

91. posiedzenie

Międzyresortowej Komisji do Spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy

Podczas 91. posiedzenia Międzyresortowej Komisji ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy (06.12.2018 r.) rozpatrywano:

- stanowisko Izby Gospodarczej Metali Nieżelaznych i Recyklingu w sprawie zastrzeżenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla kadmu i jego związków nieorganicznych
- wnioski dotyczące propozycji wartości dopuszczalnych stężeń dla następujących substancji chemicznych: kadm i jego związki nieorganiczne – w przeliczeniu na Cd, frakcja wdychalna, 2,2'-dichloro-4,4'-metylenodianilina (MOCA), 3-metylobutan-1-ol oraz trichlorek fosforu.

Komisja przyjęła wniosek, który został przedłożony ministrowi właściwemu do spraw pracy w sprawie:

1. wprowadzenia w załączniku nr 1 stanowiącym wykaz wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń chemicznych i pyłowych czynników szkodliwych dla zdrowia następujących zmian:

Lp.	Nazwa i numer CAS substancji chemicznej	Najwyższe dopuszczalne stężenia w zależności od czasu narażenia w ciągu 8-godzinnej zmiany roboczej, w mg/m ³			Uwagi
		NDS	NDSch	NDSP	
157.	2,2'-Dichloro-4,4'-metylenodianilina (MOCA) [101-14-4]	0,01	–	–	skóra
355.	3-Metylobutan-1-ol [123-51-3]	18	37	–	–
513.	Trichlorek fosforu [10025-87-3]	0,064	0,13	–	–

Objaśnienia: skóra – wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową.

2. zmiany zapisu przypisu 16 do pozycji 432 w wykazie wartości NDS, który powinien brzmieć: „Wartość NDS dotyczy również pozostałych izomerycznych alkoholi z wyłączeniem 3-metylobutan-1-olu (alkoholu izoamylowego) [123-51-3]”. Dla 3-metylobutan-1-olu ustalono nową wartość NDS i NDSch, dlatego należy wyłączyć go z tego zapisu.

Kadm został zarejestrowany w Europejskiej Agencji ds. Chemikaliów (ECHA) w ilości 1 000 ÷ 10 000 t/rok. Kadm jest stosowany do produkcji elektrod (CdO) w akumulatorach oraz jako pigment (w postaci siarczynu i selenku) w przemyśle ceramicznym, tworzyw sztucznych i w hutnictwie szkła. Ponadto znajduje zastosowanie jako składnik powłok antykorozyjnych, stabilizator polimerów i stopów.

Największe narażenia na kadm stwierdzono u pracowników zatrudnionych przy produkcji: akumulatorów niklowo-kadmowych, stopów, pigmentów kadmowych i barwieniu tworzyw sztucznych pigmentami, a także pracowników hut metali nieżelaznych oraz spawaczy tnących metale powleczone antykorozyjną warstwą kadmu.

W 2017 r. według danych Głównej Inspekcji Sanitarnej blisko 700 osób było zatrudnionych na stanowiskach pracy, gdzie stężenia kadmu przekraczały wartości NDS, tj. 0,01 mg/m³ dla frakcji wdychalnej oraz 0,002 mg/m³ dla frakcji respirabilnej. Narażenie na kadm i jego związki w 2015 r. zgłosiło 86 zakładów pracy. Ogółem narażonych było 2287 osób, w tym 256 kobiet w wieku < 45 lat. Wg danych z Rejestru Chorób Zawodowych prowadzonego

w IMP w Łodzi, w latach 2013–2017 stwierdzono 1 przypadek przewlekłego zatrucia związkami kadmu (PKD – przetwórstwo przemysłowe – produkcja barwników i pigmentów).

Narządami krytycznymi toksycznego działania kadmu i jego związków nieorganicznych u ludzi są nerki i płuca. Skutkiem krytycznym w przypadku działania kadmu na nerki jest wzmożone wydalanie w moczu białek niskocząsteczkowych, natomiast w przypadku działania na płuca skutkiem krytycznym jest działanie rakotwórcze.

