

Ewa Gawęda

## NARAŻENIE ZAWODOWE NA RAKOTWÓRCZE METALE I METALOIDY W PROCESACH RAFINACJI METALI CIĘŻKICH\*

OCCUPATIONAL EXPOSURE TO CARCINOGENIC METALS AND METALLOIDS IN REFINING OF HEAVY METALS

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych

Centralnego Instytutu Ochrony Pracy – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie

### STRESZCZENIE

**Wstęp.** Przedstawiono wyniki pomiarów stężeń w powietrzu rakotwórczych metali (kadm, nikiel) oraz metaloidów (arsen) i ich związków na stanowiskach pracy w procesach rafinacji metali ciężkich. **Materiał i metoda.** Badania przeprowadzono w 2 dużych polskich zakładach przemysłowych (huta miedzi – Zakład I i huta metali nieżelaznych – Zakład II), na kilkudziesięciu stanowiskach pracy przy rafinacji: miedzi, cynku, kadmu, ołowiu, srebra oraz produkcji siarczanu Ni(I) i selenu. Badane pierwiastki oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową. Próbkę powietrza pobierano zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej. **Wyniki.** Obecność arsenu stwierdzono w powietrzu na większości z objętych badaniami stanowisk pracy w obu zakładach. W Zakładzie I narażenie na arsen było zróżnicowane, od bardzo małego w procesie elektrorefinacji miedzi do wyższego od wartości NDS w procesach rafinacji miedzi i od 0,5 wartości NDS przy produkcji srebra. W Zakładzie II oznaczone stężenia arsenu były mniejsze, nie mniej jednak średnie wartości współczynnika narażenia zawodowego były na ogół wyższe od 0,1 wartości NDS. Narażenie na kadm występuje jedynie w Zakładzie II – największe stwierdzono na stanowiskach pracy w procesie rafinacji ołowiu oraz w procesie rafinacji kadmu. Wskaźniki narażenia zawodowego  $C_w$  nie przekraczały jednak wartości NDS dla kadmu. Obecność niklu stwierdzono jedynie na stanowiskach pracy przy produkcji  $NiSO_4$  – oznaczone stężenia były jednak bardzo małe (ułamki wartości NDS). **Wnioski.** Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że celowe jest rutynowe wykonywanie pomiarów stężeń arsenu na wszystkich stanowiskach pracy w procesy produkcji metali ciężkich o wysokim stopniu czystości. Med. Pr., 2005;56(2):161–165

Słowa kluczowe: metale ciężkie, procesy rafinacji, rakotwórcze metale i metaloidy, narażenie zawodowe.

### ABSTRACT

Background: The article presents the results of measurements of carcinogenic metals (cadmium, nickel) and metalloids (arsenic) concentrations in the workplace air in processes of heavy metals refining. Materials and Methods: The tests were conducted in two large Polish plants (copper smelter – Plant I, non-ferrous metals smelter – Plant II) at a few dozen workstations in copper, zinc, cadmium, lead, silver refining, sulphate Ni(I), and selenium production. The tested elements were determined by atomic absorption spectrometry with graphite tube (AAS-GT). Air samples were taken according to the principles of personal dosimetry. Results: The presence of arsenic in the workplace air was found in both plants. In Plant I, exposure to arsenic was diversified – from very low in copper electro-refining processes, to higher than the Polish MAC value in copper, and higher than 0.5 Polish MAC value in silver refining processes. In Plant II, the amounts of arsenic determined in the air were smaller, however, the average values of occupational exposure factor were frequently higher than Polish MAC value of 0.1. Exposure to cadmium occurs only in Plant II. The highest exposure was found at workstations in the lead and cadmium refining processes. But even in these processes, occupational exposure factors  $C_w$  did not exceed the Polish MAC value for cadmium. The presence of nickel was found only at workstations with  $NiSO_4$  production, however, its concentrations were very low (fractions of the Polish MAC value). Conclusions: The results of the tests show that routine measurements of arsenic concentrations should be recommended at all workstations in the production processes of metals with a high degree of purity. Med Pr 2005;56(2):161–165

