

Arsen w środowisku człowieka

Arsenic in human environment

Anna Skoczyńska

*Katedra i Klinika Chorób Wewnętrznych, Zawodowych i Nadciśnienia Tętniczego
Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, Wrocław, Polska
Department and Clinic of Internal and Occupational Medicine and Hypertension
Wrocław Medical University, Wrocław, Poland*



Prof. dr hab. n. med. Anna Skoczyńska

STRESZCZENIE

W literaturze poświęconej toksykologii arsenu, mało danych dotyczy stężeń arsenu w powietrzu. Narażenie inhalacyjne na arsen jest związane głównie z obecnością stacjonarnych źródeł arsenu, takich jak pirometalurgiczne instalacje metali nieżelaznych, np. huty miedzi aktywne w przeszłości i obecnie. Narażenie drogą wziewną jest istotne u pracowników zawodowo narażonych na arsen i mało istotne w populacjach narażonych na arsen poza-zawodowo. Huty miedzi są emiterami arsenu do powietrza w postaci pyłu zawieszzonego i aerozoli. Wielkość cząsteczek związków arsenu w powietrzu zależy od stanu produktów huty (opary hutnicze zawierają cząstki małe o średnicy $<1 \mu\text{m}$, stałe odpady hutnicze zawierają cząstki większe o średnicy $>1 \mu\text{m}$). Dymy hutnicze są bardziej groźne dla organizmu, ponieważ małe cząstki łatwiej penetrują przez układ oddechowy i przedostają się do krwioobiegu; mają też większą biodostępność w następstwie większego stosunku powierzchni do objętości.

W skali świata, główną drogą wchłaniania arsenu jest przewód pokarmowy. Podstawowym źródłem narażenia jest woda pitna, a największy stopień skażenia wody arsenem występuje w Australii, Nowej Zelandii, Tajlandii, Indiach, Argentynie i Meksyku. Arsen zawarty w żywności może być istotnym zagrożeniem, szczególnie dla niemowląt i małych dzieci.

W ocenie wpływu arsenu na stan zdrowia potrzebna jest ocena całkowitej ekspozycji na arsen, w której droga inhalacyjna stanowi niewielką część.

Słowa kluczowe: arsen, środowisko, skażenie arsenem wody, gleby i powietrza

ABSTRACT

In literature on arsenic toxicology, little is known about the concentration of arsenic in the air. Inhalation exposure to arsenic is mainly related to the presence of stationary sources of arsenic, such as pyrometallurgical non-ferrous metal installations, e.g., copper smelters active in the past and present. Inhalation exposure is important in workers who are occupationally exposed to arsenic and not very important in a population environmentally exposed to this metalloid. Copper smelters emit arsenic into the air in the form of dust and aerosols. The size of the molecules of arsenic compounds in the air depends on the state of steelworks products (metallurgical vapors contain small particles with a diameter of $<1 \mu\text{m}$, and solid metallurgical wastes contain larger particles with a diameter of $>1 \mu\text{m}$). Metallurgical smokes are more dangerous to the body because small particles easily penetrate through the respiratory tract and enter the bloodstream. They also have a greater bioavailability following from a larger surface to volume ratio. In the world population, the main route of absorption of arsenic is the digestive tract. The main source of exposure is drinking water, and the highest degree of arsenic contamination occurs in Australia, New Zealand, Thailand, India, Argentina, and Mexico. Arsenic in food can be a significant risk, especially for infants and young children. The assessment of arsenic impact on human health requires the assessment of total exposure to arsenic, in which the inhalation route is a minor part.

Key words: arsenic, environment, contamination of water, soil and air with arsenic

ARSEN JAKO PIERWIASTEK TOKSYCZNY

Metale ciężkie, takie jak ołów (Pb), kadm (Cd) i rtęć (Hg), a także należący do metaloidów arsen (As), to pierwiastki działające toksycznie na organizm człowieka w każdym stężeniu. Są szczególnie groźne dla niemowląt i małych dzieci, ponieważ nawet w śladowych ilościach mogą powodować nieodwracalne zmiany. Jest to spowodowane większym, niż w przypadku dorosłych, wchłanianiem metali z przewodu pokarmowego, szybszym przebiegiem procesów metabolicznych, nie w pełni rozwiniętymi mechanizmami detoksykacyjnymi, częstym deficytem niezbędnych metali śladowych i witamin oraz nie w pełni rozwiniętą barierą krew-mózg.

Związki arsenu, na podstawie działania biologicznego i toksyczności, można podzielić na trzy grupy: nieorganiczne (arsen związany z elementami takimi jak tlen, siarka i chlor), organiczne (arsen związany z węglem i wodorem) i arsen w postaci gazowej. Do nieorganicznych związków należą związki trójwartościowego arsenu: arsenik, metaarsenin sodu i trójchlorek arsenu oraz pięciwartościowego As: pięciotlenek arsenu, kwas arsenowy i arseniany, na przykład arsenian ołowiu i arsenian wapnia. Do najbardziej rozpowszechnionych organicznych związków arsenu należą kwas arsanilowy, kwas metyloarsenowy, kwas dimetyloarsenowy (kwas kakodylowy) oraz arsenobetaina (AsB) i arsenocholina (AsC) [1–3].

NATURALNE ŹRÓDŁA ARSENU

Arsen jest szeroko rozpowszechniony w skorupie ziemskiej w wielu minerałach. Związki arsenu uwalniane są do środowiska na skutek erupcji wulkanów, pożarów lasów, wietrzenia skał bogatych w te związki, a także w wyniku wypłukiwania ich ze skał i gleb do wód. W stanie wolnym arsen występuje w dwóch odmianach alotropowych; szarej i żółtej (krystalicznej), mających zdolność łączenia się prawie ze wszystkimi metalami i niemetalami. W formie siarczków występuje w rudach srebra, ołowiu, miedzi, niklu i żelaza. Arsen atmosferyczny istnieje głównie w postaci związków nieorganicznych i jest absorbowany przez cząstki pyłu zawieszzonego PM10. Arsen zawarty w powietrzu opada i gromadzi się w ziemi, skąd przedostaje się do wód gruntowych i powierzchniowych, a następnie pobierany jest przez rośliny i zwierzęta. Rozpuszczalne sole arsenu, arseniany oraz arseniny są najbardziej typowymi formami arsenu występującymi w wodzie [4–5].

Stężenie arsenu w powietrzu wynosi od kilku nanogramów do kilku dziesiątych mikrograma na metr sześcienny, ale może przekraczać $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ poblizu stacjonarnych źródeł emisji [6]. Kilka mikrogramów arsenu na litr jest zwykle w wodzie pitnej, chociaż w niektórych regionach może ono przekraczać 1 miligram na litr [4]. Nieskażone gleby zawierają zazwyczaj około $7 \mu\text{g}$ arsenu na gram gleby, ale stężenia w zakresie $100\text{--}2500 \mu\text{g}/\text{g}$ stwierdzono w poblizu źródeł stacjonarnych, np. hut miedzi oraz do $700 \mu\text{g}/\text{g}$ w glebach uprawnych traktowanych pestycydami zawierającymi arsen [2]. Wysokie stężenia arsenu, głównie rozpuszczalnego w tłuszczach oraz związków organicznych arsenu, rozpuszczalnych w wodzie, obserwowano w owocach morza [4]. W krajach takich jak Indie, Bangladesz i Chile, stężenie arsenu w wodach gruntowych jest naturalnie wysokie. W krajach tych, w związku z wykorzystaniem wód gruntowych jako wody pitnej, populacje mogą być przewlekłe narażone na arsen w stężeniach do $3000 \mu\text{g}/\text{L}$ [7–8].

