

mgr MARIA MADEJ
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Beryl i jego związki - występowanie, zastosowanie i ocena narażenia

Praca wykonana w ramach Strategicznego Programu Rządowego pn.: „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1995-1998

Skuteczne działanie na rzecz ochrony człowieka w środowisku pracy wymaga obiektywnej oceny zakresu i wielkości zagrożeń związanych z występowaniem szkodliwych substancji chemicznych w różnych procesach i technologiach.

Beryl należy do tzw. pierwiastków deficytowych, tzn. występujących w bardzo małych ilościach w globie ziemskim. Jego średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi około 6 mg/kg. Zawartość berylu w skałach i minerałach wynosi od 0,038 do 11,4 mg/kg, w glebach ilastych od 2 do 5 mg/kg, w piaskowcu poniżej 1 mg/kg, w wapieniu znacznie poniżej 1 mg/kg, w węglu kamiennym 1,8 - 2,2 mg/kg, a w ropie naftowej około 100 µg/l [1, 2].

Rudy zawierające beryl występują w złożach pegmatytowych i niepegmatytowych. Większość wydobywanych rud berylu pochodzi ze złóż zlokalizowanych w Afryce, obu Amerykach i Australii. Złoża rud berylu niepegmatytowych znajdują się w Stanach Zjednoczonych oraz na obszarze byłego ZSRR. W Polsce niewielkie złoża rud berylu występują w Górach Sowich oraz w Różanej na Dolnym Śląsku. Spośród kilkudziesięciu minerałów berylu spotykanych w tego typu złożach, praktyczne znaczenie mają beryl jako minerał i bertrandyt. Zawartość tlenku berylu w rudzie berylowej wynosi około 4%, w rudzie bertrandytowej nie przekracza 1,4% [3].

Beryl jest pierwiastkiem chemicznym z II grupy układu okresowego. To metal srebrzystoszary o licznych unikalnych właściwościach. Jest najlżejszą ze wszystkich stałych i chemicznie trwałych substancji o wysokiej temperaturze topnienia - 1280°C, niskiej gęstości - 1,85 g/cm³ (w temp. 20°C) i wysokim ciepłem właściwym - 1,83 J/g K. Beryl jest najlżejszym metalem jaki ma zastosowanie praktyczne w stanie czystym. Charakteryzuje się korzystnym stosunkiem wytrzymałości mechanicznej do gęstości oraz znakomitą przewodnością elektryczną i termiczną. Jest wytrzymalszy od stali o ponad 40% i lżejszy od aluminium. Czysty, metaliczny beryl cechuje wysoka kruchość, co ogranicza jego zastosowanie. Stopy berylu odznaczają się znakomitymi właściwościami mechanicznymi - odpornością na wysokie temperatury i korozję, dużą twardością, odpornością na iskrzenie i niemagnetycznością. W postaci litego metalu nie stwarza zagrożenia. W stanie rozdrobnionym zapala się w kontakcie z płomieniem, od iskry lub pod wpływem uderzenia. Podczas spalania wydzielają się dymy tlenku berylu. Niebezpiecznie reaguje z litem, potasem, chlorowcopochodnymi alifatycznymi, silnymi kwasami, utleniaczami.

Beryl wchłania się do organizmu człowieka przez drogi oddechowe i przewód pokarmowy. Ekspozycja inhalacyjna na beryl i jego związki może być przyczyną ostrego toksycznego zapalenia płuc. Brak jest natomiast danych wskazujących, że narażenie na beryl drogą pokarmową może być przyczyną występowania miejscowych lub układowych zmian i zaburzeń u ludzi. Zaburzenia w układzie oddechowym, niekiedy połączone ze zmianami i uszkodzeniami układowymi, stanowią główne objawy działania toksycznego berylu i jego związków, przy czym ważną rolę w występowaniu układowych objawów zatrucia przypisuje się nadwrażliwości.