Key words: heavy metals, refining processes, carcinogenic metals and metalloids, occupational exposure

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

Nadesłano: 18.03.2005

Zatwierdzono: 29.03.2005

© 2005, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

### WSTĘP

Narażenie na rakotwórcze metale i metaloidy występuje w polskim przemyśle m.in. w procesach rafinacji metali ciężkich (produkcji metali o wysokim lub

bardzo wysokim stopniu czystości). W artykule opublikowanym w *Medycynie Pracy* w 2004 r. (1) przedstawiono wyniki badań łącznego narażenia na metale i metaloidy oraz ich związki występujące na stanowiskach rafinacji metali ciężkich (rafinacja ołowiu, miedzi, kadmu, srebra, cynku oraz powiązana z omawianym zagadnieniem produkcja siarczanu niklu(I) i tzw. technicznego selenu) – z włączeniem rakotwórczych metali i metaloidów. W przeprowadzonych rozważa-

\* Praca wykonana w ramach programu wieloletniego pt. „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.

niach uwzględniono w łącznej ocenie narażenia również na metale i metaloidy rakotwórcze, gdyż oprócz tego, że mogą powodować raka, wykazują też działanie ogólne na organizm człowieka (podobnie jak metale nierakotwórcze). Zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami, jeżeli w powietrzu na stanowiskach pracy występuje kilka substancji chemicznych o podobnym charakterze działania toksycznego (w tym przypadku są to metale i metaloidy), ocenę łącznego narażenia przeprowadza się zgodnie z zasadą sumowania działania toksycznego. W tym celu oblicza się współczynnik łącznego narażenia. Zasada ta jednak nie dotyczy m.in. substancji o działaniu rakotwórczym. Dla każdej z tych substancji ocenę narażenia należy również przeprowadzić oddzielnie (niezależnie od oceny łącznej), porównując współczynnik narażenia zawodowego ( $C_w$ ) z wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia NDS tej substancji. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki oceny narażenia na rakotwórcze metale i metaloidy, występujące na objętych badaniami stanowiskach pracy.

W grupie rakotwórczych metali i metaloidów, występujących na stanowiskach rafinacji metali ciężkich (Grupa 1 wg klasyfikacji Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem – IARC), są: arsen i związki arsenu (2), kadm i związki kadmu (3), związki niklu (4). Do Grupy 1 IARC zalicza czynniki, w stosunku do których istnieją wystarczające dowody działania rakotwórczego dla ludzi (czynniki o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym). Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. (5) do substancji rakotwórczych kategorii 1 (substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka) należą: tlenek arsenu(III), tlenek arsenu(V), kwas arsenowy(V) i jego sole, tlenek niklu(II), tlenek niklu(IV), tritlenek diniklu, siarczek niklu(II), disiarczek triniklu, a do kategorii II (substancje, które rozpatruje się jako rakotwórcze dla człowieka) – tlenek kadmu(II), fluorokadmu, chlorek kadmu i siarczan(VI) kadmu(II). Ponadto do procesów, w których dochodzi do uwalniania substancji rakotwórczych zaliczono procesy technologiczne, związane z narażeniem na działanie pyłów, dymów i aerozoli, tworzących się podczas rafinacji niklu i jego związków – takim procesem jest proces produkcji siarczanu niklu(I). Nie wymieniono natomiast w wykazie substancji rakotwórczych arsenu w postaci metalicznej i kadmu, jak również wielu ich związków, nie figuruje również w wykazie związków rakotwórczych siarczan niklu(I).