W środowisku człowieka występuje co najmniej sześć grup związków zawierających arsen:

1. Nieorganiczne rozpuszczalne w wodzie związki: tlenki As^{III} i As^{V} oraz rozpuszczalne sole As^{III} i As^{V} ;
2. Związki nieorganiczne arsenu o małej rozpuszczalności w wodzie: niektóre sole As^{III} i As^{V} , arsenidy, selenidy arsenu i siarczki arsenu;
3. Związki organiczne występujące naturalnie lub jako pestycydy, np. kwas dimetyloarsenowy lub kwas kakodylowy;
4. Związki organiczne występujące naturalnie w organizmach morskich, np. arsenobetaina, arsenocholina;
5. Związki organiczne stosowane jako dodatki do pasz, na przykład kwas arsanilowy;
6. Gazowe związki nieorganiczne i organiczne, na przykład arsyna [2].

ŹRÓDŁA ANTROPOGENICZNE I WYKORZYSTANIE ARSENU

Wszystkie źródła arsenu na świecie można podzielić na geologiczne, antropogeniczne i biologiczne. Globalną naturalną emisję arsenu szacuje się na 7900 ton rocznie, natomiast emisje antropogeniczne są około trzy razy większe [9]. Stężenie arsenu w węglu waha się między $1\text{--}10 \text{ mg}/\text{kg}$ do $1500 \text{ mg}/\text{kg}$, a w torfie stanowi $16\text{--}340 \text{ mg}/\text{kg}$ suchej masy. Te stosunkowo wysokie stężenia mogą prowadzić do znacznych emisji arsenu do powietrza w procesie spalania. Największa część antropoge-

nicznych emisji arsenu pochodzi ze źródeł stacjonarnych; hutnictwa miedzi (ok. 50%), spalania węgla, szczególnie niskiej jakości węgla brunatnego (ok. 20%) i przetwórstwa metali kolorowych (ok. 10%). Suszenie koncentratów w górnictwie również przyczynia się do emisji arsenu do atmosfery. Udział rolnictwa w antropogenicznych emisjach arsenu, w związku z zastosowaniem związków arsenu do produkcji pestycydów i herbicydów oraz w wyniku wypalania roślinności i drewna impregnowanego konserwantami zawierającymi arsen, szacuje się na około 20% [10–17].

Źródłami arsenu w wodach lądowych są składowiska odpadów, kopalnie, hałdy, ścieki z hut oraz zawierające arsen środki do konserwacji drewna [6]. Niektóre huty żelaza i stalownie, które wykorzystują piryty żelazowe z kopalni rud metalu, jak również inne gałęzie przemysłu, takie jak zakłady kwasu siarkowego wykorzystujące piryty jako źródło siarki, mogą być znaczącymi źródłami zanieczyszczenia arsenem tak powietrza, jaki i wody.

Biały arsenik (trójtlenek arsenu), uboczny produkt prażenia rud siarczkowych, jest bazą do produkcji wszystkich związków arsenu. Główne zastosowanie tych związków to produkcja pestycydów i herbicydów. Związki arsenu wykorzystywane są również w procesie pigmentacji skór. Arseniany zawierające chrom, miedź, sód i cynk są stosowane podczas przeciwwgrzybiczej konserwacji drewna, a w niektórych krajach kwas arsanilowy jest dodawany do paszy zwierząt hodowlanych jako stymulant wzrostu. Arsen w odmianie metalicznej jest stosowany w mikroelektronice, a jako arsenin sodu był wprowadzony do leczenia ostrej białaczki promielocytowej i chorób takich jak łuszczyca, cukrzyca, kiła, choroby skóry i stawów. Arsen wykorzystywany jest także w produkcji szkła kryształowego.

Światowa produkcja arsenu do połowy lat czterdziestych XX wieku wynosiła około 70 tysięcy ton rocznie. Arsen zawarty w pestycydach, szczególnie w środkach owadobójczych, był stopniowo zastępowany przez inne preparaty, stąd światowa produkcja arseniku spadała i w 1975 roku wynosiła około 60 tysięcy ton. W Stanach Zjednoczonych w 1985 roku zaprzestano produkcji trójtlenku arsenu, co spowodowało wzrost jego importu do 33 tysięcy ton w roku 1989 [18]. W innych krajach arsen bywa nadal używany do produkcji chemikaliów rolnych, chociaż w ilościach zależnych od ograniczeń prawnych [19]. W ostatnich latach światowa produkcja arsenu wynosiła około 35 tysięcy ton rocznie [9].

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US

Environmental Protection Agency; US EPA) już w 1980 roku uznała arsen za niebezpieczny czynnik wśród zanieczyszczeń powietrza. Podstawą były wyniki badań wskazujące na wysokie prawdopodobieństwo rozwoju raka u osób narażonych na działanie nieorganicznych związków arsenu. Istotny był także fakt, że w środowisku występują stacjonarne źródła przemysłowe emitujące duże ilości nieorganicznego arsenu. Od 1980 roku w USA realizowane są jako priorytetowe badania możliwości ekonomicznych i technicznych poprawy kontroli emisji, wprowadzania standardów, oceny stopnia i lokalizacji źródeł ekspozycji [20]. Wyodrębniono siedem kategorii źródeł nieorganicznego arsenu: huty miedzi, huty ołowiu, huty cynku, zakłady przetwórstwa metali, huty szkła, zakłady przetwórstwa bawełny i zakłady chemiczne. Najważniejszym antropogenicznym źródłem arsenu do atmosfery w skali świata są huty miedzi, które emitują arsen w ilości około 12 tysięcy ton rocznie. W Polsce w roku 2010 emisja arsenu przez huty miedzi wyniosła około jednej tony [21].

DROGI NARAŻENIA NA ARSEN

Droga inhalacyjna

W aspekcie pozazawodowym wdychanie arsenu z otaczającego powietrza jest drogą uznaną za mało istotną. Zakładając, że objętość powietrza wdychanego w ciągu doby wynosi 20 m³, szacowana dobowo dawka arsenu może wynieść 20–200 ng na obszarach wiejskich, a w miastach bez znacznej emisji przemysłowej arsenu 400–600 ng. Dym tytoniowy może zawierać arsen, zwłaszcza gdy rośliny tytoniu są uprawiane z zastosowaniem owadobójczego arsenianu ołowiu (stosowanie pestycydów arsenowych jest obecnie zakazane w większości krajów) [22]. Szacuje się, że zawartość arsenu w głównym strumieniu dymu papierosowego wynosi 40–120 ng w papierosie. Przy wypalaniu 20 sztuk papierosów dziennie, dobowo dawka arsenu z tego źródła wynosi 0,8–2,4 µg [23]. Według WHO dawka arsenu zainhalowana w wyniku wypalenia paczki papierosów może wynosić do 6 µg, z czego około 2 µg to dawka, która pozostanie w płucach. Narażenie zawodowe na arsen jest narażeniem głównie inhalacyjnym [5]. Dotyczy ono pracowników hutnictwa miedzi, elektrociepłowni spalających węgiel bogaty w arsen, osób zatrudnionych przy produkcji pestycydów zawierających arsen lub arsenku galu wykorzystywanego w mikroelektronice, przy rozbiórce kotłów opalanych olejem oraz w górnictwie rud metali [24–25].

Droga pokarmowa

Stężenie arsenu w wodzie pitnej zależy od zawartości arsenu w złożach skalnych. W latach 90. ub. wieku niezwykle wysoki poziom odnotowano w węglanowych wodach źródłanych w Nowej Zelandii, Rumunii, Federacji Rosyjskiej i w Stanach Zjednoczonych (0,4–1,3 mg/litr), na Tajwanie i w Chinach (do 1,8 mg/l) oraz w wodach podziemnych Cordoby i Argentyny (do 3,4 mg/litr) [18]. Według wytycznych WHO stężenie arsenu w wodzie nie powinno przekraczać 10 µg/litr, jakkolwiek wartość ta jest tymczasowa, ze względu na brak jednoznacznej oceny ryzyka rakotwórczości arsenu zawartego w wodzie [26].