W 1993 r. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) uznała kadm i jego związki za czynnik rakotwórczy dla ludzi (grupa 1) na podstawie wystarczających dowodów działania rakotwórczego u ludzi. Kadm i jego związki powodują raka płuc. Wykazano także dodatni związek przyczynowy pomiędzy narażeniem ludzi na kadm i jego związki a rakiem nerek i prostaty. Wyniki badań eksperymentalnych na szczurach dostarczyły dowodów na rakotwórcze działanie kadmu w wyniku narażenia inhalacyjnego.

Ryzyko dodatkowych nowotworów płuc dla zawodowego narażenia na kadm o stężeniu 0,001 mg/m³ (1 µg/m³) wynosi 2,3 · 10⁻⁴, czyli u około 2 osób na 10 000 narażonych wystąpi rak płuca. W przypadku stężenia kadmu 0,004 mg/m³ (4 µg/m³) ryzyko to wynosi 9 · 10⁻⁴, czyli prawdopodobnie u 9 osób na 10 000 narażonych wystąpi rak płuca.

W Komitecie Naukowym ds. Dopuszczalnych Norm Zawodowego Narażenia na Oddziaływanie Czynników Chemicznych w Pracy (SCOEL) zalecono przede wszystkim wykonywanie oznaczeń kadmu w moczu w celu zapobiegania wczesnym objawom zmniejszenia resorpcji zwrotnej białek niskocząsteczkowych w kanalikach nerkowych. Zaproponowana w SCOEL wartość dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (BLV) wynosi 2 µg/g kreatyniny. SCOEL rekomenduje stężenie 0,004 mg Cd/m³ dla frakcji respirabilnej za wartość dopuszczalną OEL.

Proponowana wartość dopuszczalna dla kadmu i jego związków nieorganicznych wg projektu dyrektywy zmieniającej dyrektywę 2004/37/WE wynosi 0,001 mg/m³ dla frakcji wdychalnej, a w okresie przejściowym, tj. 8 lat od daty wejścia w życie dyrektywy – 0,004 mg/m³. Zgodnie z przypisem 12. stężenie 0,004 mg/m³ jako frakcja respirabilna obowiązuje w tych państwach członkowskich, które w dniu wejścia w życie dyrektywy stosują system biomonitoringu z dopuszczalną wartością biologiczną nieprzekraczającą 0,002 mg Cd/g kreatyniny w moczu.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych i Pyłowych zaproponował przyjęcie wartości NDS dla frakcji wdychalnej kadmu i jego związków nieorganicznych na poziomie 0,001 mg/m³ (w przeliczeniu na Cd) oraz wartość dopuszczalną w materiale biologicznym DSB – 2 µg Cd/g kreatyniny w moczu oraz 2 µg Cd/l krwi.

Przedstawiciele Izby Gospodarczej Metali Nieżelaznych i Recyklingu, obecni na 91. posiedzeniu Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN stwierdzili, że zmniejszenie wartości NDS dla frakcji wdychalnej kadmu ze stężenia 0,01 mg/m³ do stężenia 0,001 mg/m³ znacząco zwiększy liczbę pracowników narażonych na kadm powyżej wartości dopuszczalnej.

Jak dotąd nie stwierdzono wśród pracowników KGHM Polska Miedź SA oraz Huty Cynku Miasteczko Śląskie SA chorób zawodowych związanych z obecnością kadmu w środowisku pracy. Obecnie wykorzystywane w Polsce technologie pozwalają na spełnienie obecnie obowiązujących norm. Przyjęcie wartości NDS na poziomie 0,001 mg/m³ bez okresu przejściowego znacznie pogorszyłoby konkurencyjną sytuację firm. Przyjęcie w Polsce 8-letniego okresu przejściowego z wartością NDS dla frakcji wdychalnej na poziomie 0,004 mg/m³ pozwoliłoby na dostosowanie się do nowych wartości

