

**Jolanta Matusiak, Beata Rams**

**Substancje rakotwórcze występujących w zanieczyszczeniach emitowanych podczas procesów spawalniczych.**

**Wprowadzenie**

Czynniki rakotwórcze (kancerogeny) są to substancje chemiczne, biologiczne lub czynniki fizyczne powodujące wzrost zapadalności i umieralności na choroby nowotworowe u osób narażonych na te czynniki, w porównaniu z osobami nienarażonymi [1]. Do określenia właściwości rakotwórczych związków chemicznych wykorzystuje się wyniki badań epidemiologicznych, długoterminowych badań doświadczalnych, krótkoterminowych testów umożliwiających ocenę toksyczności genetycznej. Zbieraniem i analizą wszystkich dostępnych danych z badań, prac doświadczalnych i testów zajmują się eksperci Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) w Lyonie. Eksperci Grup Roboczych IARC opracowali kryteria dowodów działania rakotwórczego dla substancji chemicznej, mieszaniny lub zespołu czynników charakterystycznych dla danego procesu technologicznego [2]. Oceniany czynnik w zależności od siły dowodu wynikającego z analizy wszystkich dostępnych informacji, może być zaliczony do następujących grup:

Grupa 1 – czynniki rakotwórcze dla człowieka.

Grupa 2 – czynniki prawdopodobnie i przypuszczalnie rakotwórcze dla ludzi.

Grupa 2A – czynniki prawdopodobnie kancerogenne dla ludzi.

Grupa 2B - czynniki przypuszczalnie rakotwórcze dla ludzi.

Grupa 3 – czynniki nieklasyfikowalne pod względem rakotwórczości dla ludzi.

Grupa 4 – czynniki prawdopodobnie nierakotwórcze dla ludzi.

Kryteria zaproponowane przez IARC są w wielu krajach wykorzystywane do ustalania własnych wykazów lub list czynników, które według obowiązującego tam prawa traktowane są jako rakotwórcze. Przy procesach spawania metali pracownicy narażeni są na kontakt z substancjami o stwierdzonym lub prawdopodobnym działaniu rakotwórczym. Do substancji najczęściej wymienianych w tym kontekście należą związki: chromu, niklu, kadmu i berylu.

**Związki chromu w pyłach spawalniczych**

Związki chromu zaliczane są do grupy związków chemicznych, których zagrożenie dla człowieka klasyfikowane jest w różnych kategoriach zależnie od ich postaci chemicznej. Toksyczność chromu uzależniona jest od stopnia utlenienia i rozpuszczalności, przy czym

silnie toksyczne i rakotwórcze działanie wykazują przede wszystkim związki chromu sześciowartościowego. Klasyfikację stopnia działania kancerogennego związków chromu na ludzi wg IARC [2] przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Klasyfikacja stopnia działania kancerogennego chromu i jego związków.

Czynniki rakotwórcze	Stopień dowodu działania rakotwórczego	Grupa
Cr(VI)	++	1
Cr (III) związki	-	3
Cr metaliczny	-	3
Dymy spawalnicze	+	2B

++ wystarczający                      1 – czynniki rakotwórcze

+ ograniczony                              2B – czynniki przypuszczalnie rakotwórcze

- niewystarczający                      3 – czynniki nieklasyfikowalne pod względem rakotwórczości

Komisja VIII Międzynarodowego Instytutu Spawalnictwa w 1997 r. opublikowała raport dotyczący występowania przy procesach spawalniczych chromu i niklu oraz ich wpływu na zdrowie pracowników [3]. W raporcie podano klasyfikację substancji rakotwórczych, która jest stosowana w Niemczech i oparta została na kryteriach zaproponowane przez IARC, a opracowana została przez Norddeutsche Metall-Berufsgenossenschaft. Substancje rakotwórcze zaliczane są do trzech następujących kategorii:

- Kategoria 1 – substancje rakotwórcze dla człowieka (istnieją dostateczne dowody pomiędzy ekspozycją człowieka na te substancje a rozwojem choroby nowotworowej),
- Kategoria 2 – substancje prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka (istnieją dowody domniemanego wpływu tych substancji na rozwój choroby nowotworowej oparte głównie o wyniki długotrwałych badań na zwierzętach lub innych przedmiotowych informacjach),
- Kategoria 3 – substancje przypuszczalnie rakotwórcze dla człowieka, ale informacje o ich wpływie nie są wystarczające do oceny ich kancerogenności, informacje pochodzą z badań, lecz nie pozwalają zaliczyć tych substancji do Kategorii 2.

