

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Kadm i jego związki w środowisku pracy – zagrożenia, ocena ryzyka zawodowego

W artykule podano podstawowe informacje na temat właściwości fizykochemicznych, stosowania, toksyczności, wartości normatywów higienicznych kadmu i jego związków. Omówiono znormalizowane metody oznaczania kadmu w powietrzu na stanowiskach pracy i przedstawiono nowo opracowaną metodę oznaczania kadmu i jego związków z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetą grafitową. Rozważono problemy związane z oceną narażenia zawodowego w odniesieniu do kadmu i jego związków.

Cadmium and cadmium compounds in the working environment – hazards, occupational risk assessment

Basic information about the physico-chemical properties, use, toxicity, maximum permissible concentration values of cadmium and Cd compounds are given. Methods of determining cadmium in workplace air, which are the basis of Polish Standards, are discussed. A new method of determining cadmium and its compounds by using atomic absorption spectrophotometry with graphite tube is presented. Problems connected with assessment of occupational exposure to cadmium and cadmium compounds are considered.

Kadm jest kowalnym, srebrzysto-białym metalem o niebieskawym odcieniu. Jego temperatura topnienia wynosi 320,9 °C, temperatura wrzenia 767 °C, a gęstość 8,642 g/cm³. Rozpuszcza się w azotanie amonu, rozcieńczonym kwasie azotowym i gorącym kwasie siarkowym. Tworzy wiele związków, w których występuje na +2 stopniu utlenienia. Najważniejsze związki kadmu to: węgiel, chlorek, siarczan, tlenek i azotan. Związki kadmu są w różnym stopniu rozpuszczalne w wodzie, od dobrze rozpuszczalnych – chlorek, siarczan, do praktycznie nierozpuszczalnych – tlenek, siarczek.

Kadm uzyskuje się podczas hutniczej produkcji cynku i ołowiu z ich surowców mineralnych (rud cynkowo-ołowiowo-kadmowe) lub w procesie pirometalurgicznym, w którym kadm uzyskuje się z pyłów lub szlamów pocynkowych. Używa się go przede wszystkim do wytwarzania powłok ochronnych oraz produkcji akumulatorów i baterii kadmowych-niklowych (udział kadmu stosowanego w galwanizacji i w produkcji akumulatorów stanowi ponad 50% w całym zużyciu tego metalu w Polsce) oraz jako składnika stopów łożyskowych i stosowanych jako luty miękkie – niskotopliwych stopów z ołowiem, cyną i bizmutem. Związki kadmu są używane jako barwniki w produkcji pigmentów, farb, emalii, gumy, szkła i tworzyw sztucznych. Ponadto

kadm jest używany do produkcji fungicydów i stabilizatorów tworzyw sztucznych. Znajduje również zastosowanie w fotografice, grawerstwie, litografii, produkcji lamp fluorescencyjnych i luminescencyjnych.

Kadm i jego związki nieorganiczne tworzą w powietrzu środowiska pracy aerozol, który w zależności od stopnia rozdrobnienia fazy stałej jest zaliczany do pyłu lub dymu. W warunkach ekspozycji zawodowej kadm dostaje się do organizmu głównie drogą inhalacyjną. Jest



wchłaniany z płuc i przewodu pokarmowego. Za narządy krytyczne dla toksycznego działania kadmu i jego związków nieorganicznych u ludzi, na podstawie badań populacji narażonych uznano nerki i płuca. Zatrucia przewlekłe rozwijają się zwykle u osób narażonych przez co najmniej kilka lat na dymy lub pyły kadmu i jego związków. Efektem krytycznym w przypadku oddziaływania na płuca jest działanie rakotwórcze.

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) kadmu i jego związków nieorganicznych wynosi w przeliczeniu na Cd – 0,01 mg/m³, natomiast wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) nie ustanowiono.

Znormalizowane metody oznaczania kadmu

W zbiorze Polskich Norm znajdują się dwie normy zawierające metody oznaczania kadmu i jego związków na stanowiskach pracy: PN-75/Z-04102/01 [1] i PN-85/Z-04102/03 [2]. Oznaczanie kadmu według metody podanej w pierwszej normie polega na wytworzeniu ditizonianu kadmu w roztworze chloroformowym. Uzyskane w wyniku tej reakcji zabarwienie jest podstawą kolorymetrycznego oznaczania (długość fali 520 nm). Próbkę powietrza pobiera się na filtr membrany o wielkości porów 0,85 μm, mineralizuje na gorąco w stężonym kwasie azotowym, po odparowaniu kwasu do sucha pozostałość rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym i sporządza roztwór do analizy. Najmniejsza ilość kadmu jaką można oznaczyć przy zastosowaniu tej metody wynosi 0,008 mg/m³. Ponieważ jej oznaczalność jest prawie na poziomie wartości NDS kadmu i nie może być zwiększona, wyniki pomiarów stężeń kadmu w powietrzu uzyskane przy jej zastosowaniu nie mogą być podstawą oceny narażenia zawodowego. Norma PN-75/Z-04102/01 jest przewidziana do wycofania.



