

dr EWA GAWĘDA

Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Arsen

i jego związki w środowisku pracy

– zagrożenia, ocena narażenia

W artykule podano podstawowe informacje nt. właściwości fizykochemicznych, stosowania, toksyczności, wartości normatywów higienicznych arsenu i jego związków. Omówiono znormalizowane metody oznaczania arsenu w powietrzu na stanowiskach pracy i przedstawiono nowo opracowaną metodę oznaczania arsenu i jego związków z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuwetą grafitową. Rozważono problemy związane z oceną narażenia zawodowego dla arsenu i związków arsenu, z których niektóre zostały sklasyfikowane jako rakotwórcze kategorii 1.

Arsenic and arsenic compounds in the working environment – hazards, occupational risk assessment

Basic information about physico-chemical properties, use, toxicity, maximum permissible concentration values of arsenic and As compounds are given. Methods of determining cadmium in workplace air, which are the basis of Polish Standards, are discussed and a new method of determining cadmium and its compounds by using atomic absorption spectrophotometry with graphite tube is presented. Problems connected with assessing occupational exposure to arsenic and arsenic compounds (some of which are classified as carcinogenic group 1) are considered.

Wstęp

Arsen (As), jest bardzo kruchym metaloidem (istnieje również w odmianie metalicznej), szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie (występuje w wielu minerałach). Ma postać szarych, kruchych kryształów. Łączy się prawie ze wszystkimi metalami i niemetalami. Sublimuje w temperaturze 615 °C. W wodzie się nie rozpuszcza, rozpuszcza się natomiast w kwasie azotowym, w wodzie królewskiej i gorącym kwasie siarkowym. W metalach i stopach występuje zwykle jako zbędne zanieczyszczenie, powodujące zwiększenie kruchości materiału.

Przez prażenie z dostępem powietrza rud zawierających arsen uzyskuje się lotny tritlenek arsenu (tlenek arsenu(III), arsenik). W wyniku ogrzewania arseniku z węglem powstaje metaliczny arsen w postaci czarnej, kruchej masy.

Arsen jest używany jako składnik stopowy do wytwarzania stopów żelazkowych na osnowie ołowiu i cyny. Dodawany w małych ilościach do miedzi powoduje zwiększenie odporności stopu na wysoką temperaturę. Związki arsenu wchodzi w skład wielu środków do zwalczania szkodników roślin (insektycydów, fungicydów, herbicydów), środków do konserwacji drewna i skóry. Arsen jest też stosowany do produkcji emalii i szkła opalizującego. Tlenek arsenu(III) jest składnikiem niektórych leków, a ponadto jest półproduktem do otrzymywania większości związków arsenu. Tlenek arsenu(V) jest półproduktem w syntezie chemicznej stosowanym do produkcji arsenianów(V).

Arsen (jak również jego związki nieorganiczne, z wyjątkiem tritlenku arsenu) został sklasyfikowany jako substancja toksyczna [1]. Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu. Tlenek arsenu(III) jest sklasyfi-

kowany jako substancja bardzo toksyczna i jako substancja żrąca – powoduje oparzenia. W warunkach narażenia zawodowego wchłania się głównie przez układ oddechowy. W przewodzie pokarmowym wchłania się w wyniku spożywania zanieczyszczonej wody i żywności.

Duże dawki arsenu (rzędu kilkuset $\mu\text{g}/\text{m}^3$) powodują zaburzenia w układzie nerwowym, choroby naczyń obwodowych, uszkodzenia górnych dróg oddechowych – perforacje przegrody nosowej, zapalenia gardła, krtani i oskrzeli. Długotrwałe narażenie na arsen prowadzi do uszkodzenia nerwów obwodowych, polineuropatii, przewlekłych zanikowych zmian w błonach śluzowych, skórze (rogowacenia naskórka, kontaktowe przebarwienia i zapalenie skóry), zmian w mięśniu sercowym, uszkodzenia wątroby.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) arsenu i jego związków nieorganicznych wynosi w przeliczeniu na As – 0,01 mg/m^3 , natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSch) nie ustanowiono.