Z wyjątkiem niektórych rodzajów owoców morza, większość środków spożywczych zawiera arsen w niskich stężeniach, zazwyczaj mniej niż 0,25 mg/kg. Organizmy morskie mogą zawierać duże ilości organicznych związków arsenu, np. arsenobetainy czy arsenocholiny. Są one mało toksyczne ze względu na małą aktywność biologiczną i szybkie wydalanie z moczem. Stężenia arsenu w owocach morza sięgają 2,4–16,7 mg/kg w rybach morskich, 3,5 mg/kg w małżach i ponad 100 mg/kg w niektórych skorupiakach. Dawka arsenu spożywanego dziennie przez człowieka jest ściśle związana z ilością owoców morza w diecie, np. w Japonii jest większa niż w Europie czy w USA i zawiera 75% arsenobetainy oraz do 17% nieorganicznego arsenu [27]. Wino wytwarzane z winogron opryskiwanych arsenowymi pestycydami może zawierać znaczne ilości arsenu (do 0,5 mg/litr) w postaci związków nieorganicznych arsenu trójwartościowego [22].

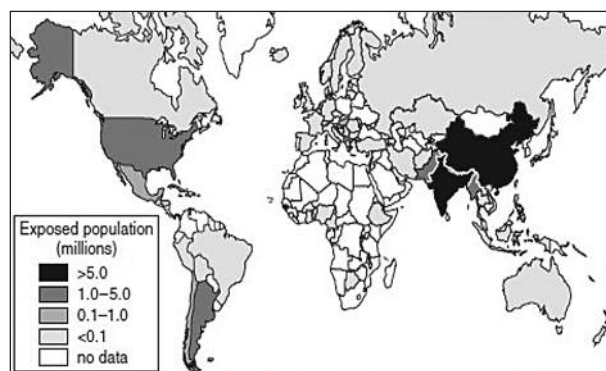
Przewód pokarmowy jest główną drogą wchłaniania arsenu. Rozpuszczalne w wodzie nieorganiczne i organiczne związki arsenu są łatwo absorbowane, mniej rozpuszczalne formy mają niższe wskaźniki absorpcji. W stopniu mniejszym, niż przez przewód pokarmowy, związki arsenu są wchłaniane przez płuca. Wchłanianie przez skórę jest małe w porównaniu do innych dróg. Wydalanie arsenu następuje głównie z moczem, jako mieszaniny różnych, głównie organicznych związków. Arsen gromadzi się w łożysku, przenika przez barierę łożyska i gromadzi się w tkance nabłonkowej płodu w początkowym okresie ciąży [28–29].

GLOBALNE NARAŻENIE NA ARSEN

W skali świata głównym źródłem narażenia na arsen jest woda pitna. Analizy dystrybucji arsenu przeprowadzone przez Geographical Information System (GIS) na podstawie informacji z 43 krajów w 2016

roku wskazują, że największy stopień skażenia wody arsenem występuje w Australii, Nowej Zelandii, Tajlandii, Indiach, Argentynie i Meksyku. Narażenie na naturalnie występujący arsen w wodzie pitnej dotyczy milionów ludzi na świecie, włączając w to 50 milionów ludzi w Bangladeszu, 30 milionów w Indiach, 15 milionów w Chinach i miliony w USA, Europie oraz Południowej i Środkowej Ameryce [30]. Najniższe stężenia arsenu w wodzie pitnej wykazano w Etiopii i Birmie [31].

Poniżej zamieszczono mapę prezentującą dystrybucję i wielkość populacji narażonych na arsen w wodzie pitnej w stężeniu ponad 50 ppb (ryc. 1) według Rasheed i wsp., 2016 [30].



Ryc. 1. Globalna dystrybucja populacji narażonych na skażenie środowiska arsenem w wodzie pitnej w stężeniu ponad 50 ppb [30]

Fig. 1. Global distribution of populations exposed to arsenic contamination in drinking water at concentration higher than 50 ppb [30]

W skali świata około dwie trzecie ludzi narażonych na arsen w wodzie pitnej w stężeniu ponad 50 ppb to mieszkańcy dwóch krajów: Bangladeszu i Indii. Ze względu na ogólny stan zdrowia, głównie niedożywienie, w krajach tych nieproporcjonalnie duża liczba osób cierpi z powodu skutków działania arsenu. Chiny znajdują się na trzecim miejscu. USA, kraj na czwartym miejscu pod względem liczby osób pijących wodę zawierającą arsen w stężeniu ponad 50 ppb, charakteryzuje niski wskaźnik występowania chorób spowodowanych przez arsen. W Europie stężenie arsenu w wodzie w stężeniu ponad 50 ppb występuje na Węgrzech, ale nie ma danych co do wielu krajów.

Poniżej przedstawiono zakres stężeń arsenu w wodach gruntowych i powierzchniowych pochodzenia naturalnego w różnych regionach świata z podaniem szacunkowej liczby ludności narażonej na skutki zdrowotne działania arsenu, wraz z przedstawieniem dostępnych w bazach pozycji piśmiennictwa (tabela I).

Tabela I. Stężenie arsenu w naturalnych wodach gruntowych i powierzchniowych według Rasheed i wsp., 2016 [30] MMA – kwas monometyloarsenowy; DMA – kwas dimetyloarsenowy

Table I. Concentration of arsenic in natural ground water and surface waters according to Rasheed et al., 2016 [30] MMA – monomethylarsonic acid; DMA – dimethylarsinic acid

Typ naturalnych źródeł geologicznych	Kraj	Zakres stężeń As ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Arsen jako	Populacja narażona na skutki zdrowotne działania arsenu (liczba osób)	Piśmiennictwo
Depozyty lessowe, źródła termiczne, popioły wulkaniczne	Argentyna	As całkowity <1–14,969	As całkowity	2 750 000	Mukherjee i wsp. (2006) Bundschuh i wsp. (2004) Claessoni Fagerberg (2003) Bejaranoi Nordberg (2003) Nordstrom (2002) Nicoli i wsp. (1989) Bhattacharya i wsp., (2006)
		As całkowity 7–14,969 As ³⁺ 1,2–1813 As ³⁺ 5,7–13,156 As ³⁺ 1,2–8991	Analiza specyjacyjna	9000	Smedley i wsp. (2006)
Osady, zwiększenie poboru wód podziemnych	Australia	>10–7000	As całkowity		Appleyard i wsp. (2006)
Osady aluwialne	Boliwia	>10–964	As całkowity		Johnsson i Wern (2010) Bergh i wsp. (2010)
Starsze osady aluwialne osady holoceni i plejstoceni, produkty degradacji materii organicznej redukcyjnego rozpuszczania oksy-wodortlenków żelaza	Bangladesh	>50–4700	As całkowity	35–79 mln	Van Geen i wsp. (2014) Halim i wsp. (2009) Tereq i wsp. (2003) Chowdhury i wsp. (2000) Nicson i wsp. (2000) Smith i wsp. (2000)
Osady jeziora Interdune	Brazylia	>50	As całkowity		Mirlean i wsp. (2014)
Złogi rud zawierających siarczki w skałach wulkanicznych w Andach, zjawiska geotermalne	Chile	750–800	As całkowity	130–400 tys.	Bundschuh i wsp. (2012) Bundschuh i wsp. (2009b) Lundrum i wsp. (2009) Bundschuh i wsp. (2009a) Romero i wsp. (2003) Smith i wsp. (1998)
Zasoby geologiczne rud, arsen w rozkładzie przestrzennym	Chiny	>50–2400	As całkowity	3 mln	Jing i Laurent (2013) Yu i wsp. (2007)
Dystrybucja tlenków żelaza					Sun (2004)
Osady aluwialne i pochodzące jezior, wysoce zasadowe					Jin i wsp. (2003) Smedley i wsp. (2003) Nordstrom (2002) Guo i wsp. (2001)
Osady holoceni na głębokości >16 m w kanałach rzek Mekong i Bassac	Kambodża	0,21–1700	As całkowity	0,5–1 mln	Gault i wsp. (2008) Berg i wsp. (2007) Polya i wsp. (2005)
Wulkaniczne skały osadowe z okresu proterozoiku	Finlandia	17–980	As całkowity	9000	Kurttio i wsp. (1999)
Liczne wulkany, gorące źródła, ekshalacje wulkaniczne, studnie geotermalne	Salwador	10–770	As całkowity		Lopez i wsp. (2012) Lopez i wsp. (2009)
Źródła geologiczne	Etiopia	<1–70	As całkowity		Merola i wsp. (2014)
Aktywność geotermalna	Grecja	1–3760	As całkowity		Casentini i wsp. (2011)