W powietrzu środowiska pracy, podczas trwania określonego procesu technologicznego z udziałem metali (a więc i procesu rafinacji), nikiel, kadm i arsen występują w postaci dymu lub pyłu, które są mieszaniną cząstek określonego metalu i różnych jego związków. Skład tej mieszaniny (jakościowy i ilościowy) nie jest praktycznie znany w konkretnej sytuacji. Ponadto nie ma prostych możliwości oddzielenia poszczególnych frakcji (metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oznacza się sumaryczną zawartość niklu, kadmu czy arsenu w próbce), a wartość normatywu higienicznego (NDS) odnosi się do pierwiastka i jego związków. Należy więc przy dokonywaniu oceny narażenia zawodowego (w aspekcie częstotliwości wykonywania pomiarów) traktować arsen, kadm i nikiel oraz ich związki tak, jakby wszystkie one były rakotwórcze (bez względu na to czy sam nikiel, kadm lub arsen są sklasyfikowane jako rakotwórcze i czy w powietrzu na stanowisku pracy występują też inne ich związki niewymienione w wykazie substancji rakotwórczych lub niesklasyfikowane jako rakotwórcze). Stąd też przeprowadzona w niniejszym artykule analiza odnosi się do metalu i jego związków, a nie do jego poszczególnych związków emitowanych w poszczególnych procesach rafinacji.

## MATERIAŁ I METODY

Rakotwórcze metale i metaloidy oznaczano z zastosowaniem metody tzw. zalecanej, opublikowanej w PiMOŚP (6). Metoda ta obejmuje 13 pierwiastków, które można oznaczać z jednej próbki powietrza i była też stosowana do pomiarów stężeń pozostałych obecnych na stanowiskach rafinacji metali ciężkich metali i metaloidów (1).

### Metoda pomiaru

Absorpcyjna spektrometria atomowa z kuwetą grafitową i korekcją tła Zeemana

### Pobieranie próbek powietrza

Indywidualny pobór próbek (strumień objętości – 1,2–1,8 l/min; czas pobierania: 180–360 min.)

Próbki powietrza pobierano zgodnie z zasadami dozometrii indywidualnej, podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002 (7) z użyciem nitrocelulozowych filtrów membranowych Pragopor 4 (prod. Czechy)

o średnicy 37 mm i średnicy porów 0,85  $\mu\text{m}$ . Filtry mineralizowano z użyciem kwasu azotowego (temperatura – 140°C). Zmineralizowaną pozostałość przenoszono ilościowo z użyciem rozcieńczonego kwasu azotowego do kolby i sporządzano roztwór analizowanej próbki. Oznaczano sumaryczną zawartość Cd, As i Ni w pobranych próbkach powietrza.

Na każdym objętym badaniami stanowisku pobrano po 1 lub 2 próbki do oceny zgodności warunków pracy z NDS. Nie pobierano próbek „chwilowych”, gdyż ani arsen, ani kadm, ani nikiel nie mają ustalonej wartości NDSC<sub>h</sub>. W przypadku dozymetrii indywidualnej wskaźnik (współczynnik) narażenia zawodowego  $C_w$  jest równy średniemu stężeniu ważonemu dla zmiany roboczej.

Badaniami objęto kilkadziesiąt stanowisk pracy (na każdym po 2–6 pracowników wykonujących podobne czynności) w 2 polskich zakładach przemysłowych. Przeprowadzono po 2–4 serie badań w latach 2002–2004.

#### Aparatura

■ Spektrofotometr absorpcji atomowej SpectrAA 880 firmy Varian (Australia), w pełni zautomatyzowany, wyposażony w:

- automatyczny dozownik próbek
  - lampy z katodą wnątkową do oznaczania niklu i kadmu (dla arsenu była to lampa o wysokiej jasności, tzw. UltrAA)
  - kuwety grafitowe pokrywane pirolitycznie.
- Aspiratory osobiste AP-2 (TWO-MET – Poland); GiLAir (Gilian – USA).

#### Warunki oznaczania:

##### Arsen

- długość fali 193,7 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki – 10  $\mu\text{l}$
- temperatura spopielania – 800°C
- temperatura atomizacji – 2600°C; czas – 2 s

##### Nikiel

- długość fali 232,0 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki – 10  $\mu\text{l}$
- temperatura spopielania – 800°C
- temperatura atomizacji – 2400°C; czas – 2 s

##### Kadm

- długość fali 228,8 nm
- objętość wstrzykiwanej próbki – 10  $\mu\text{l}$
- temperatura spopielania – 250°C
- temperatura atomizacji – 1800°C; czas – 2 s.