Działanie rakotwórcze

Arsen i związki arsenu zostały przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) uznane za kancerogenne dla ludzi i umieszczono je w grupie 1. (grupa czynników o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym). Natomiast Unia Europejska zaliczyła do substancji rakotwórczych tlenek arsenu(III), tlenek arsenu(V), kwas arsenowy(V) i sole tego kwasu [2]. Związki te sklasyfikowano w grupie substancji rakotwórczych kategorii 1., czyli substancji o udowodnionym działaniu rakotwórczym na człowieka i przypisano zwrot wskazujący zagrożenie R45 – „może powodo-

wać raka”. Również w przepisach krajowych te związki arsenu zostały uznane za rakotwórcze. Są one wymienione w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. [3], którym jest wykaz substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Wszystkie trzy wymienione związki należą do rakotwórczych kategorii 1.

Narażenie zawodowe

Narażenie zawodowe na arsen oraz związki arsenu jest znacznie szersze niż wskazują na to dane dotyczące tylko tych osób, które są zatrudnione przy produkcji lub stosowaniu. Liczba osób narażonych na arsen zatrudnionych przy produkcji pierwiastka i jego związków, produkcji preparatów z ich udziałem i podczas ich stosowania jest mniejsza niż np. w hutnictwie takich metali nieżelaznych jak miedź, ołów, cynk i in., czy w hutnictwie żelaza. Arsen i związki arsenu towarzyszą bowiem w sposób naturalny m.in. miedzi (występują w rudach miedzi) i narażenie zawodowe na te substancje występuje w górnictwie rud miedzi i następnie w procesach przetwórstwa miedzi – flotacji, przetwarzania szlamów, produkcji koncentratów oraz na kolejnych etapach rafinacji, aż do uzyskania miedzi elektrolitycznej (99,9% Cu). Obecność arsenu stwierdzano również na stanowiskach pracy w procesach produkcji (rafinacji) takich metali, jak ołów, kadm, czy cynk (arsen występuje w rudach cynkowo-olowiowo-kadmowych będących wyjściowym produktem do otrzymywania wysokiej czystości Pb, Cd i Zn).

W powietrzu atmosferycznym w pobliżu hut metali nieżelaznych stężenia arsenu są na poziomie $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Również w wodzie, a także w glebie (a w konsekwencji w produktach żywnościowych) obserwowano zwiększenie ilości arsenu w wyniku produkcji przemysłowej, w stosunku do ilości z naturalnych źródeł.

W wyniku badań własnych przeprowadzonych w dwóch polskich hutach metali nieżelaznych stwierdzono zróżnicowane poziomy stężeń arsenu w powietrzu na stanowiskach rafinacji takich metali, jak: miedź, ołów, kadm, cynk, srebro [4]. Szczególnie duże ilości arsenu stwierdzono w procesach rafinacji miedzi. Średnie narażenie w tych procesach jest co prawda nieznacznie wyższe od wartości NDS, jednak

na poszczególnych stanowiskach, np. rafiniera czy wytapiacza, wartość NDS jest nawet kilkakrotnie przekroczona. Małe stężenia arsenu stwierdzono w zasadzie tylko w procesie elektrorafinacji miedzi i przy produkcji selenu technicznego (średnio $0,0002 \text{ mg/m}^3$), na pozostałych objętych badaniami stanowiskach (np. w procesach produkcji ołowiu, czy srebra) stężenia arsenu były na ogół wyższe od 1/2 wartości NDS.

Metody oznaczania arsenu i jego związków na stanowiskach pracy oraz ocena narażenia

Znormalizowane metody oznaczania arsenu

Dotychczas ustanowiono następujące normy dotyczące oznaczania arsenu i jego związków na stanowiskach pracy:

- PN-75/Z-04011.02 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości arsenu i jego związków. Oznaczanie arsenu i jego związków na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z AgDDTK*

- PN-Z-04011-8:2004 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości arsenu i jego związków. Część 8: Oznaczanie arsenu i jego związków na stanowiskach pracy metodą wodorkową absorpcyjnej spektrometrii atomowej.*

Pierwsza z tych norm jest przewidziana do wycofania ze zbioru polskich norm, gdyż ma za małą oznaczalność (na poziomie 2 NDS), natomiast druga zastąpiła normę PN-85/Z-04011.03 Oznaczanie arsenu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (tym samym PN-85/Z04011.03 została unieważniona).