Beryl indukuje powstawanie nowotworów u królików, myszy i małp. W wyniku narażenia inhalacyjnego lub dotchawicznego powstawały nowotwory płuc, głównie gruczolaki i/lub gruczolakoraki u szczurów i małp. Narażenie dożylnie królików było przyczyną powstawania kostniakomięsaków, które wykazywały wysoki stopień naciekania i łatwość przerzutów do płuc, wątroby, nerek, węzłów chłonnych.

Beryl i jego związki wchodzi w reakcję z DNA i mogą być przyczyną występowania mutacji genowych, wzrostu częstości aberracji chromosomowych i wymian chromatyd siostrzanych w hodowanych somatycznych komórkach ssaków, ale nie wykazują działania mutagennego w testowanych układach bakteryjnych. Dane dotyczące teratogennego działania berylu i wpływu na rozrodczość są niewystarczające do wyciągnięcia wniosku, że beryl i jego związki mogą działać teratogennie oraz wpływać na rozrodczość u ludzi i zwierząt.

Dokonując przeglądu istniejących badań, Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) w 1993 roku zakwalifikowała beryl do grupy I związków nowotworczych dla ludzi, uznając epidemiologiczne dowody jego rakotwórczości za wystarczające.

Beryl i związki berylu, zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 11 września 1996 roku, został zaliczony do czynników rakotwórczych dla ludzi [4]. Substancja ta pod względem zagrożeń dla zdrowia lub życia została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 roku [5]. Działa bardzo toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową i toksycznie w przypadku spożycia. Może być przyczyną raka w następstwie narażenia drogą oddechową. Działa drażniąco na oczy, układ oddechowy i skórę. Może powodować uczulenie w razie kontaktu ze skórą. Stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie narażenia długotrwałego.

Beryl metaliczny otrzymuje się przez redukcję fluorku berylu za pomocą magnezu lub z wodorotlenku berylu przekształcając go w chlorek berylu (BeCl_2) przez ogrzewanie z węglem i chlorem, a następnie elektrolizę stopionego chlorku. Najważniejszy stop berylowy z miedzią, tzw. brąz berylowy, otrzymuje się z tlenku berylu przez redukcję węglem w obecności płynnej miedzi. Proces prowadzi się w temperaturze 1800 - 2000°C w piecu łukowym; otrzymany stop zawiera 4,0 - 4,25% berylu.

Tlenek berylu na skalę przemysłową otrzymuje się z koncentratów rudy berylowej przez prażenie lub stapianie z alkaliami, a następnie działanie kwasem siarkowym, w wyniku czego powstaje rozpuszczalny siarczan berylu (BeSO_4). Po zadaniu wodorotlenkiem sodu (NaOH) otrzymuje się wodorotlenek berylu ($\text{Be}(\text{OH})_2$), który w wyniku prażenia (kalcynowania) przekształca się w tlenek berylu (BeO). Można również otrzymać tlenek berylu z minerałów krzemianowych przez działanie fluorowodorem; powstaje wówczas kompleks sodu, który łączy się z wodą, a następnie traktuje wodorotlenkiem sodu (NaOH). Wydzielony wodorotlenek berylu łatwo przekształca się w tlenek [6]. Tlenek berylu kalcynowany w temperaturze 1000°C lub wyższej określa się jako wysokoprażony. Kalcynowany w temp. 500 - 800°C nosi nazwę niskoprażonego, ma postać małych, słabo wykrystalizowanych cząstek i jest bardziej reaktywny i lepiej rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach niż tlenek berylu wysokoprażony.

Beryl znajduje zastosowanie jako czysty metal lub jego stopy oraz w postaci związków chemicznych. Dodatek 0,25 - 2% berylu zmienia właściwości miedzi, niklu i aluminium nadając im twardość i większą wytrzymałość na zrywanie, a także odporność na kruchość oraz na długotrwałe wstrząsy. Stopy te są odporne na wysokie temperatury, korozję, iskrzenie się i są niemagnetyczne. Stosuje się je jako tworzywo do konstrukcji silników lotniczych, do wyrobu sprężyn w mechanizmach precyzyjnych, elektrycznych przekładnikach i przełącznikach. Stopy berylowo-miedziowe służą do wyrobu nieiskrzących narzędzi niezbędnych w przemyśle petrochemicznym oraz w przemyśle elektronicznym do wyrobu układów scalonych i złączy elektronicznych.