Oznaczalność zastosowanej metody dla objętości pobranego powietrza 500 l wynosi:

- As – 0,0004 mg/m<sup>3</sup>
- Cd – 0,0003 mg/m<sup>3</sup>
- Ni – 0,01mg/m<sup>3</sup>.

#### WYNIKI

##### Zakład I

Liczba pracowników zatrudnionych na produkcji: około 1500 osób

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

##### Zakład II

Liczba pracowników zatrudnionych na produkcji: około 500 osób

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

##### Nikiel

W wyniku przeprowadzonych pomiarów stężeń niklu i jego związków w powietrzu, obecność tego metalu stwierdzono jedynie na stanowiskach pracy w procesie produkcji siarczanu niklu, prowadzonego w Zakładzie I. Na pozostałych stanowiskach pracy w Zakładzie I oraz w Zakładzie II obecności niklu nie stwierdzono. Stężenia niklu w powietrzu na stanowiskach przy produkcji NiSO<sub>4</sub> były bardzo małe. Wskaźniki zawodowego narażenia  $C_w$  nie przekraczały 0,019 mg/m<sup>3</sup> (zakres: 0,010–0,019 mg/m<sup>3</sup>; średnio: 0,015 mg/m<sup>3</sup>), co stanowi niewielki ułamek wartości NDS (0,25 mg/m<sup>3</sup>).

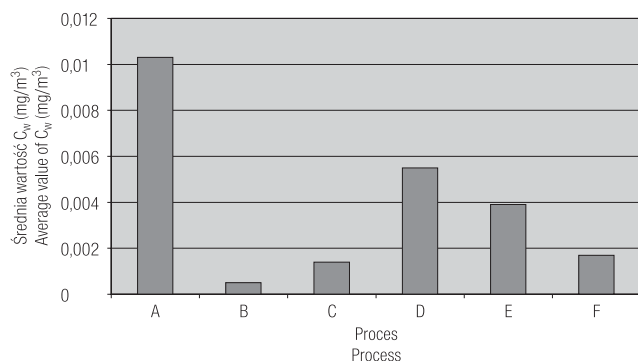
##### Arsen

Wyniki pomiarów stężeń arsenu w Zakładzie I przedstawiono na ryc.1, a w Zakładzie II na ryc. 2.

##### Kadm

Wyniki pomiarów stężeń kadmu w powietrzu na stanowiskach rafinacji metali ciężkich w Zakładzie II przedstawiono na ryc. 3. Na żadnym z objętych badaniami stanowisku pracy w Zakładzie I obecności kadmu nie stwierdzono.

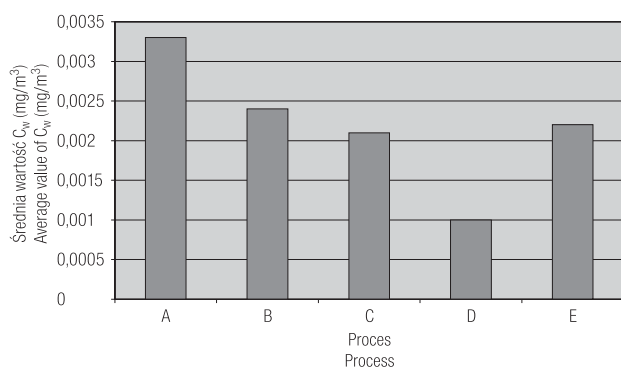
Przedstawione na rycinach 1–3 wskaźniki narażenia zawodowego na kadm oraz arsen są średnimi arytmetycznymi wyników uzyskanych dla poszczególnych stanowisk pracy w procesie produkcji określonego metalu ciężkiego (lub etapu procesu) i ze wszystkich serii pomiarowych. Celem niniejszych rozważań było



- A – rafinacja miedzi.  
A – Copper refining.  
C – rafinacja ołowiu.  
C – Lead refining.  
E – produkcja siarczanu niklu(I).  
E – Nickel(I) sulphate production.
- B – elektorafinacja miedzi.  
B – Copper electrorefining.  
D – produkcja srebra.  
D – Silver production.  
F – produkcja selenu.  
F – Selenium production.