Klasyfikacja związków chromu wg wyżej przedstawionej kategorii jest następująca:

- Związki chromu (VI) zawarte w pyłach, aerozoluach                      Kategoria 2  
(związki nierozpuszczalne)
- Chromian litu    Kategoria 3
- Chromian cynku    Kategoria 1
- Chromian cynkowo-potasowy    Kategoria 1
- Chromiany trójtlenowe    Kategoria 1

Związki chromu (VI) mogą stanowić grupę związków chemicznych rozpuszczalnych, i do niej należą chromiany sodu i potasu, lub grupę związków nierozpuszczalnych, do której zalicza się chromiany cynku, litu, wapnia i baru. Chromiany rozpuszczalne powodują przy narażeniu zawodowym zmiany w nerkach i choroby układu oddechowego. Natomiast chromiany nierozpuszczalne uważane są za bardziej niebezpieczne, bowiem dają dla organizmu człowieka efekt kancerogeny powodując raka płuc. Do procesów spawalniczych charakteryzujących się najwyższymi stężeniami w pyłach chromu (VI) zaliczono procesy spawania stali wysokostopowych elektrodami otulonymi i drutami proszkowymi. W tych pyłach występują głównie chromiany sodu ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), chromiany potasu ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) oraz chromiany wapnia ( $\text{CaCrO}_4$ ). Występowanie wysokich stężeń chromu (VI) przypisano również procesom cięcia plazmowego i laserowego stali wysokostopowych. Spawacze stali wysokostopowych stanowiący na świecie ok. 10% ogólnej liczby spawaczy, narażeni są na toksyczne dymy i gazy zawierające do 25% chromu o różnym stopniu utlenienia i różnej rozpuszczalności [6]. W tabelicy 2 przedstawiono zawartość chromu całkowitego w pyłach spawalniczych emitowanych z różnych procesów spawania stali.

Tablica 2. Zawartość chromu całkowitego w pyłach spawalniczych emitowanych z różnych procesów spawania stali [7].

Metoda spawania, materiał dodatkowy	Materiał spawany	Zawartość Cr w pyłach % m/m
MAG w osłonie 80%Ar+20%CO <sub>2</sub> drut G3Si1	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,03</b>
MIG w osłonie Ar drut Sp06H19N9G1S	stal wysokostopowa	<b>20,0</b>
MAG w osłonie 99%Ar+1%O <sub>2</sub> drut Sp06H19N9G1S	stal wysokostopowa	<b>19,0</b>
MAG prądem pulsującym w osłonie 80%Ar+20%CO <sub>2</sub> drut G3Si1	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,03</b>
MAG, drut proszkowy z rdzeniem metalowym, osłona MIX18	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,83</b>
Drut proszkowy z rdzeniem rutowym, osłona MIX18	stal austenityczna	<b>8,25</b>
Drut proszkowy osłona MIX18	stal ferrytyczno-austenityczna	<b>7,68</b>
Drut proszkowy samoosłonowy	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,02</b>
Elektroda rutowa	stal wysokostopowa	<b>7-11</b>
Elektroda zasadowa	stal wysokostopowa	<b>3-22</b>

Chrom (VI) został zaliczony do czynników chemicznych wiodących przy ocenie ryzyka dla zdrowia, przy spawaniu stali wysokostopowych elektrodami, drutami litymi i proszkowymi w osłonie gazowej [5]. W tabelicy 3 przedstawiono wyniki badań spawania drutami proszkowymi stali wysokostopowych [8]. Wyznaczono skład chemiczny powstających pyłów uwzględniając zawartość chromu całkowitego oraz chromu (VI) w zależności od parametrów prądowych procesu oraz od składu gazu osłonowego.

Tablica 3. Emisja pyłu całkowitego i skład chemiczny pyłu przy spawaniu stali wysokostopowej drutem proszkowym o średnicy 1,2 mm.

Skład gazu osłonowego	Natężenie prądu [A]	Skład chemiczny w % m/m						Emisja pyłu [mg/s]
		Fe	Mn	Cr	Cr(VI)	Ni	Si	
CO <sub>2</sub>	160	6,06	8,79	<b>6,77</b>	<b>0,34</b>	1,03	1,91	6,33
	270	6,33	6,80	<b>3,56</b>	<b>0,48</b>	0,90	0,93	14,33
Ar+20%CO <sub>2</sub> +2%O <sub>2</sub>	160	5,36	7,52	<b>4,58</b>	<b>1,09</b>	1,11	0,65	4,33
	270	7,37	8,30	<b>5,26</b>	<b>4,39</b>	0,76	0,22	8,33