Metalu tego używa się w postaci folii berylowej do wyrobu okienek do lamp rentgenowskich. Promienie rentgena łatwo przenikają przez pierwiastki o małej liczbie atomowej, a beryl metaliczny ma najlepsze właściwości mechaniczne spośród bardzo lekkich pierwiastków. Znalazł on zastosowanie w żyroskopach, a także w częściach komputerów. Charakteryzując się bardzo wysoką temperaturą topnienia (około 2530°C), tlenek berylu służy do wyrobu ceramicznych rur bardzo odpornych na działanie odczynników chemicznych oraz tygli, w których wytapia się aktywne chemicznie metale, np. chrom, cyrkon, uran. Stosowany jest do produkcji tranzystorów, zestawów półprzewodników i części mikroelektronicznych. Przepuszczanie mikrofal pozwoliło na jego zastosowanie w produkcji elementów do urządzeń mikrofalowych.

Narażenie zawodowe na beryl może występować podczas procesów wydobywania i wzbogacania rud berylowych, w trakcie procesów otrzymywania berylu, jego stopów i soli, w procesach odlewniczych metali nieżelaznych, w procesach wytwarzania części elektronicznych, lotniczych i części do urządzeń kosmicznych wykonanych ze stopów berylowych. W trakcie tych procesów beryl może być uwalniany

podczas takich czynności, jak: mielenie, odlewanie, formowanie, stapianie, cięcie, skrawanie, szlifowanie, polerowanie.

Wysoka emisja berylu do otaczającego powietrza ma miejsce podczas spawania stopów berylowych. Poziom emisji zależy od zawartości berylu w stopie oraz od techniki spawania. Najwyższe stężenia berylu odnotowano podczas spawania w łuku argonowym. Spawanie elektrodą rdzeniową powoduje wydzielanie się rozpuszczalnych w wodzie soli berylu i wynikającą z tego możliwość narażenia poprzez kontakt skórny i przez błony śluzowe [7]. Narażenie na pyły i dymy zawierające beryl może występować w kotłowniach węglowych. Wśród pracowników zatrudnionych w przemyśle ceramicznym i narażonych na nieprażony i prażony tlenek berylu (BeO) zdiagnozowano przypadki choroby berylowej [8].

W ostatnich latach obserwuje się wzrost liczby przypadków toksycznego działania miejscowego (na skórę) i układowego wśród dentystów, techników dentystycznych i osób używających protez zębowych zawierających stopy berylu (składnik stopu BeSO_4). Beryl i jego ważne przemysłowo związki należą do substancji wysoko toksycznych.

Stopień toksyczności poszczególnych związków berylu zależy od ich właściwości fizycznych i chemicznych, takich jak: rozpuszczalność, rozmiar cząsteczek oraz zawartość berylu w tych związkach. Rozpuszczalne związki - BeF_2 , BeCl_2 , BeSO_4 , $\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wykazują silniejsze działanie toksyczne niż związki słabo rozpuszczalne lub nierozpuszczalne. Silnie toksyczny jest też wysoko dyspersyjny pył metalu. Związki rozpuszczalne, takie jak siarczan berylu (BeSO_4), fluorek berylu (BeF_2) są toksyczne zarówno w działaniu ostrym, jak i przewlekłym, podczas gdy związki nierozpuszczalne i słabo rozpuszczalne - różnego rodzaju stopy berylu, tlenek wysoko prażony lub ruda berylowa - wywołują efekty toksyczne po długotrwałym działaniu lub po długim okresie kumulacji w organizmie.