Ryc. 1. Narażenie na arsen w Zakładzie I.

Fig. 1. Exposure to arsenic in Plant I.

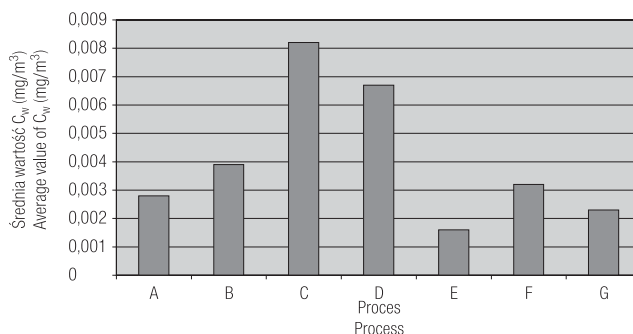


- A – produkcja cynku w postaci surowej.  
A – Production of zinc in a raw form.  
C – rafinacja ołowiu.  
C – Lead refining.  
E – produkcja srebra.  
E – Silver production.
- B – produkcja ołowiu w postaci surowej.  
B – Production of lead in a raw form.  
D – rafinacja cynku.  
D – Zinc refining.

Ryc. 2. Narażenie na arsen w Zakładzie II.

Fig. 2. Exposure to arsenic in Plant II.

bowiem raczej uzyskanie całościowego obrazu odnośnie do skali zagrożeń metalami rakotwórczymi w określonym procesie produkcyjnym i w procesach rafinacji metali ciężkich w ogólności, niż określenie wielkości narażenia na poszczególnych stanowiskach pracy, zwłaszcza, że wyniki pomiarów dla poszczególnych stanowisk przedstawiono we wspomnianym już artykule (1).



- A – prażenie rud Zn-Pb-Cd.  
A – Roasting of Zn-Pb-Cd ores.  
C – produkcja ołowiu w postaci surowej.  
C – Production of lead in a raw form.  
E – rafinacja ołowiu.  
E – Lead refining.  
G – produkcja srebra.  
G – Silver production.
- B – produkcja cynku w postaci surowej.  
B – Production of zinc in a raw form.  
D – produkcja kadmu.  
D – Cadmium production.  
F – rafinacja cynku.  
F – Zinc refining.

Ryc. 3. Narażenie na kadm w Zakładzie II.

Fig. 3. Exposure to cadmium in Plant II.

## OMÓWIENIE I WNIOSKI

Wyniki pomiarów przeprowadzonych na stanowiskach pracy w dwóch polskich dużych zakładach przemysłowych pozwalają stwierdzić, że o ile z niklem nie ma praktycznie żadnych problemów w procesach rafinacji metali ciężkich (narażenie jest bardzo małe, poniżej 0,1 wartości NDS), o tyle zupełnie inny obraz uzyskano w przypadku ekspozycji na arsen (Zakład I i Zakład II) i kadm (Zakład II).

Narażenie na kadm w Zakładzie II jest zróżnicowane. Największe narażenie stwierdzono na stanowiskach pracy w procesie rafinacji ołowiu (faza 1 – produkcja ołowiu w postaci surowej) oraz w procesie rafinacji kadmu, odpowiednio około 0,008 i 0,007  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Jednak nawet w tych procesach uzyskany dla poszczególnych stanowisk pracy  $C_w$  nie przekraczał wartości NDS (0,01  $\text{mg}/\text{m}^3$ ). Maksymalna wartość  $C_w$  (uzyskana dla 2 stanowisk pracy) wynosiła 0,009  $\text{mg}/\text{m}^3$ . W pozostałych procesach średnia wartość współczynnika  $C_w$  zawierała się w zakresie od około 0,0016 do około 0,0039  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