Metoda podana w drugiej normie polega na zatrzymaniu na filtrze membranowym (średnica porów $0,6 \div 0,8 \mu\text{m}$) aerozolu kadmu oraz jego związków i mineralizacji próbki w stężonym kwasie azotowym na płycie grzejnej (temperatura około 140°C). Po odparowaniu roztworu do sucha sporządza się roztwór do analizy i oznacza kadm w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), w płomieniu palnika powietrze-acetylen przy długości fali $228,8 \text{ nm}$. Oznaczalność tej metody wynosi $0,005 \text{ mg/m}^3$ (aparatem firmy Beckman, model 1248) i $0,02 \text{ mg/m}^3$ (aparatem firmy Zeiss, AAA1N). Poziom oznaczania w drugim przypadku jest zdecydowanie nieodpowiedni (dwa razy wartość NDS). Spektrofotometry firmy Zeiss, chociaż niektóre laboratoria w Polsce nadal je stosują, są bardzo przestarzałe, stąd tak mała oznaczalność metody ASA w odniesieniu do kadmu. Należy przyjąć, że z zastosowaniem bardziej nowoczesnego aparatu (do takich można zaliczyć spektrofotometr Beckmana) realne jest osiągnięcie poziomu 1 wartości NDS. Jednak zgodnie z zaleceniem Normalizacyjnej Komisji Problemowej nr 159 (obecnie Komitet Techniczny nr 159) ds. zagrożeń chemicznych i pyłowych w środowisku pracy oznaczalność znormalizowanej metody powinna wynosić przynajmniej $\frac{1}{4}$ wartości NDS danej substancji, zatem także w tym przypadku nie można osiągnąć wymaganego poziomu oznaczania stężenia kadmu.

Nowa metoda oznaczania kadmu

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym opracowano metodę oznaczania kadmu

i jego związków z zastosowaniem znacznie bardziej czulej niż technika płomieniowa ASA techniki analitycznej, jaką jest absorpcyjna spektrometria atomowa z kuetą grafitową. Zakres przeprowadzonych badań był zgodny z określonymi we wprowadzonej do polskiego systemu normalizacyjnego normy europejskiej EN 482: 1994 (PN EN 482: 2002) [3]. Procedura oznaczania kadmu i jego związków [4] stanowi podstawę projektu Polskiej Normy. Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru absorpcyjnej spektrometrii atomowej z kuetą grafitową i korekcją tła Zeemana – Varian SpectrAA 880.

Parametry oznaczania

Według przyjętej metodyki, temperatura spopielenia próbki (*ash temperature*) wynosi 250°C , a temperatura atomizacji 1800°C . Kadm oznacza się przy długości fali linii analitycznej $228,8 \text{ nm}$, prądzie zasilania lampy 4 mA i szerokości szczeliny $0,5 \text{ nm}$. Metoda jest bardzo czuła, a samo wykonanie nie sprawia większych problemów.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja

Krzywa wzorcowa wykonywana była z jednego roztworu o stężeniu kadmu $1,2 \text{ ng/ml}$, przy zastosowaniu automatycznego dozownika próbek. Każdy roztwór wzorcowy wstrzykiwany był do kuwety grafitowej dwukrotnie, a cały pomiar był całkowicie zautomatyzowany (objętość wstrzykiwanej próbki – $10 \mu\text{l}$). Krzywa wzorcowa jest praktycznie prostoliniowa w badanym zakresie stężeń kadmu w roztworach wzorcowych $0,24 \div 2,4 \text{ ng/ml}$. Współczynnik korelacji r wynosi $0,9992$.

Mierzone stężenia wykazują dobrą powtarzalność. Współczynnik zmienności CV w odniesieniu do 3 stężeń kadmu z zakresu krzywej wzorcowej $0,4; 1,2; 1,8 \text{ ng/ml}$ wynosi odpowiednio: $4,32; 4,07; 3,69\%$.

Granica oznaczania ilościowego

Jako granicę oznaczania ilościowego przyjmuje się najmniejszą ilość danej substancji, jaką można oznaczyć daną metodą z akceptowalnym błędem. Jako granicę oznaczania ilościowego przyjęto stężenie kadmu $0,10 \text{ ng/ml}$. Współczynnik zmienności odnoszący się do stężenia $0,10 \text{ ng/ml}$ wynosi $6,29\%$, podczas gdy dla stężenia $0,06 \text{ ng/ml}$ wynosi już $19,8\%$. Stężenie charakterystyczne wynosi natomiast $0,014 \div 0,016 \text{ ng/ml}$ – wyznaczone wg wysokości pików, natomiast $0,044 \div 0,048$ według powierzchni pików.