Głębsze wody anoksyczne					Kouras iwsp. (2007) Katsoyiannis (2006)
Specyficzne skały osadowe	Niemcy	<10–150	As całkowity		Hiendrikhs i Udluft (1999) Bundschuh i wsp. (2012)
Skały wulkaniczne	Gwatemala	1–15	As całkowity		Fraser i wsp. (1986)
Źródła geotermalne	Honduras	70–1260	As całkowity		Lindberg i wsp. (2006)
Osady aluwialne i materiały gamiczne bogate w arsen	Węgry	4–310	As całkowity	33 006	Varsanyi i Kowacs (2006) or- Varsanyi i wsp. (1991) Varsanyi (1989) Yadav i wsp. (2012)
Źródła geologiczne	Nepal	>10–50	As całkowity	0,5 mln	Gurung i wsp. (2007) Strestha i wsp. (2003) Tanducar (2001) Longley (2010)
Odpyły geotermalne ze skał wulkanicznych wulkanu Telica	Nikaragua	>10	As całkowity	1000	McClintock i wsp. (2012) Aldana (2010) Tun (2003)
Źródła geologiczne	Birma	>10	As całkowity	3 przypadki arsenikozy	Kehwarz i wsp. (2011)
Geologiczna aktywność wulkaniczna	Iran	11–1480	As całkowity		Mosaferi i wsp. (2003) Tahir i Rasheed (2014)
Źródła geologiczne	Pakistan	>10–2400	As całkowity	20 mln	Ahmed i wsp. (2014) Malana i Khosa (2011) Toor i Tahir (2009) Farooqi i wsp. (2007) Nickson (2005) Kahlown i wsp. (2005) Ahmad iwsp. (2004) Wilson i Brown (2009)
Źródła geotermiczne	Nowa Zelandia	9,8–8500	As całkowity		Robinson i wsp. (1995) Ritchie (1961) Gurzau i Pop (2012)
Źródła geologiczne	Rumunia	46,36–179,98	As całkowity	41 000	Mulherjee i wsp. (2006) Stanislavjew i wsp. (2013)
Źródła geologiczne	Serbia	5–420	As całkowity		Jovanovic i wsp. (2011) Pfeifer i Zobrist (2002)
Rudy i osady zawierające As	Szwajcaria	>10–170	As całkowity		Kohnhorst i wsp. (2002)
Stosy odpadów arsenopirytowych	Tajlandia	1,25–9000	As całkowity	15 000	Williams i wsp. (1996)
Źródła geologiczne	Tajwan	<0,15–3000	As całkowity	40421 w 37 wioskach	Fordyce i wsp. (1995) Chen I wsp. (2010) a Mulherjee i wsp. (2006)
Źródła geologiczne	Tajwan	As ³⁺ : 318–683 As ³⁺ : 33–420 MMA<1 DMA<1	Analiza specyjna	1141 pacjentów	Chen i wsp. (1994)
Osady wód gruntowych zawierające oksy-wodortlenki żelaza	Wietnam	>10–3050	As całkowity	1 mln	Merola i wsp. (2014) Nhan i wsp. (2013) Winkel i wsp. (2011) Berg i wsp. (2008) Berg i wsp. (2001)
Osady zawierające popiół wulkaniczny	Urugwaj	18–30	As całkowity		Bundschuh i wsp. (2012)

Całkowite narażenie populacji na arsen zależy nie tylko od zawartości arsenu w wodzie, ale także w glebie, żywności i w powietrzu oraz od występowania stacjonarnych źródeł arsenu. Według danych opublikowanych w 2016 roku [30], w tabeli II zestawiono stężenia arsenu w glebie w różnych krajach

z uwzględnieniem źródeł pochodzenia naturalnego i antropogenicznego. Wśród autorów są Polacy, a prace dotyczą wpływu nawadniania na mobilność arsenu w glebach rejonu dawnego górnictwa złota i arsenu w Złotym Stoku [32].

Tabela II. Stężenia arsenu w glebie w różnych regionach świata według Rasheed i wsp., 2016 [30]

Table II. Concentrations of arsenic in soil in different regions of the world according to Rasheed et al., 2016 [30]

Możliwe źródła	Zakres stężeń As (mg/kg ⁻¹)	Arsen jako	Piśmiennictwo
Geologiczne	5,0 0,32–18 0,50–22,9 2,9–41,7 10–46 9,38–57,1 6,5–65 11–30 10–196 0,8–500 40–116 2,1–183 4–14,700	As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity	Reichert i wsp. (1921) Mantylahti i Laakso (2002) RAKAS-project (2004–2007) Wei i wsp. (1991) Phuong i wsp. (2008) Rahman i wsp. (2010) Meharg i Rahman (2003) Ong i wsp. (2012) Slekovec i Irgolic (1996) Rosas i wsp. (1999) Roychowdhury i wsp. (2002) Chakraborti (2002) Seyfferth i wsp. (2014) Kocari Fendorf (2012) Florez-Tavizon i wsp. (2003) Skala i wsp. (2011) Ongley i wsp. (2007)
Źródła geotermalne	53–2035		Baroni i wsp. (2004)
Górnictwo i odpady górnicze	11,4–439 13–64 (jako suma arsenu całkowitego As ³⁺ i As ⁵⁺) 34–1198 0,72–38,2 0,8–99,5 1–3000 1,21–56,17	Analiza specjacyjna As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity	Norton i wsp. (2013) Acosta i wsp. (2015) Pfeifer i wsp. (2007) Limura i Ito (1978) Arao i wsp. (2010) Overesch i wsp. (2007) Wenzel i wsp. (2002) Weerasiri i wsp. (2014)
Wiele źródeł: geologiczne, górnictwo złota i miedzi, mineralizacja siarczków, stosowanie pestycydów, przemysłowe usuwanie arsenopiryty (FeAsS), strefy brzegowe pól naftowych, odpady przemysłowe	1,8–830 1,8–60 6,13–89,2 22–157 100–43,500 280,3–1207,4 9400–13,500	As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity As całkowity Analiza specjacyjna	Weerasiri i wsp. (2013) Srinuttrakul i Yoshida (2012) Pettry i Switzer (2001) Smith i wsp. (1998) Ungari i wsp. (2008) Ghani i wsp. (2013) Amonoo-Neizer i Busari (1980) Krysiak i Karczewska (2007) Bidone i wsp. (2014) Matera i wsp. (2003)

W Wielkiej Brytanii żywność jest uważana za główne źródło arsenu u osób nienarażonych zawodowo. Spośród środków żywnościowych ryby mogą dostarczać największych ilości arsenu; jest to głównie arsen w związkach organicznych. Arsen w związkach nieorganicznych ma stanowić mniej niż 12% całkowitej podaży arsenu pokarmowego. Z ostatnich badań europejskich wynika, że spożycie nieorganicznego arsenu było najwyższe wśród niemowląt i małych dzieci żywionych popularnymi produktami ryżowymi, takimi jak kaszki, płatki czy ciasteczka [33–34].

ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA ARSENIEM

Arsen w powietrzu występuje głównie w postaci związków nieorganicznych absorbowanych na cząstkach pyłu zawieszonego PM10 [35]. Jest to frakcja pyłu o średnicy ziaren do 10 mikrometrów, wystarczająco małych, by mogły przeniknąć głęboko do płuc. Głównym źródłem pyłu PM10 w powietrzu w europejskich miastach jest emisja ze spalania w indywidualnych systemach grzewczych paliw stałych takich jak węgiel, drewno i biomasa oraz z ruchu drogowego, szczególnie z pojazdów z silnikami wysokoprężnymi bez filtrów cząstek stałych. Niekorzystne warunki meteorologiczne, szczególnie brak wiatru i inwersja, w znacznym stopniu sprzyjają kumulowaniu się zanieczyszczeń przy powierzchni ziemi i powstawaniu smogu, w konsekwencji powodują przekraczanie stężeń dopuszczalnych zanieczyszczeń powietrza [36]. Na obszarach podmiejskich, miejskich i przemysłowych, nieorganiczny arsen w powietrzu absorbowany na cząsteczkach pyłu PM10 jest zmienną mieszaniną związków arsenu trój- i pięciowartościowego, przy czym ta ostatnia forma jest dominująca.

Drugą formą związków arsenu obecnych w powietrzu są aerozole. Zanieczyszczenie powietrza aerozolami zawierającymi arsen jest istotne w środowiskach o ciepłym i wilgotnym klimacie. Wpływ aerozoli na zdrowie człowieka zależy od wielkości cząstek oraz od ich higroskopijności.

Zanieczyszczenie powietrza arsenem w skali globalnej

W skali globalnej stężenie arsenu w powietrzu przedstawiane jest różnie; raporty podają na ogół wartości około 1–10 ng/m³ na obszarach wiejskich, 3–30 ng/m³ na obszarach miejskich i potencjalnie do ponad 1 µg/m³ w rejonach położonych w pobliżu źródeł emisji, np. hut miedzi. Spalanie paliw kopalnych i przemysł metali (zwłaszcza hutnictwo), są

głównymi źródłami emisji antropogenicznych arsenu do powietrza. Aktywność wulkaniczna jest ważnym naturalnym źródłem emisji, podczas gdy pożary lasów, wietrzenie skał mineralnych i aktywność mikrobiologiczna stanowią źródła mniej istotne [37]. W odróżnieniu od stosunkowo licznych analiz stężeń arsenu w wodzie, glebie, osadach i produktach żywnościowych [38], dostępne w piśmiennictwie wykazy i analizy stężeń arsenu w powietrzu są skąpe. Większość z nich dotyczy emisji arsenu przez producentów arsenu.

Producenci arsenu

Obecnie głównymi producentami arsenu na świecie są Chiny, Rosja, Francja, Meksyk, Niemcy, Peru, Namibia, Szwecja i USA. Kraje te odpowiadają za około 90% światowej produkcji. W latach 70. ub. wieku 80% zużycia arsenu przypadało na cele rolnicze. Do końca wieku wykorzystanie arsenu w rolnictwie zmniejszyło się, około 97% produkowanego arsenu służyło wytworzeniu produktu końcowego w postaci białego arsenu, a pozostałe 3%, w przeliczeniu na metal, było wykorzystywane jako dodatek hutniczy, szczególnie w hutnictwie ołowiu [39].

Największym antropogenicznym źródłem zanieczyszczeń środowiska arsenem w skali świata jest jednak przemysł miedziowy. Największe na świecie kopalnie miedzi (Escondida, Collahuasi, El Tiente) znajdują się w Chile. Największa kopalnia na pustyni Atacama, Escondida, dostarcza 6% produkcji światowej, wykorzystując klasyczne i chemiczne metody oczyszczanie rudy. Polski Kombinat Górniczo-Hutniczy Miedzi jest jednym z największych światowych producentów miedzi i największym producentem srebra. Stanowi największy, poza Chile, kompleks kopalń miedzi. Kolejnymi pod względem wielkości kopalniami miedzi są Los Bronces i Los Pelambres w Chile, Morenci w południowo-wschodniej Arizonie, Antamina na północy Peru oraz Chuquibambilla i Radomiro Tomic w Chile.

Najwięcej danych z piśmiennictwa dotyczących skażenia środowiska arsenem przez przemysł miedziowy jest zawartych w literaturze amerykańskiej. Dane te obejmują najdłuższe okresy obserwacji i analiz retrospektywnych dotyczących wpływu przemysłu miedziowego na stan środowiska oraz stan zdrowia pracowników przemysłu miedziowego i mieszkańców stref oddziaływania arsenu.

Zanieczyszczenie powietrza arsenem w USA

Według danych Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) z lat 1991–2014, średnie stężenie arsenu w powietrzu w Stanach Zjednoczo-

nych wahało się od mniej niż 1 do 3 ng/m³ na pustkowiach i od 20 do 30 ng/m³ na obszarach miejskich [40–42]. Według US EPA dawka arsenu inhalowana dziennie przez człowieka wynosiła od 40 do 90 ng, z tym, że na terenach nieskażonych nie przekraczała 50 ng [43]. Z raportów ATSDR i US EPA wynika, że emisja arsenu z czynnych hut miedzi, a także z odpadów kopalnianych w południowo-zachodnich stanach USA stanowiła potencjalne zagrożenie środowiskowe dla okolicznej ludności. Modelową strefą do oceny środowiskowego skażenia arsenem zasobów naturalnych była strefa ASARCO (American Smelting and Refining Company) Hayden, obejmująca kopalnię miedzi Ray i hutę miedzi Hayden [44]. Strefa ASARCO Hayden znajduje się w południowej Arizonie, 100 mil na południowy wschód od Phoenix i 50 mil na północny wschód od Tucson. Należą do niej miasta Hayden i Winkelman i okoliczne tereny przemysłowe, w tym huta Asarco, dawna huta Kennecott i wszystkie związane z nimi urządzenia osadowe położone u zbiegu rzek Gila i San Pedro Rivers. Zanieczyszczenia środowiska są spowodowane historycznym, ponad 100-letnim wytopianiem i przetwarzaniem metali, jak również bieżącą działalnością. W 2007 roku Hayden liczyło około 840, a Winkelman około 435 mieszkańców. Stara huta Kennecott Copper Company, położona na północnym skraju Hayden, przeszła prace rozbiórkowe rozpoczęte w 2004 roku. Na obszarze huty zalegał różnego typu gruz budowlany, zbiorniki magazynowe i odpady przemysłowe. Zanieczyszczenie środowiska obejmowało wody gruntowe, powierzchniowe, powietrze, gleby i osady kopalniane. W wyniku prawie 100 lat działalności hutniczej zostały tu zdeponowane ołów, arsen i miedź, tak w rejonach przemysłowych, jak i mieszkalnych. Próbkę gleby w Hayden zawierały największe ilości ołowiu, arsenu i miedzi na północnym skraju miasta, w pobliżu starej huty Kennecott i po wschodniej stronie, w pobliżu koncentratora i przenośnika rudy. Stężenia arsenu w glebie w Hayden wynosiły od 12,5 mg/kg do 540 mg/kg, w Winkelman były nieco mniejsze.

Pomimo obecności w hutach kominów wysokości 1000 stóp, w powietrzu w badanych dwóch miejscowościach wykazywano podwyższony poziom arsenu, ołowiu, miedzi, kadmu i chromu. W 2008 roku średnie roczne stężenie arsenu w powietrzu w Hayden wynosiło 0,239 mikrogramów na metr sześcienny, natomiast na obszarach oddalonych od huty 0,0004 µg/m³ lub mniej. Stężenie arsenu w powietrzu w Hayden było więc około 60 razy większe niż w rejonach oddalonych od huty. Wysokie stężenia arsenu w Hayden były notowane

zazwyczaj wówczas, gdy wiatr wiał od huty w kierunku miasta. W Winkelman średnioroczne stężenie arsenu powietrza (0,00796 µg/m³) było 20 razy większe niż w strefie nieskażonej i było także zależne od kierunku wiatru. Wysokie stężenia arsenu w powietrzu nie zawsze były związane z wysokimi stężeniami pyłu.

