

Jolanta Skowroń¹Katarzyna Konieczko²

NARAŻENIE ZAWODOWE NA ZWIĄZKI CHROMU(VI)

OCCUPATIONAL EXPOSURE TO CHROMIUM(VI) COMPOUNDS

¹ Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warszawa, Poland

Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Toksykologii / Department of Chemical Hazards, Aerosol and Biological Hazards, Laboratory of Toxicology

² Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera / Nofer Institute of Occupational Medicine, Łódź, Poland

Zakład Bezpieczeństwa Chemicznego / Department of Chemical Safety

STRESZCZENIE

W artykule omówiono wpływ związków chromu(VI) (Cr(VI)) na zdrowie człowieka w warunkach ostrego i przewlekłego narażenia w środowisku pracy. Związki chromu(VI) jako substancje rakotwórcze i mutagenne są zagrożeniem dla życia osób narażonych na ich działanie. Jeżeli nie można ich wyeliminować ze środowiska pracy i życia, narażenie na nie należy ograniczyć do minimum. Zaproponowana w Unii Europejskiej wartość wiążąca dopuszczalnego stężenia chromu(VI) w środowisku pracy (binding occupational exposure limits – BOELV), wynosząca 0,025 mg/m³, jest nadal związana z dużym ryzykiem wystąpienia choroby nowotworowej u osób narażonych. Zgodnie z rekomendacją Komitetu Naukowego ds. Dopuszczalnych Norm Zawodowego Narażenia na Oddziaływanie Czynników Chemicznych (Scientific Committee of Occupational Exposure Limits – SCOEL) narażenie na Cr(VI) o stężeniu 0,025 mg/m³ wiąże się ze wzrostem liczby przypadków raka płuc u 2–14 pracowników na 1000 osób narażonych. Narażenie pracowników na związki chromu(VI) (w przeliczeniu na Cr(VI)) na poziomie 0,01 mg Cr(VI)/m³ jest związane ze wzrostem przypadków raka płuca u 1–6 pracowników wśród 1000 osób zatrudnionych w narażeniu na Cr(VI) o tym stężeniu przez cały okres aktywności zawodowej. Med. Pr. 2015;66(3):407–427

Słowa kluczowe: narażenie zawodowe, wartości dopuszczalnych stężeń, ocena ryzyka, związki chromu(VI), rakotwórczość

ABSTRACT

This article discusses the effect of chromium(VI) (Cr(VI)) on human health under conditions of acute and chronic exposure in the workplace. Chromium(VI) compounds as carcinogens and/or mutagens pose a direct danger to people exposed to them. If carcinogens cannot be eliminated from the work and living environments, their exposure should be reduced to a minimum. In the European Union the proposed binding occupational exposure limit value (BOELV) for chromium(VI) of 0.025 mg/m³ is still associated with high cancer risk. Based on the Scientific Committee of Occupational Exposure Limits (SCOEL) document chromium(VI) concentrations at 0.025 mg/m³ increases the risk of lung cancer in 2–14 cases per 1000 exposed workers. Exposure to chromium(VI) compounds expressed in Cr(VI) of 0.01 mg Cr(VI)/m³ is responsible for the increased number of lung cancer cases in 1–6 per 1000 people employed in this condition for the whole period of professional activity. Med Pr 2015;66(3):407–427

Key words: occupational exposure, occupational exposure level, risk assessment, chromium(VI) compounds, carcinogen

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Jolanta Skowroń,

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Toksykologii, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: josko@ciop.pl

Nadesłano: 10 lutego 2015, zatwierdzono: 7 kwietnia 2015

WSTĘP

Do najważniejszych związków chemicznych zawierających chrom(VI) należą: tlenek chromu(VI), dichlorek ditlenek chromu, zwany zwyczajowo chlorkiem chromyłu, oraz sole nieorganiczne – chromiany(VI)

i dichromiany(VI). W stanie czystym nie udało się wyodrębnić kwasu chromowego(VI) ani jego oligomerów (tzw. polikwasów chromowych). Związki te występują tylko w roztworach wodnych. Niektóre pigmenty zawierające chrom(VI) są mieszaninami różnych związków chemicznych, często o zmiennym lub nieokreślonym

nym jednoznacznie składzie (np. czerwony chromian molibdenian siarczan ołowiu lub żółty sulfochromian ołowiu). Jonowi chromu na +6. stopniu utlenienia (Cr^{6+}) przypisano następujące numery: 18540-29-9 w CAS (Chemical Abstracts Service) oraz GB6262000 w RTECS (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances).