W Polsce na beryl i jego związki w środowisku pracy narażonych jest kilkaset osób. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 9 lipca 1996 r. (Dz. U. nr 86, poz. 394) w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy „...w razie występowania czynników rakotwórczych pracodawca powinien zapewnić stałą kontrolę (monitorowania) stężeń, a jeśli jest to niemożliwe, dokonywać badań i pomiarów co najmniej raz na sześć miesięcy”.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla berylu i jego związków (w przeliczeniu na beryl) została w naszym kraju ustalona na poziomie $0,001 \text{ mg/m}^3$, a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) - $0,003 \text{ mg/m}^3$ [9].

Znormalizowana kolorymetryczna metoda oznaczania berylu na stanowiskach pracy (PN-84/Z-04013/02) [10] jest za mało czuła do przeprowadzania oceny narażenia zawodowego, zwłaszcza w przypadku, gdy beryl występuje w obecności innych metali. Najmniejsza ilość berylu, jaką można oznaczyć tą metodą wynosi $0,0005 \text{ mg}$ w 1 m^3 powietrza. Oznaczanie berylu na takim poziomie wymaga pobierania bardzo dużych ilości powietrza na stanowiskach pracy (20001), co jest wyjątkowo niewygodne zwłaszcza w przypadku prowadzenia analiz rutynowych. Ponadto oznaczanie tą metodą jest pracochłonne, co utrudnia ocenę narażenia zawodowego związanego z występowaniem berylu w różnych procesach technologicznych.

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy w ramach SPR realizowany jest temat „Ocena narażenia na beryl i jego związki w środowisku pracy”. Cel tego projektu badawczego to opracowanie odpowiednio czulej, selektywnej i precyzyjnej metody oznaczania berylu i jego związków, a także dokonanie oceny narażenia zawodowego na wybranych stanowiskach pracy. Po analizie literaturowej przewiduje się opracowanie procedury analitycznej, zapewniającej selektywne oznaczanie berylu i jego związków w zakresie od $0,00025 \text{ mg/m}^3$ do $0,005 \text{ mg/m}^3$ z dokładnością co najmniej 10%. Umożliwiają to techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem i z kuetwą grafitową [11,12]. Opracowana w wyniku badań laboratoryjnych metoda oznaczania berylu i jego związków będzie stanowiła podstawę projektu polskiej normy z zakresu ochrony powietrza. Znajdzie się w niej procedura analityczna, która umożliwi pomiary stężeń berylu w celu oceny zgodności warunków pracy z wartością najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego w obecności innych substancji, które mogą występować w powietrzu stanowisk pracy. W razie stwierdzenia przekroczeń normatywu higienicznego, ocena taka może być punktem wyjścia do podejmowania odpowiednich działań korygujących, umożliwiających eliminację lub zmniejszenie istniejących zagrożeń.

- [1] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry.* IARC, Lyon 1993
- [2] *EPA Health Assessment Document of Beryllium.* U.S.Environmental Protection Agency, 1987
- [3] *Surowce mineralne świata Al-Be-Li-Mg.* Praca zbiorowa. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1976
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 11 września 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. Dz. U. nr 121, poz. 571
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 21 sierpnia 1997 r. w sprawie substancji stwarzających zagrożenie dla zdrowia lub życia. Dz. U. nr 105, poz. 671.
- [6] Lee J.D.: *Zwięzła chemia nieorganiczna.* PWN, Warszawa 1994
- [7] Gnyatt B.L., Kay H.D., Brambu H. D.: *Beryllium "rickets".* J. Nutr., 313-324, cyt. za EHC, 1990
- [8] *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic risk of Chemical to Humans.* Suppl. 7, Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs, Vol. I to 42, Lyon 1987
- [9] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie pracy najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz. U. nr 79, poz. 514.
- [10] PN-84/Z-04013/02 - *Ochrona czystości powietrza. Badanie zawartości berylu. Oznaczanie berylu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z chromazurolem S.*
- [11] *OSHA Analytical Methods Manual (second edition).* Part 2, Vol. 1,2, Salt Lake City - Utah 1991
- [12] *NIOSH Manual of Analytical Methods.* Vol. 1, Cincinnati, method 7102, 1984