wiążących, tj. 0,001 mg/m³. Postulatem IGMNiR było także pozostawienie wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) na obecnie zalecanym przez Międzyresortową Komisję ds. NDS i NDN poziomie, tj. 5 µg Cd/g kreatyniny w moczu oraz 5 µg Cd/l krwi.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2004/37/WE ma na celu ochronę pracowników przed zagrożeniem zdrowia i bezpieczeństwa wynikającym z narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów w miejscu pracy. W dyrektywie tej przewidziano spójny poziom ochrony przed zagrożeniem związanym z czynnikami rakotwórczymi i mutagenami w postaci ogólnych zasad, które pozwalają państwom członkowskim na zapewnienie spójnego stosowania minimalnych wymogów. W przypadku wartości wiążących ustalanych dla substancji rakotwórczych/mutagennych, w państwach członkowskich UE wartości dopuszczalne dla tych substancji muszą być ustalone na poziomie wartości wiążącej lub poniżej, nigdy większej niż wartość unijna.

Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN na 91. posiedzeniu przyjęła wartość NDS dla frakcji wdychalnej kadmu i jego związków nieorganicznych (w przeliczeniu na Cd) na poziomie 0,001 mg/m³, bez ustalenia wartości chwilowej (NDSCh) oraz wartości pułapowej (NDSp) i zmiany zalecanej wartości dopuszczalnej w materiale biologicznym (DSB). Oznakowanie „Carc.” informuje, że kategorię rakotwórczości związków kadmu należy ustalić na podstawie „Wykazu zharmonizowanej klasyfikacji oraz oznakowania substancji stwarzających zagrożenie” zgodnie z rozporządzeniem CLP¹, a oznakowanie „Muta.”, że kategorię mutagenności związków kadmu należy ustalić na podstawie „Wykazu zharmonizowanej klasyfikacji oraz oznakowania substancji stwarzających zagrożenie” zgodnie z rozporządzeniem CLP¹ oraz „Ft” (substancja o działaniu szkodliwym na rozrodczość).

Wniosek w tej sprawie do ministra właściwego ds. pracy Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN przekazała po ukazaniu się w Dzienniku Urzędowym UE dyrektywy zmieniającej dyrektywę 2004/37/WE w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy.

Dokumentacja dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego dla kadmu i jego związków opracowana przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych i Pyłowych zostanie opublikowana w kwartalniku Komisji „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”, aby wszyscy zainteresowani mogli się z nią zapoznać. W ten sposób przedsiębiorstwa stosujące kadm i jego związki nieorganiczne będą miały czas na dostosowanie się do proponowanej wartości NDS dla frakcji wdychalnej, tj. 0,001 mg/m³.

2,2'-Dichloro-4,4'-metylenodianilina (MOCA) nie jest produkowana w Europie, a jej import na nasz kontynent jest szacowany na 1000 ÷ 10000 t/rok. MOCA jest stosowana głównie jako środek utwardzający w produkcji: elastomerów poliuretanowych, odlewanych wyrobów z gumy uretanowej, takich jak wkładki absorpcyjne i taśmy przenośnikowe. W krajach Dalekiego Wschodu stosuje się ją także do zabezpieczania pokryć dachowych i do uszczelnień drewna. W warunkach laboratoryjnych substancja jest stosowana jako modelowy związek do badania związków rakotwórczych.

Zawodowe narażenie na MOCA może występować podczas produkcji i dystrybucji oraz podczas stosowania związku w przemyśle elastomerów poliuretanowych. Pracownicy są narażeni na MOCA w postaci ciekłej emulsji lub stałych tabletek (*pellets*): pylących lub niepylących. Ze względu na małą prężność par (1,3 mPa w temperaturze 25 °C), narażenie inhalacyjne to głównie narażenie na pył MOCA, ale możliwe jest także narażenie na pary tego związku. Stężenie par nasyconej oszacowano na poziomie 0,14 mg/m³ w temperaturze 25 °C. W większości przypadków wchłanianie MOCA przez skórę w wyniku kontaktu z zanieczyszczonymi powierzchniami stanowi główną drogę narażenia zawodowego, natomiast droga inhalacyjna czy pokarmowa ma znaczenie drugorzędne.