Pobieranie próbek powietrza i przygotowanie próbek

Do opracowania omawianej metody zastosowano standardowy sposób pobierania próbek powietrza – z zastosowaniem filtrów membranowych o średnicy porów $0,85 \text{ mm}$ (średnica filtra około 35 mm). Strumień objętości podczas pobierania próbek wynosi w przypadku stacjonarnego pobierania próbek – do 20 l/min , zgodnie z zasadami dozometrii indywidualnej – do 2 l/min . Objętość powietrza jaką należy pobrać, aby oznaczać Cd przynajmniej od około $\frac{1}{4}$ wartości NDS powinna wynosić – 250 l (przy 500 l powietrza uzyskuje się oznaczalność – $\frac{1}{8}$ NDS).

Sposób przygotowania roztworu próbki przyjęto na wstępie taki sam jak w znormalizowanej metodzie płomieniowej (z użyciem kwasu azotowego i ogrzewaniem na płycie grzejnej w temperaturze około 140°C), wprowadzając w trakcie badań drobne modyfikacje. Przy zastosowaniu takiego sposobu przygotowania próbki do oznaczania odzysk z filtra jest bardzo dobry – powyżej 97% . Przeprowadzono również badania z zastosowaniem do mineralizacji próbki oprócz kwasu azotowego, dodatku kwasu solnego. Nie zaobserwowano praktycznie żadnych różnic w stosunku do pierwszego sposobu mineralizacji. Również i tu współczynnik odzysku wynosi ponad 97% i jest jednokowy w całym zakresie stężeń kadmu.

Wpływ substancji towarzyszących

W wyniku przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu występowania w badanej próbce kationów miedzi, ołowiu, cynku, niklu, cyny, srebra, antymonu, a także arsenu i seleny, na wynik oznaczania kadmu. Nie stwierdzono również wpływu anionów kwasów: siarkowego i solnego.

Wnioski

Stosując opracowaną metodę można oznaczać stężenia kadmu w zakresie $0,24 \div 2,4 \text{ ng/ml}$, co odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu $0,0024 \div 0,024 \text{ mg/m}^3$ (przy objętości próbki powietrza wynoszącej 250 l , objętości analizowanego roztworu – 50 ml i krotności rozcieńczenia – 50). Oznaczalność opracowanej metody można łatwo zwiększyć nie tylko przez zwiększenie objętości pobranego powietrza, lecz także zmniejszając krotność rozcieńczenia. Probki powietrza mogą być pobierane również z zastosowaniem zasad określonych w odniesieniu do dozometrii indywidualnej.

Przedstawiona metoda oznaczania kadmu i jego związków z zastosowaniem ASA z kuwetą grafitową umożliwia oznaczenie z jednej próbki powietrza (filtr, przez który przepuszcza się badane powietrze) wielu metali (np. Pb, Ni, Cu, Zn) oraz metaloidów – arsenu i seleniu.

Działanie rakotwórcze

Kadm i jego związki zostały przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) uznane z kancerogenne dla ludzi i umieszczono je w grupie 1. (grupa czynników o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym). Podejście do tego zagadnienia na świecie nie jest jednolite. Uważa się, że dowody działania rakotwórczego w odniesieniu do ludzi są niewystarczające. Stąd też np. w Unii Europejskiej kadm i jego związki zostały zaliczone do grupy 2. (czynniki prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka). W rozporządzeniu ministra zdrowia i opieki społecznej z dnia 11 września 1996 r. [5] i nowelizacji z dnia 6 stycznia 2003 r. [6] kadm i jego związki zostały zaliczone do czynników rakotwórczych dla ludzi (załącznik 1., część 1. do tego rozporządzenia).

Zgodnie z projektem rozporządzenia ministra zdrowia [7], które zastąpi rozporządzenie z dnia 11 września 1996 r., substancjami rakotwórczymi są substancje chemiczne, które zostały zaliczone do kategorii 1. (czynniki o udowodnionym działaniu rakotwórczym) lub do kategorii 2. (czynniki, które rozpatruje się jako rakotwórcze dla człowieka – prawdopodobnie rakotwórcze) wymienione w odrębnych przepisach albo sklasyfikowane jako rakotwórcze według kryteriów klasyfikacji określonych w odrębnych przepisach. Zrezygnowano natomiast z publikowania w rozporządzeniu wykazów z nazwami tych substancji, które są w obowiązującym dotychczas rozporządzeniu. W związku z tym po wejściu w życie rozporządzenia trzeba będzie samodzielnie na podstawie innych przepisów decydować czy dana substancja jest rakotwórcza.

W załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem [8] można znaleźć wiele substancji sklasyfikowanych jako rakotwórcze pierwszej lub drugiej kategorii. Z tymi substancjami nie będzie więc większego problemu. Natomiast w przypadku substancji nie wymienionych w tym wykazie lub nie sklasyfikowanych tam jako

rakotwórcze, ale o których z innych źródeł wiadomo (np. dane IARC), że są rakotwórcze, mogą wystąpić problemy natury interpretacyjnej. Przykładem takiej substancji może być właśnie kadm, który wraz ze związkami był umieszczony na liście substancji rakotwórczych, a który nie znalazł się w załączniku do rozporządzenia ministra zdrowia z dnia 3 lipca 2002 r. W wykazie tym umieszczono jedynie tlenek kadmu (II), chlorek kadmu (II), siarczany (VI) kadmu (II) i fluorek kadmu (II) – wszystkie rakotwórcze Kat. 2.

Należy podkreślić, że kadm nie tylko nie został sklasyfikowany jako rakotwórczy, ale w ogóle nie figuruje w wykazie substancji niebezpiecznych. Nasuwa się więc pytanie, jak postępować w przypadku występowania kadmu i jego związków w środowisku pracy. Tym bardziej że zgodnie z projektem nowego rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie czynników rakotwórczych i mutagennych przepisy określające postępowanie w związku z występowaniem czynników rakotwórczych mają zastosowanie także w odniesieniu do procesów technologicznych, w których dochodzi do uwalniania tych czynników. I tak np., zgodnie z rozporządzeniem MZiOS z dnia 9 lipca 1996 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [9] i nowelizacji z dnia 20 grudnia 2002 r. [10], gdy na stanowisku pracy stwierdza się stężenie danej substancji na poziomie poniżej 1/2 wartości NDS, pomiary należy wykonywać co najmniej raz na dwa lata, o ile substancja ta nie jest rakotwórcza. W sytuacji, gdy na stanowisku pracy występuje substancja rakotwórcza pracodawca powinien zapewnić stałą kontrolę (monitorowanie) tej substancji, a jeżeli jest to niemożliwe dokonywać pomiarów co najmniej raz na sześć miesięcy.

Procesem, w którym dochodzi do uwalniania kadmu i jego związków jest np. proces rafinacji kadmu. Ponieważ w powietrzu środowiska pracy (a więc także w procesie rafinacji) kadm występuje w postaci dymu lub pyłu, a aerozol jest mieszaniną cząstek kadmu metalicznego i różnych jego związków – bez względu na to czy uznamy sam kadm za rakotwórczy i czy występują tam inne związki nie wymienione w wykazie lub nie sklasyfikowane jako rakotwórcze – wydaje się, że procesy z udziałem kadmu należy zaliczyć do rakotwórczych. Tym bardziej że nie ma możliwości oddzielenia poszczególnych frakcji, a wartość normatywu higienicznego (NDS) odnosi

się do kadmu i jego związków nieorganicznych.

Konsekwencją faktu zaliczenia określonej substancji (w tym przypadku kadmu i jego związków) do rakotwórczych jest też to, że ocenę ryzyka związanego z narażeniem na taką substancję należy przeprowadzać oddzielnie (niezależnie od oceny związanej z narażeniem na inne występujące w badanym powietrzu czynniki chemiczne – (w tym przypadku inne metale). Nie zmienia to jednak w niczym faktu, że zgodnie z przedstawioną metodą można próbkę powietrza pobierać na 1 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 oddzielnie w odniesieniu do kadmu.

PIŚMIENNICTWO

- [1] PN-75/Z-04102/01 *Ochrona czystości powietrza. Oznaczanie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z ditionem*
- [2] PN-85/Z-04102/03 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości kadmu i jego związków. Oznaczanie kadmu i jego związków na stanowiskach pracy metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej*
- [3] PN EN 482: 2002 *Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych*
- [4] Gawęda E. *Kadm i jego związki – metoda oznaczania*. „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”, 2003, 4(38) (w druku)
- [5] 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. DzU nr 121, poz. 571 ze zm.
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 stycznia 2003 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. DzU nr 36, poz. 314
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie czynników rakotwórczych lub mutagennych w środowisku pracy oraz ochrony zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki (projekt)
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 3 lipca 2002 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem. DzU nr 129, poz. 1110
- [9] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 9 lipca 1996 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 86, poz. 394
- [10] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 grudnia 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 21, poz. 180