## Działanie biologiczne związków chromu na organizm człowieka

### *Drogi wchłaniania*

W warunkach narażenia zawodowego wchłanianie substancji toksycznych występujących w powietrzu może zachodzić w drogach oddechowych, przewodzie pokarmowym i przez skórę. Najbardziej istotną drogą wchłaniania w warunkach przemysłowych jest zawsze układ oddechowy. Wchłanianie gazów oparte jest na zjawisku dyfuzji. Wchłanianie aerozoli stanowiących m.in. układy dwufazowe ciało stałe - gaz, tj. pyłów (zawiesina substancji stałych w powietrzu powstała przez mechaniczne rozdrobnienie) i dymów (zawiesina cząstek stałych powstałych w procesie kondensacji) zależy od wielkości ziaren i ich rozpuszczalności [10]. Cząstki związków rozpuszczalnych są lepiej wchłaniane z płuc do krwi, a nierozpuszczalnych są wychwytywane i zatrzymywane w płucach [11]. Nierozpuszczalne ziarna osadzane w górnych drogach oddechowych przenoszone są ze śluzem przez ruch nabłonka migawkowego w kierunku krtani i przełyku. Następnie mogą ulec połknięciu lub usunięciu na zewnątrz ustroju w ślinie. Przewlekłe uszkodzenie mechanizmu samooczyszczania może spowodować wydłużenie czasu przebywania pyłu w tej części układu oddechowego. W dolnych drogach oddechowych obejmujących pęcherzyki płucne i związane z nimi przewody pęcherzykowe, nabłonek nie posiada migawek. Ziarna pyłu osadzone w tym obszarze usuwane są z różną prędkością zależnie od rozpuszczalności w

wodzie. Ze względu na możliwe skutki zdrowotne narażenia na pył o działaniu zwłókniającym i toksycznym najważniejsze są ziarna o wymiarach umożliwiającym ich przenikanie do obszaru pęcherzyków płucnych. Wchłonięta substancja dostaje się do przedziału centralnego (krew) i jest rozprowadzana po całym organizmie. W badaniach absorpcji Cr(VI) przez skórę u ludzi wykazano, że chrom dobrze wchłania się przez skórę, a stopień absorpcji zależy od czasu narażenia i stężenia Cr (VI). Chrom (VI) we krwi jest wychwytywany przez erytrocyty i redukowany do Cr (III). Wiąże się z hemoglobina, podczas gdy Cr(III) wiąże się z białkami osocza [12].

### ***Działanie toksyczne na ludzi .***

U ludzi zawodowo narażonych drogą inhalacyjną na związki Cr (VI) może dochodzić do martwicy, a następnie do perforacji przegrody nosowej. Zaburzenia czynnościowe w układzie oddechowym obserwowano u galwanizerów, spawaczy i pracowników narażonych na żelazochrom [2]. Następstwem narażenia na pył chromu lub pył trójtlenku chromu może być także astma oskrzelowa. Chroniczne owrzodzenia chromowe i ostre podrażnienia skóry występują u osób eksponowanych na różne materiały zawierające chrom. Chrom i chromiany (VI) wywołują alergiczne kontaktowe zapalenie skóry.

### ***Działanie rakotwórcze chromu na spawaczy***

Badania wpływu Cr (VI) na zdrowie spawaczy są prowadzone w wielu ośrodkach medycznych całej Europy od ponad 40 lat. Szeroką akcję badawczą w grupie spawaczy prowadzi Agencja IARC, która na przełomie lat 80-90 swoim badaniom poddała w krajach europejskich grupę ponad 11tys. spawaczy stali wysokostopowych, stali węglowych i niskostopowych [14]. Na podstawie wyników obserwacji stwierdzono w badanej grupie spawaczy występowanie z chorób nowotworowych najczęściej raka płuc i jako przyczynę identyfikowano występowanie chromu (VI). Natomiast badania prowadzone przez zespół lekarzy Centralnego Departamentu Medycyny Pracy w Norwegii zwróciły uwagę na rolę toksycznych gazów powstających przy spawaniu w wywoływaniu choroby nowotworowej - raka płuc u spawaczy. Szczególnie fakt dużej emisji CO, NO<sub>x</sub> i O<sub>3</sub> jest upatrywany jako przyczyna raka płuc u spawaczy stali węglowych i niskostopowych [15]. Jako grupę spawaczy stali wysokostopowych najbardziej narażoną na działanie kancerogenne chromu (VI) i niklu podano spawaczy spawających ręcznie elektrodami otulonymi. W polskim Instytucie Medycyny Pracy dymy spawalnicze są przedmiotem badań również głównie z uwagi na występowanie chromu (VI). Badania powietrza i monitoring biologiczny spawaczy

stali wysokostopowych metodą MMA wykazały, że wszystkie biologiczne zawartości chromu (w pełnej krwi, osoczu i moczu) są wyższe niż przy innych metodach spawania (tablica 4 i 5) [10].

Tablica 4. Stężenie chromu w strefie oddychania spawaczy stali nisko- i wysokostopowych przy różnych metodach spawania.

Metoda spawania/materiał podstawowy	rozpuszczalny Cr VI μg/m <sup>3</sup>	rozpuszczalny Cr μg/m <sup>3</sup>	całkowity Cr μg/m <sup>3</sup>
MIG / stal wysokostopowa	3,7	13,2	185
TIG / stal wysokostopowa	2,4	4,7	52
MMA / stal niskostopowa	1	1,8	8,1
MIG / stal niskostopowa	1	1	7,3
MMA / stal wysokostopowa	86	140	201

Tablica 5. Stężenie chromu w pełnej krwi, osoczu i moczu spawaczy w zależności od materiału i metody spawania.