Metoda wg PN-Z-04011-8:2004 polega na osadzeniu arsenu i jego związków (w tym tritlenku arsenu) na filtrze membranowym o średnicy porów $0,8 \mu\text{m}$, mineralizacji próbki przy użyciu stężonych kwasów – azotowego i siarkowego, z dodatkiem nadtlenu wodoru i analizie arsenu w roztworze z zastosowaniem techniki wodorkowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (z płomieniem powietrze-acetylen). Najmniejsze stężenie arsenu i jego związków, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania podanych w normie, wynosi $0,0023 \text{ mg/m}^3$.

Technikę wodorkową ASA zastosowano również w znormalizowanej metodzie oznaczania arsenu i jego związków nieorganicznych w pyłe zawartym w powietrzu atmosferycznym (imisja) – PN-92/Z-04011.06 [5].

Należy zwrócić uwagę na fakt, że technika wodorkowa ASA jest techniką trudną w wykonaniu i wymaga bardzo dużego doświadczenia od osób wykonujących analizę. Ponadto aparat musi być wyposażony w odpowiednią przystawkę do wytwarzania wodorków. W Polsce jest to technika stosunkowo rzadko stosowana w analizie metali i metaloidów.

Zalecana metoda oznaczania metali i metaloidów

Metoda wg PN-Z-04011-8:2004 ma charakter uniwersalny, może być więc stosowana także do oznaczania arsenu występującego w powietrzu na stanowiskach pracy w przemyśle hutniczym. Jednak zarówno w procesach hutniczych, jak i w szeregu innych, np. galwanicznego nakładania powłok antykorozyjnych, spawania i lutowania, istnieje potrzeba przeprowadzenia badań metali i metaloidów występujących nie pojedynczo, lecz w wieloskładnikowej mieszaninie. Pożądane byłoby wtedy zastosowanie metody umożliwiającej oznaczanie kilku, czy nawet kilkunastu pierwiastków z jednej, pobranej na danym stanowisku pracy, próbki powietrza. Metoda wg PN-Z-04011-8:2004 tego nie umożliwia, z uwagi na „niestandardowy” sposób mineralizacji pobranej na filtr membranowy próbki powietrza. Na ogół w znormalizowanych metodach oznaczania metali i metaloidów na stanowiskach pracy stosuje się mineralizację z użyciem samego tylko kwasu azotowego, tu natomiast, jest dodatkowo stosowany kwas siarkowy i nadtlenek wodoru.

Nie jest wykluczone, że dla pewnych próbek zawierających arsen, pobranych na stanowiskach pracy z użyciem samego kwasu azotowego, nie uda się uzyskać klarownego roztworu (co jest warunkiem koniecznym do otrzymania wiarygodnego wyniku oznaczania z zastosowaniem techniki ASA). Jednak w większości rzeczywistych sytuacji w przemyśle użycie kwasu azotowego jest wystarczające. Ujednolicenie sposobu przygotowywania roztworu pobranej na stanowisku pracy próbki powietrza zanieczyszczonego różnymi metalami umożliwiłoby oznaczanie ich z jednej próbki powietrza i znacznie skróciłoby czas wykonania pomiarów i – co nie jest bez znaczenia – zmniejszyłoby koszty prowadzenia koniecznych badań w celu przeprowadzenia oceny narażenia zawodowego.

Dlatego też opracowano metodę oznaczania szeregu metali i metaloidów oraz ich związków na stanowiskach pracy, w której sposób

sporządzania do oznaczania roztworu próbki pozwala na ich oznaczanie z tego samego roztworu (a więc z tej samej próbki powietrza). Metoda ta jest bardzo czuła, a samo wykonanie nie sprawia większych problemów. Została ona, jako tzw. metoda zalecana, opublikowana w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” [6], jest ponadto podstawą projektu Polskiej Normy. Może być stosowana do oznaczania arsenu i jego związków, jako metoda alternatywna w stosunku do PN-Z-04011-8:2004 w sytuacjach, w których istnieje potrzeba oznaczania kilku czy kilkunastu pierwiastków występujących jednocześnie w badanym powietrzu, oczywiście pod warunkiem, że uzyskany po mineralizacji roztwór będzie przezroczysty, co powinien ocenić wykonawca badania.

Metoda obejmuje 13 pierwiastków:

- metale – cynk, kadm, chrom, nikiel, ołów, miedź, srebro, antymon, żelazo, magnez, wapń

- metaloidy – arsen, selen.

Poszczególne pierwiastki oznacza się z zastosowaniem ASA z płomieniem powietrze-acetylen (Zn, Cr, Fe, Mg, Ca) lub z kuwetą grafitową (pozostałe pierwiastki, w tym również arsen).