Według Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje, Czynniki i Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagenym w Środowisku Pracy, prowadzonego przez IMP w Łodzi, w roku 2015 narażonych na MOCA było 14 osób, w tym 7 kobiet (6 kobiet < 45 lat).

¹ Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP), zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. Dz. Urz. WE L 353/2 z 31.12.2008 r., ze zm.



CHEMIA MA WIELE POSTACI

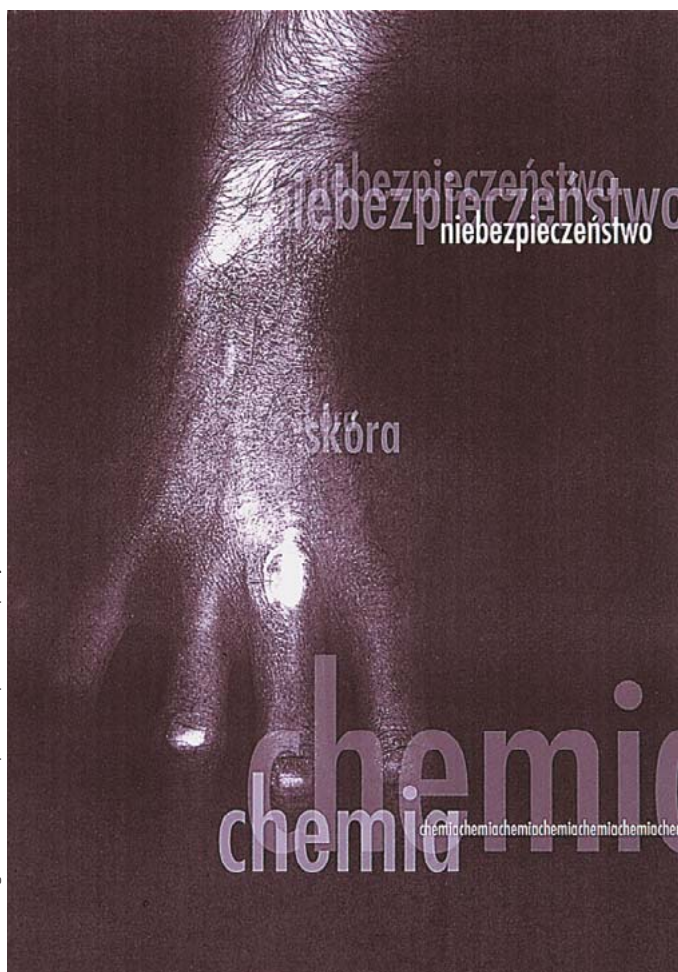
Ewa Frączek – Konkurs na plakat: bezpieczeństwa pracy, CIOP 1999

W Polsce w roku 2013, 2016 oraz 2017 nie było pracowników narażonych na stężenie MOCA w powietrzu, powyżej wartości obowiązującego NDS (0,02 mg/m³, dane GIS). MOCA w UE ma zharmonizowaną klasyfikację jako rakotwórcza kategorii 1B (Carc.1B). Jest genotoksycznym kancerogenem o działaniu bezprogowym.

Jako podstawę do zaproponowania wartości NDS przyjęto działanie rakotwórcze MOCA. Szacowanie ryzyka nowotworowego przy zastosowaniu różnych modeli dało wartości ryzyka odpowiednio: dla stężenia MOCA 0,02 mg/m³ – 4,6 · 10⁻⁴, co oznacza ok. 5 przypadków dodatkowych raka wątroby na 10000 narażonych oraz dla stężenia 0,01 mg/m³ – 1,7 · 10⁻⁴, tzn. ok. 2 przypadki dodatkowe raka wątroby na 10 000 narażonych. Komitet ds. Oceny Ryzyka (RAC, Committee for Risk Assessment) stosując model liniowy (ECHA 2017)² dla narażenia inhalacyjnego na MOCA o stężeniu 0,01 mg/m³ otrzymał podobną wartość ryzyka, wynoszącą 9,65 · 10⁻⁵ (≈ 1 · 10⁻⁴, jeden dodatkowy przypadek raka wątroby na 10 000 narażonych).