Metoda spawania/materiał podstawowy	krew μg/l	osocze μg/l	mocz μg/l
MIG / stal wysokostopowa	3,1	3,0	3,7
TIG / stal wysokostopowa	2,2	1,9	2,1
MMA / stal niskostopowa	1,6	1,3	2,2
MIG / stal niskostopowa	1,9	1,4	2,6
MMA / stal wysokostopowa	4,8	4,4	12,9

Podsumowując, należy stwierdzić, że w badaniach medycznych zwraca się szczególną uwagę na zagrożenie w spawalnictwie związane z występowaniem wysokich stężeń chromu i niklu w strefie oddychania spawaczy. Agencja IARC ogłosiła w 1990 r., że istnieją ograniczone dowody kancerogennego wpływu dymów spawalniczych (grupa 2B). W wielu środowiskach medycznych [17] zaznacza się obecnie stanowisko o konieczności wyraźnego oddzielenia grupy dymów ze spawania stali wysokostopowych, które w oparciu o wyniki badań wśród ludzi mają udowodnione działanie nowotworowe.

### 3. Występowanie związków niklu w pyłach spawalniczych

Przy spawaniu stali chromowo-niklowych powstające pyły zawierają głównie tlenki niklu (NiO, NiO<sub>2</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), które należą do grupy związków nierozpuszczalnych, wg klasyfikacji substancji kancerogennych są zaliczane do kategorii 1 (substancje rakotwórcze dla człowieka).

Do procesów spawalniczych charakteryzujących się najwyższymi stężeniami w pyłach tlenków niklu zaliczono spawanie w osłonie gazów obojętnych, cięcie plazmowe i laserowe materiałów podstawowych o wysokiej zawartości niklu. W tabelicy 8 przedstawiono zawartość niklu w pyłach spawalniczych emitowanych przy różnych procesach spawania stali.

Tablica 8. Zawartość niklu w pyłach spawalniczych emitowanych przy różnych procesach spawania stali [7].

Metoda spawania, materiał dodatkowy	Materiał spawany	Zawartość Ni w pyłe % m/m
MAG w osłonie 80%Ar+20%CO <sub>2</sub> Drut G3Si1	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,03</b>
MIG w osłonie Ar Drut Sp06H19N9G1S	stal wysokostopowa	<b>5</b>
MAG, drut proszkowy z rdzeniem metalowym, osłona MIX18	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,83</b>
Drut proszkowy z rdzeniem rutyłowym, osłona MIX18	stal austenityczna	<b>2,50</b>
Drut proszkowy osłona MIX18	stal ferrytyczno-austenityczna	<b>1,23</b>
Drut proszkowy samoosłonowy	stal węglowa i niskostopowa	<b>0,38</b>
Elektrody specjalne	stal wysokostopowa	<b>0,8 – 7,7</b>
Elektroda do spawania żeliwa	żeliwo	<b>7,35 – 18,3</b>

### **Działanie biologiczne związków niklu na organizm człowieka**

Zagrożenie zdrowia związane z narażeniem na nikiel w środowisku pracy wynika głównie z wdychania pyłów, dymów i aerozoli niklu metalicznego lub różnych jego związków. Szkodliwe skutki ekspozycji ludzi na nikiel i jego związki wynikają głównie z jego działania na układ oddechowy, działania alergizujące oraz podwyższonego ryzyka występowania chorób nowotworowych głównie nosa i płuc [11]. W warunkach przewlekłego narażenia inhalacyjnego pyły i dymy niklowe powodują powstawanie zmian płucnych (ograniczenie funkcji układu oddechowego, zwłóknienia) oraz astmę. Wyniki badań epidemiologicznych wykazały wzrost ryzyka raka płuc oraz nosa i zatok przynosowych u osób narażonych na związki niklu podczas jego wytapiania. Ze względu na złożone narażenie występujące podczas produkcji stopów niklowych, przy galwanizacji oraz spawaniu brak jest jednoznacznych danych określających rakotwórczą rolę związków niklu. Eksperti Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) uznali, że związki niklu są rakotwórcze dla ludzi (grupa 1), natomiast nikiel metaliczny jest przypuszczalnie rakotwórczy dla ludzi (grupa 2B). Tlenek niklu jest głównym składnikiem dymów towarzyszących spawaniu stali wysokostopowych [24]. Biorąc pod uwagę fakt, że ekspozycji

na związki niklu często towarzyszy ekspozycja na związki innych metali (chrom, żelazo), ustalenie związku przyczynowego między narażeniem na konkretny związek niklu a skutkiem toksycznym jest trudne.