Arsen i jego związki są obecne w powietrzu na stanowiskach pracy zarówno w Zakładzie I jak i w Zakładzie II. W Zakładzie I narażenie na arsen jest zróżnicowane, od bardzo małego w procesach elektorafinacji

miedzi (średnio około  $0,0005 \text{ mg/m}^3$ ) do wyższego od wartości NDS (wynoszącej  $0,01 \text{ mg/m}^3$ ) – w procesie rafinacji miedzi. Przy czym, jak się wydaje, istotny problem może występować jedynie na stanowiskach pracy w procesie rafinacji miedzi i ewentualnie w procesie rafinacji srebra. W 1. przypadku przedstawiona na wykresie wartość średnia  $C_w$  nie pokazuje w adekwatny sposób faktycznej skali narażenia. Na poszczególnych stanowiskach uzyskano bowiem bardzo zróżnicowane wartości  $C_w$ , na niektórych stanowiskach  $C_w$  było dwu-, a w jednym przypadku nawet pięciokrotnie wyższe od wartości dopuszczalnej, na innych narażenie było bardzo małe (około  $0,001 \text{ mg/m}^3$ ). Dla stanowisk w procesie produkcji srebra wartości maksymalne  $C_w$  wynosiły dla arsenu około  $0,009 \text{ mg/m}^3$ , ale w żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczeń wartości NDS.

W Zakładzie II narażenie na arsen jest na ogół mniejsze, ale również występuje. Największe narażenie jest w procesie rafinacji cynku (faza 1 – produkcja cynku w postaci surowej), ale  $C_w$  nie jest na ogół wyższe od około  $1/3$  wartości NDS. Należy tu jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że na wielu stanowiskach pracy w Zakładzie II jednocześnie występuje narażenie i na kadm i na arsen (procesy rafinacji cynku oraz ołowiu, rafinacja srebra). Sytuacja jest szczególnie poważna na stanowiskach pracy w procesie produkcji ołowiu w postaci surowej.

Zgodnie z polskimi przepisami, nawet te stanowiska, na których stwierdza się bardzo małe narażenie na substancje rakotwórcze (jednak wyższe od  $0,1$  wartości NDS (8)) należy traktować w szczególny sposób. Już bowiem sam fakt występowania na stanowisku pracy czynnika rakotwórczego jest wystarczający do stwierdzenia, że ryzyko zawodowe związane z ekspozycją na ten czynnik jest tam duże (w skali: ryzyko małe, średnie, duże) – stężenie w powietrzu na stanowisku pracy nie musi być wyższe od wartości NDS, a wręcz może być bardzo małe.

Reasumując można stwierdzić, że z metali i metaloidów o udowodnionym działaniu rakotwórczym najpoważniejszy problem na stanowiskach pracy w prze-

myśle produkcji metali ciężkich o wysokim stopniu czystości stanowi arsen i związki arsenu. Arsen występuje na większości z objętych badaniami stanowisk pracy w obu zakładach. Najczęściej, oznaczone w powietrzu ilości substancji nie były duże, niemniej jednak wskaźnik narażenia zawodowego był na ogół wyższy od  $0,1$  wartości NDS. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że celowe jest rutynowe wykonywanie pomiarów stężeń arsenu na wszystkich robotniczych stanowiskach pracy w zakładach, w których prowadzone są procesy produkcji metali ciężkich o wysokim stopniu czystości.

## PIŚMIENNICTWO

1. Gawęda E.: Narażenie zawodowe na metale i metaloidy oraz ich związki w procesach rafinacji metali ciężkich. *Med. Pr.*, 2004;55(4);307–312
2. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass industry. Lyon 1993
3. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 49. Chromium, Nickel and Welding, Lyon, 1990.
4. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 23. Some metals and metallic compounds. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1980
5. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. w sprawie substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy. *DzU* 2004, nr 280, poz. 2771
6. Gawęda E.: Metale i metaloidy oraz ich związki – metoda oznaczania. *PiMOŚP*, 2003;4(38);111–119
7. Polska Norma 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 Normalizacyjny, Warszawa 2002
8. Projekt Rozporządzenia Ministra Zdrowia z lutego 2005 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Ministerstwo Zdrowia, Warszawa 2005