Zharmonizowaną klasyfikację i oznakowanie ustalono dla 16 związków chemicznych zawierających chrom(VI). Pozostałe związki chromu(VI) są objęte zbiorczym numerem indeksowym 024-017-00-8 (z wyjątkiem chromianu(VI) baru) – zgodnie z tabelą 3.1 w załączniku VI do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady Wspólnot Europejskich (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin (classification, labelling and packaging – CLP), zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 z dnia 31 grudnia 2008 r. [1].

Wszystkie związki chromu(VI) są zaklasyfikowane jako rakotwórcze – większość została zaliczona do kategorii 1B według ww. klasyfikacji CLP na podstawie wyników badań na zwierzętach. Tlenek chromu(VI), chromiany(VI) cynku oraz chromian(VI) i dichromian(VI) niklu(II) są zaklasyfikowane do kategorii 1A, czyli do substancji, w odniesieniu do których dowody rakotwórczości pochodzą przede wszystkim z badań epidemiologicznych. Ze względu na działanie mutagenne na komórki rozrodcze rozpuszczalne związki chromu(VI) (sole metali alkalicznych i amonu, tritlenek chromu) oraz chlorek chromyłu zostały również zaklasyfikowane do kategorii 1B mutagenności, a chromian(VI) niklu(II) do kategorii 2.

Większość związków chromu(VI) to substancje działające szkodliwie na rozrodczość (zarówno na płodność, jak i na płód), należące najczęściej do kategorii 1B. Związki chromu(VI) (z wyjątkiem chromianu(VI) ołowiu(II) i pigmentów o złożonej budowie) są zaklasyfikowane jako substancje działające uczulająco, głównie na skórę, ale w niektórych przypadkach również na drogi oddechowe. Rozpuszczalność w wodzie poszczególnych związków chromu(VI) wpływa na ich klasyfikację ze względu na toksyczność ostrą i żrące/drażniące działanie. Rozpuszczalne związki chromu(VI) zaklasyfikowano do różnych kategorii w zależności od drogi podania – działające bardzo toksycznie przez drogi oddechowe (kategoria 2), toksycznie po połyknięciu (kategoria 3) oraz toksycznie lub szkodliwie w kontakcie ze skórą (kategoria 3 lub 4).

Nierozpuszczalne związki chromu(VI) wykazują mniejszą toksyczność ostrą, niektóre z nich w ogóle nie wymagają przypisania do tej klasy zagrożenia, a pozostałe są zaklasyfikowane wyłącznie w przypadku podania drogą pokarmową do kategorii 4 (działające szkodliwie). Wpływ rozpuszczalności w wodzie na klasyfikację związków chromu(VI) jest również widoczny w przypadku działania żrącego oraz drażniącego – kryteria klasyfikacji spełniają tylko substancje dobrze rozpuszczalne w wodzie lub ulegające w niej rozkładowi. Tritlenek chromu, chlorek chromyłu i chromian(VI) chromu(III) zaklasyfikowano ze względu na działanie żrące do najwyższej kategorii, czyli 1A. Pozostałe rozpuszczalne związki chromu(VI) przypisano do kategorii 1B, z wyjątkiem dichromianu(VI) potasu, zaklasyfikowanego jedynie jako drażniący (kategoria 2) oczy i skórę oraz ze względu na możliwość podrażnienia dróg oddechowych jako STOT SE 3 (substancja działająca toksycznie na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria 3) [1].

Wiele związków chromu(VI) zamieszczonych w „Wykazie substancji stwarzających zagrożenie”, który jest załącznikiem do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [1], zostało zaklasyfikowanych jako substancje działające toksycznie na narządy docelowe w wyniku powtarzanego narażenia kategorii 1 lub 2 (STOT RE 1 lub 2) [1]. Nie ma w tym przypadku widocznej zależności od rozpuszczalności tych substancji w wodzie.

Klasyfikacja związków chromu(VI) ze względu na własności fizykochemiczne odzwierciedla właściwości utleniające tych substancji. Tritlenek chromu(VI) i chromian(VI) chromu(III) zaklasyfikowano jako substancje stałe utleniające kategorii 1, rozpuszczalne w wodzie dichromiany(VI) jako substancje stałe utleniające kategorii 2, a chlorek chromyłu jako substancję ciekłą utleniającą kategorii 1. Wszystkie związki chromu(VI) są zaklasyfikowane jako substancje stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego kategorii 1 (działające bardzo toksycznie na organizmy wodne) ze względu na działanie zarówno ostre, jak i przewlekłe (długotrwałe zmiany) [1].

Celem artykułu jest przedstawienie informacji na temat zastosowania związków chromu(VI), aktualnych danych dotyczących narażenia zawodowego na te związki w Polsce, wpływu związków chromu(VI) na zdrowie człowieka w warunkach narażenia ostrego i przewlekłego oraz ilościowych ocen działania rakotwórczego, które umożliwiają oszacowanie dodatkowego ryzyka nowotworów w zależności od stężenia Cr(VI) w środowisku pracy.