### ***Drogi wchłaniania***

Nikiel i jego związki mogą być wchłaniane do organizmu w drogach oddechowych, w przewodzie pokarmowym i przez skórę [11]. Głównym sposobem wnikania niklu do ustroju w warunkach ekspozycji zawodowej jest absorpcja w układzie oddechowym. Ilość niklu zaabsorbowanego przez ustrój jest zależna nie tylko od ilości wdychanego niklu, ale również od właściwości fizycznych i chemicznych poszczególnych związków niklu. Ważnym czynnikiem, niezależnie od drogi narażenia, jest rozpuszczalność. Rozpuszczalne sole niklu łatwo dysocjują w środowisku wodnym, co umożliwia jonom metalu przenikanie przez błony komórkowe. nierozpuszczalne sole niklu są względnie słabo wchłaniane. Drugim parametrem determinującym wchłanianie niklu jest wielkość wdychanych cząsteczek. Cząstki o rozmiarach ponad 5  $\mu\text{m}$  osiadają w górnych drogach oddechowych, cząstki mniejsze i aerozole przemieszczają się do dolnych dróg oddechowych [23]. Absorpcja związków niklu w postaci cząsteczek w układzie oddechowym zależy od trzech procesów zachodzących w płucach: depozycji, oczyszczania śluzowo-rzęskowego oraz oczyszczania pęcherzykowego [11]. Szybkość usuwania złogów w płucach zależy od ich rozpuszczalności i jest ona mała dla niklu metalicznego lub pyłu tlenków niklu; większa dla rozpuszczalnych soli niklu oraz największa dla lotnego i rozpuszczalnego w tłuszczach karbonylku niklu. Rozpuszczalne związki niklu są wchłaniane szybko, przez co w małym stopniu podlegają oczyszczeniu za pomocą mechanizmu rzęskowo-śluzowego. Cząstki nierozpuszczalnych związków niklu (tlenki, wodorotlenki) zalegają w płucach znacznie dłużej niż związki rozpuszczalne (główne zagrożenie dla spawaczy). Wchłanianie niklu z przewodu pokarmowego w środowisku pracy jest związane z końcowym procesem oczyszczania płuc z zainhalowanych, nierozpuszczalnych cząstek za pomocą mechanizmu rzęskowo-śluzowego i następnie połykania. Wchłanianie niklu przez skórę w warunkach ekspozycji zawodowej ma niewielkie znaczenie.

Zagrożenia zdrowia wynikające z ekspozycji na nikiel i jego związki dotyczą szkodliwego działania na układ oddechowy, działania alergizującego oraz podwyższonego ryzyka występowania chorób nowotworowych głównie nowotworów nosa i płuc.

## **4. Rakotwórczość kadmu i jego związków**

Kadm jest pierwiastkiem występującym w bardzo niskich stężeniach w środowisku pracy. Narażenie zawodowe na dym tlenku kadmu powstający w wyniku utleniania i kondensacji par metalu lub pył kadmu powstający w wyniku mechanicznego rozdrobnienia występuje głównie w hutnictwie i przemyśle elektrotechnicznym, ale również w wielu innych gałęziach przemysłu. Kadm i jego związki nieorganiczne tworzą w powietrzu środowiska pracy aerozol, który zaliczany jest w zależności od stopnia rozdrobnienia fazy stałej do pyłu lub dymu. Pyłem określany jest aerozol, gdy cząsteczki fazy stałej o znacznie zróżnicowanej wielkości, których średnica nie przekracza 300  $\mu\text{m}$ , zostały wytworzone w procesie mechanicznego rozdrobnienia kadmu i jego związków. Cząsteczki dymu kadmu o średnicy na ogół poniżej 1  $\mu\text{m}$  zawierają tlenek kadmu i metaliczny kadm. W powietrzu środowiska pracy w przemyśle stosujących związki kadmu stężenia tego metalu wynoszą od kilku mikrogramów do kilku miligramów w  $\text{m}^3$  powietrza. W warunkach ekspozycji zawodowej kadm dostaje się do organizmu głównie drogą inhalacyjną i kumuluje się głównie w nerkach i w wątrobie. Jednorazowe krótkotrwałe inhalacyjne narażenie na związki kadmu, zwłaszcza na dym tlenku kadmu w stężeniach powyżej 0,5  $\text{mg Cd/m}^3$  wywołuje po kilkugodzinnym okresie utajenia zapalenie górnych dróg oddechowych, oskrzeli i płuc, a niekiedy również ciężki obrzęk płuc. W warunkach przewlekłego narażenia zawodowego związki kadmu wywołują zaburzenia czynności nerek. U pracowników narażonych przewlekle na związki kadmu stwierdzono częstsze występowanie przewlekłego nieżyty oskrzeli i rozedmy płuc. W przypadku narażenia na wysokie stężenia dochodzi do zmian zapalnych błony śluzowej przewodów nosowych, niekiedy i owrzodzeń oraz upośledzenia powonienia, a nawet całkowitej utraty węchu.

Kadm i związki kadmu zostały uznane za kancerogenne dla ludzi i umieszczone przez ekspertów IARC w pierwszej grupie czynników o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym.