Oznaczanie arsenu i jego związków metodą zalecaną

Zakres badań przeprowadzonych przy opracowywaniu metody oznaczania 13 pierwiastków (w tym arsenu) był zgodny z określonym we wprowadzonej do polskiego systemu normalizacyjnego normie europejskiej EN 482:1994 [7]. Badania pierwiastków oznaczanych metodą ASA z kuwetą grafitową (w tym arsenu) przeprowadzono z zastosowaniem bezpłomieniowego spektrofotometru absorpcyjnej spektrometrii atomowej z korekcją tła Zcemana – Varian SpectrAA 880.

Według przyjętej metodyki temperatura spoielania próbki (*ash temperature*) wynosi 800, a temperatura atomizacji 2600°C. Arsen

oznacza się przy długości fali linii analitycznej 193,7 nm.

Krzywa wzorcowa jest praktycznie prostoliniowa w badanym zakresie stężeń arsenu w roztworach wzorcowych 8 – 64 ng/ml. Współczynnik korelacji krzywej wzorcowej r w tym zakresie stężeń arsenu wynosi: 1,000. Mierzone stężenia wykazują dobrą powtarzalność.

Jako granicę oznaczania ilościowego przyjmuje się najmniejszą ilość danej substancji, jaką można oznaczyć daną metodą z akceptowalnym błędem. W tym przypadku przyjęto stężenie arsenu 4 ng/ml.

W badaniach zastosowano standardowy sposób pobierania próbek powietrza – z użyciem filtrów membranowych o średnicy porów 0,85 μm . Strumień objętości, w przypadku pobierania próbek, zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej, wynosi – do 2 l/min (z reguły 1,5 – 1,8 l/min).

Roztwory analizowanych próbek należy przygotowywać w następujący sposób: filtr z pobraną próbką umieszcza się w zlewce teflonowej i mineralizuje na płycie grzejnej z użyciem stężonego kwasu azotowego, w temperaturze około 140 °C. Arsen oznacza się w roztworze rozcieńczonego kwasu azotowego. Odzysk arsenu z filtra jest wysoki, powyżej 97% dla całego zakresu stężeń z krzywej wzorcowej [6].

W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu obecności w badanej próbce kationów miedzi, ołowiu, cynku, niklu, srebra, antymonu, kadmu, żelaza, magnezu, wapnia, chromu, a także seleniu, na wynik oznaczania arsenu. Nie stwierdzono również wpływu obecności anionów kwasów: siarkowego i solnego.

Przy zastosowaniu przedstawionej metody można oznaczać stężenia arsenu w powietrzu w zakresie 0,0008 – 0,0064 mg/m³. Metoda jest dostosowana do pobierania próbek zgodnie z zasadami określonymi dla dozymetrii indywidualnej. Można ją stosować do oznaczania arsenu i jego związków, występującego w obecności szeregu metali, itp. na stanowiskach pracy w hutnictwie metali nieżelaznych (w szczególności w procesach rafinacji metali ciężkich), przemysłu metalurgicznym itp.

Jak oceniać narażenie

Jak już wspomniano zgodnie z polskimi przepisami niektóre związki arsenu – tlenek As(III), tlenek As(V), kwas arsenowy(V) i sole tego kwasu – są związkami rakotwórczymi, nie został natomiast uznany za rakotwórczy sam arsen. Nasuwa się więc pytanie, jak postępować w przypadku występowania arsenu i jego związków w środowisku pracy.

Częstotliwość prowadzenia badań w celu przeprowadzenia oceny narażenia zawodowego została określona w projekcie rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [8]. Zgodnie z tym projektem, w razie występowania w środowisku pracy substancji o działaniu rakotwórczym, pracodawca jest zobowiązany do dokonywania pomiarów tych substancji:

– w każdym przypadku – jeżeli wprowadzono zmiany w warunkach stosowania tych substancji

– co najmniej raz na trzy miesiące – przy stwierdzeniu stężeń substancji rakotwórczych od 0,5 do 1 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń

– co najmniej raz na sześć miesięcy – przy stwierdzeniu w dwóch poprzednich pomiarach stężeń substancji rakotwórczych od powyżej 0,5 do 1,0 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń określonych w odrębnych przepisach.

