdrowia.

Na stanowiskach, na których pracownicy są narażeni na kwas siarkowy jedynie podczas produkcji siarczanu niklu przekroczona jest wartość NDS ( $1 \text{ mg/m}^3$ ). W procesach elektrorafinacji miedzi oznaczone stężenia kwasu siarkowego są co najwyżej wyższe od 1/2 wartości NDS.

Stężenia pyłu (zawartość wolnej krystalicznej krzemionki - WKK - w pyłe wynosiła od 1,4 do 2,6%) na objętych badaniami stanowiskach pracy nie są duże. Jedynie w 3 przypadkach (stanowisko wytapiacza i piecowego w Zakładzie I oraz wytapiacza-odlewacza w Zakładzie II) obowiązująca wartość NDS dla pyłu całkowitego ( $4 \text{ mg/m}^3$  - pyły zawierające od 2 do 50% WKK) była nieznacznie przekroczona. Dla frakcji respirabilnej pyłu przekroczenie wartości NDS ( $1 \text{ mg/m}^3$ ) stwierdzono tylko na stanowisku wytapiacza-odlewacza w Zakładzie II).

O ile jednak w wielu przypadkach nie ma zagrożenia ze strony poszczególnych metali i metaloidów (pierwiastek i jego związki), rozpatrywanych pojedynczo, o tyle sprawa wygląda inaczej jeśli na tych stanowiskach rozważyć łączne narażenie. Na większości z objętych badaniami stanowisk i to zarówno w Zakładzie I jak i w Zakładzie II wskaźnik łącznego narażenia na metale i metaloidy jest wyższy od 1, niekiedy nawet znacznie. Jedynie na stanowiskach pracy w procesach elektrorafinacji miedzi oraz w procesie produkcji selenu nie

stwierdzono zagrożeń dla zdrowia pracowników ze strony obecnych w badanym powietrzu metali i metaloidów, rozważanych łącznie. W pozostałych przypadkach (z nielicznymi wyjątkami - np. stanowisko sternika w Zakładzie II, jak również na stanowiskach pomocniczych) ryzyko związane z narażeniem na te czynniki jest duże, albo nawet bardzo duże.

## PIŚMIENNICTWO

1. Gawęda E.: Zagrożenia chemiczne w procesach rafinacji metali ciężkich. *Med. Pr.* 2003; 54 (6): 543-548.
2. Gawęda E.: Metale i metaloidy oraz ich związki - metoda oznaczania. *Podstawy Metody Oceny Środ. Pr.* 2003; 4 (38): 111-119.
3. PN-91/Z-04056/02: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości kwasu siarkowego i trójtlenku siarki. Oznaczanie kwasu siarkowego i trójtlenku siarki metodą turbidymetryczną. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991.
4. PN-91/Z-04030/05: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu całkowitego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991.
5. PN-91/Z-04030/06: Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Oznaczanie pyłu respirabilnego na stanowiskach pracy metodą filtracyjno-wagową. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, Warszawa 1991.
6. PN-Z-04008-7:2002: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników oraz Arkusze zmian do PN-Z-04008-7. Polski Komitet Normalizacji, Warszawa 2002.
7. Gromiec J.P.: Krótkoterminowe normatywy w Polsce i na świecie - koncepcja, interpretacja i proponowana strategia pomiarowa stężenia chwilowego. *Med. Pr.* 2003; 54 (5): 457-463.
8. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU* 2002, nr 217, poz. 1833.