### **Działanie biologiczne związków kadmu na organizm człowieka**

#### ***Drogi wchłaniania***

Związki kadmu wchłaniane są do ustroju ludzi w płucach i przewodzie pokarmowym. Ilość kadmu wchłoniętego w płucach zależy od postaci chemicznej kadmu, która warunkuje szybkość rozpuszczania cząstek aerozolu w płynach ustrojowych. Ocenia się, że około 13-19% kadmu dostającego się z powietrzem do płuc ulega ostatecznie wchłonięciu.

### ***Toksyczność ostra***

Jednorazowe narażenie inhalacyjne na dymy kadmu w wysokich stężeniach może powodować ostre zatrucie, którego objawy występujące zwykle po upływie kilku godzin od narażenia związane są z zapaleniem tchawicy i oskrzeli, obrzękiem i toksycznym zapaleniem płuc. Śmiertelne ostre zatrucia dymami kadmu występowały u ludzi narażonych w stężeniu 40-50 mg Cd/m<sup>3</sup> w ciągu jednej godziny lub w stężeniu 9 mg Cd/m<sup>3</sup> w ciągu 5 godzin [37]. Toksyczne ostre zapalenie płuc nie prowadzące do zgonu, rozpoznawano u ludzi narażonych na dymy kadmu w stężeniach 0,5-2,5 mg/m<sup>3</sup>. Większość ostrych zatruc inhalacyjnych była wywołana dymami kadmu tworzącymi się w trakcie topienia i przelewania metalicznego kadmu, spawania, lutowania lub silnego ogrzewania stali powleczonej galwanicznie kadmem. Objawy ostrego inhalacyjnego zatrucia kadmem pojawiają się zwykle po okresie utajenia trwającego 2-10 godz. U chorych występuje podrażnienie i uczucie suchości śluzówek nosa i gardła, bóle i zawroty głowy, osłabienie, dreszcze, podwyższenie temperatury ciała, poty, niekiedy nudności, wymioty i biegunkę. Wśród innych objawów dominuje kaszel, bóle lub uczucie pieczenia w klatce piersiowej [35]. Niekiedy dochodzi do zespołów rzekomo grypowych charakteryzujących się silnymi dreszczami lub bólami mięśni.

### **5. Beryl i jego związki**

Beryl stosowany jest w postaci stopów z miedzią, niklem, aluminium i chromem. Narażenie zawodowe na beryl może występować podczas procesów wydobywania, wzbogacania rud berylowych, podczas ekstrakcji berylu z rud, w trakcie procesów odlewniczych berylu i jego stopów, oraz w procesach wytwarzania części elektronicznych, lotniczych itd. W trakcie tych procesów beryl może być uwalniany podczas czynności takich jak mielenie, odlewanie, formowanie, stapianie, cięcie, skrawanie.

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 stężenie berylu odnotowano podczas spawania łukowego w osłonie argonu. Spawanie elektrodą rdzeniową powoduje wydzielanie się rozpuszczalnych w wodzie soli berylu i wynikającą z tego możliwość narażenia poprzez kontakt skórny i przez błony śluzowe.

Pomiary stężeń berylu na stanowisku spawacza w jednej z amerykańskich stoczni wykazały wartość od 0,0006 do 0,134 mg/m<sup>3</sup> [43]. Stężenie berylu w strefie oddychania pracowników zatrudnionych przy szlifowaniu, polerowaniu, cięciu i spawaniu stopów berylowych w

niemieckich zakładach metalowych wynosiły  $<0,0001- 0,0117 \text{ mg/m}^3$  Be w pyłe całkowitym;  $0,0001-0,01 \text{ mg/m}^3$  podczas cięcia ręcznego,  $0,0014-0,0117 \text{ mg/m}^3$  podczas cięcia automatycznego;  $0,0021-0,00363 \text{ mg/m}^3$  podczas spawania w pomieszczeniach bez urządzeń wyciągowych i  $0,00112-0,00134 \text{ mg/m}^3$  podczas spawania w pomieszczeniach ze sprawną wentylacją [40].

### **Działanie biologiczne**

Beryl wchłania się do organizmu głównie drogą oddechową. Ekspozycja inhalacyjna ludzi na beryl i jego związki może być przyczyną ostrego zapalenia płuc lub przewlekłej choroby berylowej, zwanej beryliozą. Ostre, toksyczne zapalenie płuc obserwowano u ludzi narażonych na stężenie powyżej  $0,1 \text{ mg Be/m}^3$  [30].

### ***Toksyczność ostra***

W klinicznym obrazie ostrego zatrucia berylem można wyróżnić dwie postaci:

- ostre toksyczne zapalenie górnych dróg oddechowych i niekiedy spojówek, przypominające gorączkę odlewników, a cechujące się męczącym kaszlem, bólem w klatce piersiowej i dusznością wysiłkową;
- ostre toksyczne odoskrzelowe zapalenie płuc, które występuje niekiedy po kilkunastu godzinach lub po kilku dniach pracy związanej z kontaktem z berylem, bądź dopiero po kilkuletnim zatrudnieniu. Zazwyczaj pojawia się nagle silna duszność, męczący kaszel, sinica, ból za mostkiem, osłabienie.