Natomiast okresowe pomiary substancji nie rakotwórczych należy wykonywać – co najmniej raz na dwa lata – przy stwierdzeniu, w ostatnio przeprowadzonym badaniu, stężeń i natężeń substancji szkodliwych od 0,1 do 0,5 włącznie, wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i co najmniej raz w roku – przy stwierdzeniu w ostatnio przeprowadzonym badaniu stężeń i natężeń substancji szkodliwych od powyżej 0,5 do 1 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń.

Nie prowadzi się okresowych pomiarów substancji szkodliwych jeżeli wyniki ostatnio przeprowadzonych pomiarów nie przekraczają 0,1 wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń, jeżeli proces technologiczny jest ustabilizowany i nie są przewidywane zmiany, mogące wpływać na wysokość stężeń i natężeń czynników szkodliwych. Dotyczy to również pomiarów czynników rakotwórczych.

Stanowiskami pracy, na których dochodzi do uwalniania arsenu i jego związków nieorganicznych są np. stanowiska w procesach rafinacji metali ciężkich – miedzi, ołowiu, srebra i. in. Ponieważ w powietrzu środowiska pracy na tych stanowiskach i na szeregu innych arsen występuje w postaci aerozolu będącego mieszaniną cząstek arsenu w postaci pierwiastkowej i różnych jego związków (w tym związków rakotwórczych), należy, jak się wydaje, traktować je tak jakby wszystkie były rakotwórcze (bez względu na to czy sam arsen jest uznany za rakotwórczy i czy w danym przypadku występują także inne związki nie wymienione w wykazie lub nie sklasyfikowane jako rakotwórcze) – w aspekcie częstotliwości wykonywania pomiarów. Nie ma bowiem możliwości oddzielenia poszczególnych frakcji, a wartość normatywu higienicznego (NDS) odnosi się do arsenu i jego związków nieorganicznych.

Konsekwencją zaliczenia określonej substancji do czynników rakotwórczych jest to, że ocenę ryzyka związanego z narażeniem na taką substancję należy przeprowadzać oddzielnie (niezależnie od oceny związanej z narażeniem na inne obecne w badanym powietrzu czynniki chemiczne o podobnym charakterze

działania toksycznego – np. w procesach hutniczych inne metale i metaloidy). Jak już powiedziano, ponieważ w trakcie przeprowadzania oznaczania nie ma możliwości oddzielenia arsenu od tych jego związków, które zostały uznane za rakotwórcze dla człowieka, a sam arsen jak i występujące wraz z nim metale wykazują podobne działanie toksyczne, należy w przypadku tego czynnika dokonywać również łącznej oceny narażenia zawodowego, niezależnie od oceny „pojedynczej” (jak w przypadku czynników rakotwórczych).

Aby przeprowadzić ocenę łączną, należy obliczyć współczynnik łącznego narażenia jako sumę ilorazów stężeń poszczególnych substancji i odpowiadających im wartości NDS. Warunki pracy można było uznać za bezpieczne, jeśli wartość współczynnika łącznego narażenia nie przekracza 1 (jest mniejsza lub równa 1). Nie zmienia to jednak w niczym faktu, że zgodnie z przedstawioną wcześniej metodą oznaczania można próbkę powietrza pobierać na jeden filtr, który poddaje się określonej obróbce w celu przygotowania roztworu do oznaczania, analizuje poszczególne metale i metaloidy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, a tylko samą końcową ocenę przeprowadza dla arsenu oraz oddzielnie z włączeniem do innych metali i metaloidów.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 199, poz. 1948)
- [2] *Arsen i nieorganiczne związki arsenu. Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych*. IMP, Łódź 2003, zeszyt 17, 5
- [3] 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 nr 280, poz. 2771)
- [4] Gawęda E. *Narażenie zawodowe na metale i metaloidy oraz ich związki w procesach rafinacji metali ciężkich*. „Medycyna Pracy”, 2004, 55(4), 307
- [5] PN-92/Z-04011/06 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości arsenu i jego związków. Oznaczanie arsenu i jego związków nieorganicznych w pyłe zawartym w powietrzu atmosferycznym (imisa) metodą wodorkowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej*
- [6] Gawęda E. *Metale i metaloidy oraz ich związki – metoda oznaczania*. „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”, 2003, 4(38), 111
- [7] PN EN 482: 2002 *Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych*
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2005 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (projekt – luty 2005)

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