Przeprowadzone w Arizonie badania składu bezpośrednich emisji hutniczych i spowodowanych wietrzeniem produktów erozji odpadów kopalnianych wykazały, że submikronowy arsen jest produktem kondensacji i koagulacji hutniczych oparów, podczas gdy grubsze zanieczyszczenia pochodzą z eolicznych odpadów kopalnianych [17]. Odpady te mogą być źródłem skażenia związkami tzw. grubej frakcji, czyli o dużym wymiarze drobin. Ta frakcja jest stosunkowo mało mobilna w środowisku. Emisje hutnicze mają znacznie szerszy zasięg działania, co wynika z małych rozmiarów cząstek zanieczyszczeń. Ponadto, podczas inhalacji skażonych aerozoli, drobne cząstki są respirowane do płuc i poprzez makrofagi transportowane do krążenia, natomiast grube cząstki są usuwane przez górne drogi oddechowe i wydalane przez przewód pokarmowy. Frakcja pyłów o mniejszych rozmiarach ma również większą biodostępność w związku z większym stosunkiem powierzchni cząstek do ich objętości [45].

Kolejną cechą związków arsenu działających drogą inhalacji jest ich higroskopijność, mająca wpływ na aktywność biologiczną związków, a zależna od składu i wielkości cząstek. W rejonie Hayden i Winkelman po raz pierwszy jednocześnie dokonano pomiarów wielkości i właściwości higroskopijnych cząstek aerozoli pobranych w okolicach czynnej huty miedzi i w rejonie odpadów kopalnianych. Aerozole te były bogate w ołów, kadm i arsen. Zakres średnicy cząstek najbogatszych w zanieczyszczenia (0,18–0,55 µm) nakładał się za zakres cząstek najbardziej higroskopijnych przy wilgotności względnej 90% (0,10–0,32 µm). Obserwowana zależność może być istotna w ocenie wpływu zanieczyszczeń na zdrowie populacji [46].

Arsen pozostały na obszarach zamieszkałych otaczających dawne huty pozostaje istotnym problemem zdrowia publicznego. W celu oceny skutków ekspozycji środowiskowej na arsen wśród dzieci, w latach 80., a następnie 90. ub. wieku przeprowadzono przekrojowe badanie populacyjne w Anaconda (stan Montana), położonego w bliskości dawnej huty miedzi. Łącznie przebadano 414 dzieci w wieku do 72 miesięcy. Średnia geometryczna stężeń arsenu w moczu wynosiła 8,6 ± 1,7 mg/L, średnie stężenie arsenu w różnych typach gruntu wynosiło od 121 do 236 mg/g i było skorelowane z odle-

głością od huty i kierunkiem wiatru. Także stężenia arsenu w moczu u dzieci malały wraz z odległością miejsca zamieszkania od huty. Istotny związek obserwowano między stężeniem arsenu w moczu i zawartością arsenu w kurzu domowym oraz w glebie. Badanie przeprowadzono po 12 latach od zamknięcia huty miedzi czynnej wcześniej przez okres 100 lat [47–48].

W 2003 roku Tollestrup i wsp. opublikowała wyniki analiz śmiertelności wśród dzieci mieszkających w pobliżu należącej do ASARCO huty miedzi w Ruston (stan Waszyngton). Retrospektywne badanie kohortowe przeprowadzono w celu określenia, czy narażenie na arsen pochodzący ze środowiska wiązało się ze zwiększoną umieralnością. Członkami kohorty były dzieci, które mieszkały w promieniu 2,5 mili (4 km) od huty miedzi i rafinerii arsenu w Ruston przez co najmniej 2 lata w okresie od 1907 do 1932 roku. Badaniem objęto 1827 chłopców i 1305 dziewcząt zidentyfikowanych na podstawie rejestru szkolnego. Intensywność ekspozycji określono na podstawie całkowitej liczby lat zamieszkania w odległości mniejszej niż 1 mila (1,6 km) od huty. W obserwacji 25-letniej tylko w jednej grupie, tj. zamieszkałej dłużej niż 10 lat w miejscu położonym bliżej niż 1,6 km od huty, i tylko u chłopców, stwierdzono istotny wzrost współczynnika ryzyka zgonu Coxa (wskaźnik znacznie wyższy niż 1,0) dla zgonów: ze wszystkich przyczyn (1,52), z powodu choroby niedokrwiennej serca (1,77) i z przyczyny zewnątrzpochodnej (1,93). Dla dziewcząt współczynniki ryzyka nie były znacząco podwyższone [49].

Zanieczyszczenie powietrza arsenem w Meksyku i w Chile

Celem badań prowadzonych w Meksyku, opublikowanych w 2006 roku, była ocena poziomu skażenia środowiska oraz narażenia dzieci zamieszkujących w społeczności Morales w San Luis Potosi. W Morales 90% próbek gleby zawierało arsen w stężeniu większym niż 100 mg/kg gleby (wartości docelowej wyznaczonej przez US EPA). Biodostępność arsenu wynosiła 46,5%. Stężenie arsenu w moczu było najwyższe u dzieci w wieku 8–9 lat; jednak odsetek dzieci ze stężeniem powyżej 50 mg/g kreatyniny (poziom potencjalnie toksyczny według Center for Disease Control and Prevention) lub 100 mg/g kreatyniny (poziom toksyczny według WHO) był podobny w różnych grupach wiekowych. Dawka ekspozycyjna na arsen pochodzący z ziemi, oszacowana dla dzieci z Morales przy użyciu metody Monte Carlo, przekraczała dawkę referencyjną zalecaną przez US EPA. Warto dodać, że jednocześnie prze-

kroczone były wartości stężeń ołowiu w glebie i kurzu (87% całkowitego ołowiu we krwi pochodziło z gleby i/lub kurzu). Nie oznaczano stężeń arsenu w powietrzu. Kontynuowane są badania w celu zidentyfikowania niekorzystnych skutków zdrowotnych działania arsenu (i ołowiu) u dzieci mieszkających w Morales [50]. Ocenę skutków działania arsenu i ołowiu u dzieci z Meksyku w odniesieniu do rozwoju neuropsychologicznego, przeprowadzoną przy użyciu zmodyfikowanego kwestionariusza Wechslera, opublikowano już wcześniej, bo w 2001 roku. Wykazano, że przewlekła ekspozycja na arsen i przewlekłe niedożywienie mogą mieć wpływ na zdolności werbalne i pamięć długotrwałą, podczas gdy narażenie na ołów, nawet na małe dawki, może wpływać na procesy związane z uwagą [51]. Także w tym badaniu nie przedstawiono stężeń arsenu w powietrzu. Oczywiście jest, że istnieje zależność między stężeniami arsenu w glebie i w powietrzu. Składniki zewnętrznych warstw gleby uczestniczą w tworzeniu kurzu oraz pyłu zawieszonego PM10. Udział gleby w powstawaniu PM10 może stanowić do 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ przy wartościach szczytowych dziennych do 104 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Takie wartości wykazano w regionie największego na świecie zagłębia miedziowego zlokalizowanego w Chile [52]. Próbkę zostały pobrane w strefie przemysłowej, około 20 km na południowy wschód od Antofagasta. Jest to nadmorskie, największe miasto w północnym Chile, liczące ponad 250 tysięcy mieszkańców. W rejonie Antofagasta, w latach 1958–70 stężenie arsenu w wodzie pitnej długoterminowo sięgało 860 $\mu\text{g}/\text{L}$. Badania funkcji płuc i częstości występowania chorób płuc u 795 pacjentów mieszkających od urodzenia w trzech podobnych demograficznie społecznościach: Antofagasty, Iquique w którym stężenie arsenu w wodzie długoterminowo wynosiło około 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ i rejonu Arica, gdzie stężenie wody nie przekraczało 10 $\mu\text{g}/\text{L}$, dostarczyły dowodów na związek ekspozycji na arsen w okresie życia płodowego lub wczesnym dzieciństwie z występowaniem chorób płuc u dorosłych. Występowanie duszności, zmniejszenie natężonej pojemności życiowej u osób niepalących występowało także u badanych narażonych w dzieciństwie na umiarkowanie podwyższone stężenia arsenu w wodzie, tj. 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ [53].