### ***Działanie przez skórę***

W warunkach przemysłowych występuje ryzyko wpływu berylu i jego związków nie tylko na układ oddechowy, ale również na skórę. Bezpośredni kontakt miejscowy ze związkami berylu może być przyczyną typowego kontaktowego zapalenia skóry z wypryskiem grudkowo - pęcherzykowym i podskórnymi ziarniniakami. Ziarniniaki będące odczynem cząstki substancji, które dostały się do skóry i tkanki podskórnej, nie ulegają samoistnemu wyleczeniu i wymagają operacyjnego usunięcia. Może także wystąpić podrażnienie oczu i zapalenie spojówek. Na skórze palców rąk mogą tworzyć się trudno gojące owrzodzenia [30].

Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) w 1993 r. zakwalifikowała beryl do grupy 1 związków kancerogennych dla ludzi, uznając epidemiologiczne dowody jego rakotwórczości za wystarczające.

## Podsumowanie

Podsumowując zebrane informacje zawarte w niniejszym artykule, dotyczącym substancji kancerogennych występujących w zanieczyszczeniach emitowanych podczas procesów spawalniczych, można sformułować następujące wnioski:

1. Według klasyfikacji opracowanej przez IARC dymy spawalnicze zaliczane są do czynników przypuszczalnie rakotwórczych dla ludzi (grupa 2B).
2. Agencja IARC zalicza chrom (VI), kadm, beryl i związki niklu do grupy czynników rakotwórczych dla ludzi (grupa 1), natomiast nikiel metaliczny do czynników przypuszczalnie rakotwórczych dla ludzi (grupa 2B).
3. Badania medyczne potwierdzają, że w grupie zawodowej spawaczy najczęściej występującym nowotworem jest rak płuc.

Substancja	Oddziaływania na człowieka
Chrom (VI) i jego związki	<i>rakotwórczy (płuco)</i> , ostre podrażnienie skóry
Kadm i jego związki -dymy, pyły	<i>rakotwórczy (nerka)</i> , gorączka dymów metali
Beryl i jego związki	<i>rakotwórczy (płuco)</i>
Nikiel i jego związki	<i>rakotwórczy (płuco, nos)</i>

4. Przy ocenie ryzyka dla zdrowia chrom (VI) klasyfikowany jest jako czynnik chemiczny wiodący przy procesach spawania stali wysokostopowej elektrodami, drutami litymi i proszkowymi w osłonie gazów.
5. Największe stężenia w pyłach chromu (VI) i niklu występują przy spawaniu stali wysokostopowej elektrodami otulonymi.
6. Procesy cięcia plazmowego i laserowego stali wysokostopowych zaliczane są również do procesów o podwyższonym ryzyku narażenia na substancje rakotwórcze.
7. Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia wg Rozporządzenia Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz. U. nr 217, poz. 1833.

Związek chemiczny	Najwyższe dopuszczalne stężenie w mg/m <sup>3</sup>	
	<i>NDS</i>	<i>NDSch</i>
Chrom metaliczny i związki chromu (III)	0,5	-

Chromiany (VI) i dichromiany (VI)	0,1	0,3
Nikiel i jego związki	0,25	-
Kadm i jego związki		
- dymy	0,01	0,05
- pyły	0,01	0,2
Beryl i jego związki	0,001	0,003

## Literatura

1. Wszyńska K.: Rozpoznawanie i ocena poziomu zagrożeń czynnikami potencjalnie kancerogennymi w zakładach przemysłowych, Łódź 1998,
2. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Vol.49. Chromium, Nickel and Welding, Lyon,1990,
3. V.Spiegel "Chromium and nickel in welding and allied processes-some important aspects". MIS VIII 1799-97,
4. Balchin N.C.: Health and safety in welding and allied processes. Abington Publishing 1991,
5. Hazardous substances in welding and allied processes. Dok. MIS VIII-1812-97 (translation ZH 1/223 1995 „Schadstoffe in der Schweisstechnik”),
6. Stern R.M.: Occupational Health Risk Assessment, Report the Danish Welding Institute, 81,
7. Machaczek S., Matusiak J.: Katalog charakterystyk materiałów spawalniczych pod względem emisji zanieczyszczeń. Instytut Spawalnictwa 1998,
8. Hilton D.E.: „Particulate fume generation during gas metal arc and gas tungsten arc welding” MIS VIII-1652-92,
9. Dennis J.H.: „Reduction of hexavalent chromium concentration in fumes from metal cored arc welding by addition of reactive metals”, MIS VIII-1801-97,
10. Matczak W.: „Ocena narażenia spawaczy na zanieczyszczenia wydzielające się w procesach spawania”, Biuletyn IS 5/98,
11. Instytut Medycyny Pracy w Łodzi: Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych. Zeszyt 10, 2000,
12. Nomiya H., Yotoriyama M., Nomiya K.: Normal chromium level in urine and blood of Japanese subjects determined by direct flameless atomic absorption spectrophotometry, and valency of chromium in urine after exposure to hexavalent chromium. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1980, 41,
13. Lindberg E., Hedenstierna G.: Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways and effects on lung function. Arch. Environ. Health, 1983, 38,
14. F.Marini “Does welding stainless steel cause cancer?”. MIS VIII 1767-95,
15. S.Langer “Nickel – related cancer in welders”. MIS VIII 1769-95,
16. N.Becker “Risk of cancer for arc welders in the Federal Republic of Germany. MIS VIII 1623-92,
17. B.Sjogern „Exposure to stainless steel welding fumes and lung cancer. MIS VIII 1748-94,