Ze względu na fakt, że przedstawione szacowania ryzyka dały podobne wartości dla stężenia 0,01 mg/m³, a Unia Europejska zaproponowała tę wartość jako stężenie wiążące (COM (2018)171), zaproponowano przyjęć w Polsce wartość NDS MOCA w powietrzu środowiska pracy na poziomie 0,01 mg/m³. Narażenie przez skórę ma znaczny udział w ilości MOCA wchłoniętej do organizmu pracownika, stąd normatyw oznakowano notacją „skóra” (wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową). Ze względu na wchłanianie substancji przez skórę, stężenia MOCA w próbach moczu pracowników są lepszym wskaźnikiem dla oceny całkowitego narażenia, niż pomiar stężeń MOCA w powietrzu. Zaproponowano przyjęć wartość 5 µmol MOCA/mol kreatyniny w moczu pobieranego na zakończenie zmiany roboczej jako wartość dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB). Zgodnie

² ECHA (2017): Opinion on 4,4'-methylene-bis-[2-chloroaniline] (MOCA). Committee for Risk Assessment RAC, ECHA/RAC/A77-O-000001412-86-147/F.



z oceną ryzyka przedstawioną przez SCOEL (2013), takiemu stężeniu MOCA w moczu odpowiada ryzyko wystąpienia nowotworu wątroby wynoszące $3 \div 4 \cdot 10^{-6}$.

3-Metylobutan-1-ol (nazwa zwyczajowa: alkohol izoamylový lub izopentanol) jest alkoholem alifatycznym, pierwszorzędowym izomerem pentanolu. Związek znalazł wiele zastosowań dzięki właściwościom rozpuszczania: tłuszczów, alkaloidów, żywic, wosków, olejków zapachowych, kauczuku syntetycznego, farb i lakierów. Używany jest do produkcji środków zapachowych wykorzystywanych w kosmetykach, detergentach i produktach spożywczych. Stosowany jest jako substrat lub półprodukt w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym.

Wartości dopuszczalnych stężeń 3-metylobutan-1-olu, tj. OEL: 18 mg/m^3 , STEL: 37 mg/m^3 znalazły się w projekcie dyrektywy ustanawiającej piąty wykaz wskaźnikowych dopuszczalnych wartości narażenia zawodowego zgodnie z dyrektywą 98/24/WE.

Według danych GIS, w latach 2016-2017 nie zgłaszano narażenia pracowników na stężenia 3-metylobutan-1-olu przekraczające obowiązujące wartości, tj. NDS – 200 mg/m^3 i NDSCh – 400 mg/m^3 .

Skutkiem krytycznym narażenia zawodowego na 3-metylobutan-1-ol jest działanie drażniące na oczy i błony śluzowe górnych dróg oddechowych, co zostało stwierdzone zarówno w badaniach na ochotnikach, jak i na zwierzętach laboratoryjnych. Skutki neurotoksyczne i hematologiczne dotyczyły większych stężeń/dawek. Nieznaczne zwiększenie podrażnienia oczu stwierdzano w niektórych badaniach w bardzo małych stężeniach (1 mg/m^3), ale nie zostało to potwierdzone przez innych badaczy.

Z uwagi na niepewność dostępnych wyników badań z udziałem ochotników wartość NDS 3-metylobutan-1-olu przyjęto na poziomie zaproponowanym w projekcie dyrektywy, tj. 18 mg/m^3 . W celu zabezpieczenia pracowników przed narażeniem na pikowe stężenia 3-metylobutan-1-olu, ustalono wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) na poziomie dwukrotnej wartości NDS, czyli 37 mg/m^3 (10 ppm).