Chile jest krajem o wyjątkowo dużym stopniu skażenia arsenem. Wynika to ze struktury geologicznej i obecności stałych antropogenicznych źródeł przemysłowych. Monitorowanie stanu środowiska w rejonie Antofagasty od 1980 roku wykazało ewolucję ekspozycji na arsen; stężenia arsenu w powietrzu i żywności pozostawały na względnie stałym poziomie, podczas gdy w wodzie były zmienne.

Przed 1980 rokiem udział arsenu w wodzie stanowił 90% totalnej ekspozycji; od 2004 roku stopniowo malał do 50%. Jednocześnie wzrastał udział arsenu w żywności. Przed 1990 rokiem arsen zawarty w powietrzu stanowił mniej niż 1% całkowitej ekspozycji, po 2004 roku jego udział wynosił około 3,3%.

Duże narażenie na arsen w latach 1950–1970 w północnym Chile przekładało się na wczesne efekty zdrowotne, w tym zwiększoną umieralność dzieci. Zwiększenie liczby zgonów w latach 1958–1965 szacowano na 18–24%. Dzieci chorowały na arsenikozę, w tym postać związaną z rozlanymi i segmentarnymi rozstrzeniami oskrzeli. W populacji generalnej obserwowano zwiększoną częstość objawów ze strony układu oddechowego i zaburzenia naczyniowe [54–55]. Generalnie, w Chile około 1,8 miliona ludzi, reprezentując 12% całej populacji kraju, nadal mieszka na obszarach skażonych arsenem. Do dzisiaj woda pitna spożywana przez mieszkańców miast zawiera arsen w stężeniach znacznie większych niż rekomendowane przez WHO. Powietrze w pobliżu dużych miast jest skażone w stopniu zmiennym arsenem pochodzącym ze źródeł naturalnych i intensywnej działalności górniczej. Na obszarach wiejskich rdzenne populacje są narażone na arsen poprzez spożywanie zanieczyszczonej wody i roślin uprawianych lokalnie na glebach zanieczyszczonych arsenem. Maksymalne stężenia arsenu w powietrzu w głównych miastach Chile latach 1994–1996 dochodziły do 0,088 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Stężenia te były wyznaczane jako wartości średnioroczne, uwzględniające wahania sezonowe, a także wahania dobowe [56].

Zanieczyszczenie powietrza arsenem w Europie

W drugiej połowie ub. wieku stężenia arsenu w Europie wynosiły pomiędzy 0,2 ng/m^3 a 1,5 ng/m^3 na obszarach wiejskich, 0,5 ng/m^3 a 3 ng/m^3 na obszarach miejskich i nie więcej niż 50 ng/m^3 na obszarach przemysłowych. Zanieczyszczenie powietrza arsenem zależy między innymi od pory roku i stosowania węgla jako źródła energii cieplnej [57]. Zależnie od jakości spalanego węgla w latach 90. chwilowe stężenia arsenu w krajach europejskich osiągały wartość kilkuset nanogramów na metr sześcienny w niektórych miastach i przekraczały wartość 1000 ng/m^3 w pobliżu hut metali kolorowych i niektórych elektrocieplowni [3].

Według europejskich standardów jakości powietrza, rekomendowanych przez European Environment Agency (EEA) w 2013 roku, uśredniona w przedziale rocznym wartość docelowa stężeń arsenu, mierzona jako zawartość arsenu w pyłe zawieszonym PM₁₀, wynosi 6 nanogramów w metrze

sześciennym powietrza [58]. Jako że WHO nie ustaliła wytycznych dotyczących jakości powietrza (air quality guidelines; AQG) w odniesieniu do arsenu, poziom referencyjny dla arsenu, szacowany przy założeniu akceptowalnego ryzyka związanego z dodatkowym ryzykiem zachorowania na raka około 1×10^{-5} , wynosi 6,6 ng/m^3 [58]. W ostatnich latach dane z raportów europejskich w odniesieniu do arsenu podsumowywano w następujący sposób: stężenia arsenu poniżej 2,4 ng/m^3 odnotowano w ponad 90% stacji pomiarowych. Około 12 stacji odnotowało stężenia przekraczające wartość docelową określoną przez EEA (6 ng/m^3). Przekroczenia te występowały zarówno na obszarach przemysłowych jak i miejskich w Belgii, Finlandii i Polsce. Ostatni raport dotyczący rocznych analiz jakości powietrza w Europie, sporządzony przez EEA na bazie danych z 27 krajów i 619 stacji pomiarowych opublikowano w roku 2015. Obejmował on dane od 2000 roku. Wynikało z nich, że narażenie człowieka na arsen i inne metale w powietrzu w stężeniach przekraczających wartości dopuszczalne lub docelowe jest problemem lokalnym, ograniczonym do kilku obszarów w Europie. Jest to spowodowane przez konkretne zakłady przemysłowe. Depozycja metali toksycznych w atmosferze powoduje jednak narażenie ekosystemów i organizmów na metale toksyczne i ich bioakumulację w łańcuchu żywnościowym, mając wpływ na zdrowie publiczne na większą, niż lokalna, skalę [58].

PIŚMIENICTWO

- [1] International Agency for Research on Cancer. Some metals and metallic compounds. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Lyon, 1980; 23: 39-142.
- [2] International Agency for Research on Cancer. Summaries and evaluations: Arsenic and arsenic compounds (Group 1). Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans). 1987; supplement 7: 100.
- [3] WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2000 Air Quality Guidelines Second Edition, chapter 6.1: 125-128.
- [4] World Health Organization, Arsenic. Environmental Health Criteria, Geneva 1981, No. 18.
- [5] Csavina J., Field J., Taylor M.P. i wsp.: A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Sci Total Environ* 2012; 433: 58-73.
- [6] Bencko V.: Arsenic. In: *Advances in Modern Environmental Toxicology Vol XI: Genotoxic and carcinogenic metals: environmental and occupational occurrence and exposure. Metals and their Compounds in the Environment* (E. Fishbein, A. Furst, Ma Mehlman E. Merian, ed.) Princeton Scientific Publishing Co., Inc. Princeton NJ; 1987: 1-30.