18. Rozporządzenia Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Dz. U. nr 217, poz. 1833.
19. Matczak W., Chmielnicka J.: Metoda jednoczesnego oznaczania rozpuszczalnych związków Cr III i Cr VI w powietrzu. Chem. Anal.34, 1989,
20. Matczak W., Chmielnicka J.: Methods for determining soluble and insoluble Cr III and Cr VI compounds in welding fumes. Pol. J. Of. Occup. Med. 2,4, 1989,
21. Matczak W.: Chmielnicka J.: Związki chromu w dymach spawalniczych. Ochr. Pr. 1992, t.46, nr 6,
22. Matczak W.: Ocena ekspozycji spawaczy na składniki dymów. Higiena Pracy 1994, nr1,
23. Toxicological Profile for Nickel (Update) U.S Department of Health & Human Services, 1997,
24. Zislin D.M., Ganyuskina S.M., Dubina E.S., Tyushnyakova N.V.: Residual air in a complex evaluation of the respiratory system function in initial and suspected pneumonconiosis Gig. Tr. Prof. Zabol., 1969, 13.
25. Zober A.: Symptoms and findings at the bronchopulmonary system of electric arc welders. I. communication: epidemiology. Zentralbl. Bakteriол. Hyg. I. Abt. Orig. B., 1981, 173.
26. Zober A.: Possible dangers to the respiratory tract from welding fumes. Schweissen Schneiden , 1982, 34.
27. Stern R.M.:Assessment of risk of lung cancer for welders. Arch. Environ. Health, 1983, 38.
28. Langard S., Stern R.M.: Nickel in welding fumes - A cancer hazard to welders? A review of epidemiological studies on cancer in welders. W: F.W. Sunderman Jr. ed. Nickel in the human environment. IARC Scientific Publications No. 53. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1984,
29. Langard S.: Nickel-related cancer in welders. Sci. Total Environ., 1994, 148.
30. Instytut Medycyny Pracy w Łodzi: Wytyczne szacowania ryzyka zdrowotnego dla czynników rakotwórczych. Zeszyt 3, 1996,
31. ACGIH: Cadmium and compounds. Documentation of TLV ed.4, Cincinnati, Ohio, 1980,
32. WHO: Recommended Health-based Limits in Occupational Exposure to Heavy Metals (TECHNICAL Report Series 647), Geneva,1980,
33. WHO: Air Quality Guidelines for Europe (WHO Regional Publications, Eur. Ser.23, Copenhagen,1987,
34. Criteria for recommended standard. Occupational exposure to cadmium. NIOSH, Cincinnati, Ohio 1976,
35. Beton D.C, Andrews G.S., Davies H.J.,Howells L., Smith G.F: Acute cadmium fume poisoning, five cases with one death from renal necrosis. Br. J Ind. Med., 1966,
36. Glaser U., Hochrainer D. Otto F.J., Oldiges H.: Carcinogenicity and toxicity of four cadmium compounds inhaled by rats. Toxicol. Environ. Chem., 1990,
37. Barański B., Stetkiewicz J., Trzcinka- Ochocka M., Sitarek K., Szymczak W.: Teratogenicity, fetal toxicity and tissue concentration of cadmium administered to female rats during organogenesis J. Appl. Toxicol., 1982,
38. Friberg L.,Piscator M., Nordberg G.F.,Kjellström T.: Cadmium in the environment. 2nd Edition, CRC Press Inc.,Cleveland,Onio1974,

39. Rogaczewska T, Matczak W.: Ocena narażenia zawodowego na kadm na podstawie analizy powietrza w środowisku pracy. Cz.I ,II Med. Pr., 1985,
40. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Vol. 58 Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, IARC, Lyon, 1993,
41. WHO: Cadmium-Environmental Aspects (Environmental Health Criteria 135), Geneva, 1992,
42. Beryllium Health and Safety Guide. WHO , Geneva, 1990,
43. EHC: Environmental Health Criteria 106, WHO, Geneva, 1990.