Nie było podstaw merytorycznych do ustalenia dla 3-metylobutan-1-olu wartości dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP) oraz dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB). Ze względu na działanie drażniące oznakowano substancję literą „I” (substancja o działaniu drażniącym). Ponadto Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych i Pyłowych wnioskował o zmianę zapisu przypisu 16 do poz. 432 dotyczącej pentan-1-olu (NDS – 100 mg/m^3 i NDSCh – 450 mg/m^3), którego brzmienie powinno być następujące „Wartość NDS dotyczy również pozostałych izomerycznych alkoholi z wyłączeniem 3-metylobutan-1-olu (alkoholu izoamyloвого) [123-51-3]”.

Trichlorek fosforu w kontakcie z wodą lub z parą wodną gwałtownie hydroлізуje, wydzielając chlorowódor i kwas fosforowy (V). W przemyśle jest stosowany do produkcji: alkilowych i arylowych triestrów kwasu fosforowego (V), plastyfikatorów, środków opóźniających palenie, cieczy hydraulicznych, insektycydów, farmaceutyków, dodatków do produktów naftowych, broni chemicznej (środek paralityczno-drgawkowy) oraz półproduktów do wytwarzania barwników. Jest stosowany także jako czynnik chlorujący, regulator pH, katalizator, rozpuszczalnik w krioskopii, domieszka donorowa w półprzewodnikach krzemowych, a także jako odczynnik w laboratoriach.

W Unii Europejskiej SCOEL w 2016 r. rekomendował przyjęcie stężenia dopuszczalnego OEL na poziomie $0,064 \text{ mg/m}^3$ (0,01 ppm) oraz stężenia krótkoterminowe (STEL) na poziomie $0,13 \text{ mg/m}^3$ (0,02 ppm). Wartości te zostały umieszczone jako wskaźnikowe (IOELV) w projekcie dyrektywy ustalającej 5. wykaz wartości wskaźnikowych (IOELV) do dyrektywy 98/24/WE (ACSH³ 2018).

W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) trichloru fosforu w środowisku pracy wynosi 1 mg/m^3 , a wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) – 2 mg/m^3 . Według danych GIS w latach 2017-2018 nie zgłaszano narażenia pracowników na stężenia trichloru fosforu przekraczające obowiązujące wartości.

Skutkiem krytycznym działania trichloru fosforu zarówno u ludzi, jak i u zwierząt laboratoryjnych, jest działanie drażniące na błony śluzowe dróg oddechowych i oczy.

Trichlorek fosforu działa żrąco na skórę i oczy. Krótkotrwały bezpośredni kontakt substancji ze skórą powodował oparzenia chemiczne drugiego i trzeciego stopnia, a w przypadku oczu – poważne uszkodzenia.

Wartość NDS trichloru fosforu przyjęto zgodnie z rekomendacją SCOEL i ACSH, tj. $0,064 \text{ mg/m}^3$. Trichlorek fosforu jest substancją działającą silnie drażniąco. W celu zapobiegania pikowym stężeniom substancji przyjęto wartość chwilową NDSCh na poziomie $2 \cdot \text{NDS}$ czyli $0,13 \text{ mg/m}^3$. Brak jest podstaw merytorycznych do ustalenia wartości dopuszczalnej w materiale biologicznym (DSB) trichloru fosforu. Ze względu na działanie żrące trichloru fosforu proponuje się oznaczenie go literą „C” (substancja o działaniu żrącym).

prof. dr hab. med. Danuta Koradecka
– przewodnicząca Międzyresortowej Komisji
ds. Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń
Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy
dr Jolanta Skowroń
– sekretarz

Publikacja opracowana na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2017-2019 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

³ ACSH – Advisory Committee on Safety and Health at Work – Komitet Doradczy ds. Bezpieczeństwa i Zdrowia w Miejscu Pracy.