- [7] Rahman M.: Arsenic and contamination of drinking-water in Bangladesh: A public-health perspective. *J Health Popul Nutr* 2002; 20: 193-197.
- [8] Lokuge K.M., Kamalini M., Smith W. i wsp.: The effect of arsenic mitigation interventions on disease burden in Bangladesh. *Environ Health Perspect* 2004; 112: 1172-1177.
- [9] Kociotek-Balawejder E., Ociński D.: Arsen w technice i środowisku. *Wiad Chem* 2005; 59: 353-386.
- [10] Chilvers D.C., Peterson P.J.: Global Cycling of Arsenic. In: Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment. Ed. T. C. Hutchinson and K. M. Meema. @ 1987SCOPE. Published by John Wiley & Sons Ltd. New York 1987; 17: 279-301.
- [11] Thornton I.: Impacts of mining on the environment; some local, regional and global issues. *J Int Assoc Geochem Cosmochem* 1996; 11: 355-361.
- [12] Porcella D.B., Ramel C., Jernelov A.: Global mercury pollution and the role of gold mining: an overview. *Water Air Soil Pollut* 1997; 97: 205-207.
- [13] Lacerda L.D.: Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air Soil Pollut* 1997; 97: 209-221.
- [14] Chakradhar B.: Fugitive dust emissions from mining areas. *J Environ Sys* 2004; 31: 279-288.
- [15] Neuman C.M., Boulton J.W., Sanderson S. i wsp.: Wind tunnel simulation of environmental controls on fugitive dust emissions from mine tailings. *Atmos Environ* 2009; 43: 520-529.
- [16] Brotons J.M., Diaz A.R., Sarria F.A.: Wind erosion on mining waste in southeast Spain. *Land Degrad Dev* 2010; 21:1 96-209.
- [17] Csavina J., Landázuri A., Wonaschütz A. i wsp.: Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water Air Soil Pollut* 2011; 221: 145-157.
- [18] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, 1991.
- [19] Koren H.: Handbook of environmental health and safety. Vol. I. Chelsea, Levis Publishers, 1991.
- [20] Inorganic emission from high-arsenic primary copper smelters. US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standard Pollutant Assessment Branch, 1982, EPA contract number 68023513, Project Officer: W.D. Peters.
- [21] Strzelec Ł., Niedźwiecka W.: Stan środowiska naturalnego w rejonie oddziaływania hut miedzi. Kierunki zmian. *Med Środ* 2012; 15: 21-31.
- [22] Hughes K., Meek M.E., Burnett R.: Inorganic arsenic: evaluation of risks to health from environmental exposure in Canada. *Environ Carcinogenesis Ecotoxicol Rev* 1994; 12: 145-159. <http://dx.doi.org/10.1080/10590509409373436>.
- [23] Wadhwa S.K., Kazi T.G., Afridi H.I. i wsp.: Arsenic in water, food and cigarettes: a cancer risk to Pakistani population. *J Environ Sci Health* 2013;48:1776-82. doi: 10.1080/10934529.2013.823332.
- [24] Lubin J.H., Pottern L.M., Stone B.J.: Respiratory cancer in a cohort of copper smelter workers: results from more than 50 years of follow-up. *Am J Epidemiol* 2000;151:554-565.
- [25] Sheehy J.W., Jones J.H.: Assessment of arsenic exposures and control in gallium arsenide production. *Am Ind Hyg Assoc J* 1993, 54: 61-69.
- [26] IPCS (2001). Arsenic and arsenic compounds, 2nd ed. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224; http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_224.pdf).
- [27] Buchet J.P., Pauwels J., Lauwerys R.: Assessment of exposure to inorganic arsenic following ingestion of marine organisms by volunteers. *Environ Res* 1994; 66: 44-51.
- [28] Hughes M.F.: Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol Lett* 2002; 133: 1-16. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274\(02\)00084-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00084-X).
- [29] Kulik-Kupka K., Koszowska A., Brończyk-Puzoń A. i wsp.: Arsen – trucizna czy lek? *Med Pracy* 2016; 67: 89-96.
- [30] Rasheed H., Slack R., Kay P.: Human health risk assessment for arsenic: A critical review. *Crit Rev Environ Sci Techn* 2016, 46: 19-20, 1529-1583.
- [31] Chakraborti D., Rahman M.M., Das B. i wsp.: Status of ground water arsenic contamination in Bangladesh: A 14-year study report. *Water Res* 2010; 44: 5789-5802.
- [32] Krysiak A., Karczewska A.: Effects of soil flooding on arsenic mobility in soils in the area of former gold and arsenic mining in Złoty Stok. *Roczniki Gleboznawcze* 2011; 62: 240-248.
- [33] Signes-Pastor A.J., Carey M., Meharg A.A.: Inorganic arsenic in rice-based products for infants and young children. *Food Chem* 2016; 191: 128-134. doi:10.1016/j.foodchem.2014.11.078
- [34] Arsenic. Toxicological Overview. Public Health England. PHE publications gateway number: 2014790. December 2016:https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/576933/arsenic_toxicological_overview.pdf.
- [35] Kavock R., Dix D.: Toxicology as Implemented by the U.S. EPA: Providing High Throughput Decision Support Tools for Screening and Assessing Chemical Exposure, Hazard and Risk. *J Toxicol Environ Health* 2010; 13: 197-217.
- [36] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Europy 2008/50/WE z dnia 21 maja 2008 r. w sprawie jakości powietrza i czystszej powietrza dla Europy.
- [37] Priestly B.: Health Risk Assessment: SO2 and Arsenic for Copper Smelter Extension Project at Mount Isa Mines. *ToxConsult document ToxCr010515-RTF* 2015; 1: 129-151.
- [38] Naujokas M.F., Anderson B., Ahsan H. i wsp.: The Broad Scope of Health Effects from Chronic Arsenic Exposure: Update on a Worldwide Public Health Problem. *Environ Health Perspect* 2013; 121: 295-302.
- [39] Mandal B.K., Suzuki K.T.: Arsenic round the world: a review. *Talanta* 2002; 58: 201-235.
- [40] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, 1991.
- [41] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Arsenic, US Department of Health and Human Services, Atlanta, US, 2007.
- [42] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Atlanta, GA, US Department of Health and Human Services, 2014.
- [43] Chung J.Y., Yu S.D., Hong Y.S.: Environmental Source of Arsenic Exposure. *J Prev Med Public Health* 2014; 47: 253-257. doi: 10.3961/jpmph.14.036.
- [44] EPA ASARCO Hayden Plant: Site Overview <http://yosemite.epa.gov/r9/sfund/r9sfdocw.nsf/ce6c60ee7382a473882571af007af70d/3940634a9aec311e88257478006736ce!>
- [45] Csavina J., Taylor M.P., Félix O. i wsp.: Size-resolved dust and aerosol contaminants associated with copper and lead smelting emissions: Implications for emission management and human health. *Sci Total Environ* 2014; 493: 750-756.
- [46] Sorooshian A., Csavina J., Shingler T. i wsp.: Hygroscopic and chemical properties of aerosols collected near a copper

- smelter: implications for public and environmental health. *Environ Sci Technol* 2012; 4: 9473-9480. doi: 10.1021/es302275k. Epub 2012 Aug 17.
- [47] Binder S., Forney D., Kaye W. i wsp.: Arsenic Exposure in Children Living Near a Former Copper Smelter. *Bull Environ Contam Toxicol* 1987; 39: 114-121.
- [48] Hwang Y.H., Bornchein R.L., Grote J. i wsp.: Environmental Arsenic Exposure of Children around a Former Copper Smelter Site. *Environ Res* 1997; 72: 72-81.
- [49] Tollestrup K., Frost F.J., Harter L.C. i wsp.: Mortality among Children Residing near the American Smelting and Refining Company (ASARCO) Copper Smelter in Ruston. *Arch Environ Health* 2003; 58: 683-691.
- [50] Carrizalesa L., Razoza I., Te'llez-Hernandez J.I. i wsp.: Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environ Res* 2006; 101: 1-10.
- [51] Caldero H.J., Navarro M.E., Jimenez-Capdeville M.E. i wsp.: Exposure to Arsenic and Lead and Neuropsychological Development in Mexican Children *Environ Res* 2001; 85: 69-76.
- [52] Jorquera H., Barraza F.: Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in a desert region in northern Chile. *Sci Total Environ* 2013; 444: 327-335.
- [53] Steinmaus C., Ferreccio C., Acevedo J. i wsp.: High risks of lung disease associated with early-life and moderate life time arsenic exposure in northern Chile. *Toxicol Appl Pharmacol* 2016; 313: 10-15. doi: 10.1016/j.taap.2016.10.006. Epub 2016 Oct 8.
- [54] Ferreccio C., Gonzalez C., Milosavljevic V. i wsp.: Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology* 2000; 11: 673-679.
- [55] Ferreccio C., Sancha A.M.: Arsenic exposure and its impact on health in Chile. *J Health Popul Nutr* 2006; 24: 164-75.
- [56] Sancha A.M., O'Ryan R.: Managing hazardous pollutants in Chile: arsenic. *Rev Environ Contam Toxicol* 2008; 196: 123-46.
- [57] Vondracek V.: Concentration of 3,4-benzopyrene and arsenic compounds in the Prague atmosphere. *Ceskoslovenská Hygiena* 1963; 8: 333-339.
- [58] Air quality in Europe - 2015 report. European Environment Agency. EEA Report No 5/2015 <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015/download>

Corresponding Author:

*Anna Skoczyńska
Klinika Chorób Wewnętrznych, Zawodowych
i Nadciśnienia Tętniczego
Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu
ul. Borowska 213, 50-556 Wrocław, Polska
Tel.: +48 717 364 005
Fax: +48 717 364 009
e-mail: anna.skoczynska@umed.wroc.pl*