METODY PRZEGLĄDU

Przeglądu piśmiennictwa dokonano z wykorzystaniem faktograficznych (ExPub-Expert Publishing) i bibliograficznych (PubMed, Ebsco) baz naukowych czasopism recenzowanych. W opracowaniu wzięto pod uwagę prace na temat narażenia zawodowego na związki chromu(VI) ze szczególnym zwróceniem uwagi na dane dotyczące skutków zdrowotnych. Uwzględniono także informacje z baz danych, w których gromadzone są informacje o narażeniu na związki chromu(VI) – z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, Ich Mieszanki, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym (prowadzonego przez Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi – IMP) oraz z ogólnopolskiej bazy danych o narażeniu na czynniki szkodliwe (prowadzonej przez Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Bydgoszczy).

WYNIKI PRZEGLĄDU

Zastosowanie związków chromu(VI)

Tlenek chromu(VI) jest stosowany w obróbce powierzchni metalowych w celu zabezpieczenia przed korozją lub w celach dekoracyjnych (chromowanie, anodowanie), jako dodatek do stali nierdzewnej chromowej, w syntezie chemicznej jako silny środek utleniający i jako katalizator oraz w środkach do ochrony drewna [2,3].

Chromiany(VI) i dichromiany(VI) sodu i potasu są surowcami do produkcji innych związków chromu oraz

składnikami środków ochrony drewna. Dichromian(VI) potasu, ze względu na silne właściwości utleniające, jest powszechnie stosowanym odczynnikiem chemicznym w laboratoriach, a jego roztwór w stężonym kwasie siarkowym(VI) był powszechnie wykorzystywany do mycia szkła laboratoryjnego. Chromiany(VI) sodu, potasu i amonu są także stosowane w barwnikach zaprawowych, jako katalizatory, a także w środkach do garbowania skór, chociaż w krajach Unii Europejskiej w garbarniach stosuje się obecnie siarczan(VI) chromu(III). Chromiany(VI) wapnia, strontu i baru są stosowane m.in. jako środki antykorozyjne, pigmenty oraz w ogniach galwanicznych. Chromiany metali ciężkich używa się przede wszystkim jako pigmenty [2,3].

Ze względu na rakotwórcze działanie związków chromu(VI) Unia Europejska objęła dużą grupę tych substancji prawnym wymogiem uzyskiwania zezwoleń, co praktycznie ograniczy ich stosowanie. Obecnie uznano, że 15 substancji chemicznych zawierających chrom(VI) budzi szczególnie duże obawy (tzw. substances of very high concern – SVHC) i w konsekwencji objęto je procedurą uzyskiwania zezwoleń. Są to: tlenek chromu(VI), chromiany(VI) i dichromiany(VI) sodu i potasu, chromiany(VI): strontu, chromu(III), ołowiu(II) i dichromian(VI) amonu, a także bis(chromian(VI)) wodorotlenek dicynku potasu, chromian(VI) oktaodorotlenek pentacynku, żółcień pigmentowa 34, czerwień pigmentowa 104 oraz kwasy chromowy(VI) i dichromowy(VI) wraz z ich oligomerami [4,5].

Zastosowanie wybranych związków chromu(VI) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zastosowanie wybranych związków chromu(VI) [2,3]
Table 1. The use of selected chromium(VI) compounds [2,3]

Substancja Chemical	Zastosowanie Application
Tlenek chromu(VI) / / Chromium trioxide	do obróbki powierzchni metalowych w celu zabezpieczenia przed korozją lub celach dekoracyjnych (chromowanie powierzchni, anodowanie aluminium) / metal surface treatment to protect against corrosion or for decorative purposes (chrome surface, anodizing aluminium) środek do ochrony drewna / wood preservatives utleniacz stosowany w syntezach organicznych i produkcji katalizatorów / oxidant used in organic synthesis and in the manufacture of catalysts inhibitor korozji w stopach żelaza (produkcja stali nierdzewnej) / corrosion inhibitor in iron alloys (steel production)
Chromian(VI) sodu / Sodium chromate(VI)	surowiec do produkcji innych związków chromu / stock for production of other chromium compounds pigment w farbach i atramentach / component of inks, paints (as pigment) w procesach garbowania skóry / leather tanning w środkach zabezpieczających drewno / wood preservatives w procesach barwienia tekstyliów / in textile dyeing processes katalizator / catalizator inhibitor korozji / corrosion inhibitor dodatek do chłodziw olejowych / additive to cutting oils

Tabela 1. Zastosowanie wybranych związków chromu(VI) [2,3] – cd.
Table 1. The use of selected chromium(VI) compounds [2,3] – cont.

Substancja Chemical	Zastosowanie Application
Dichromian(VI) sodu / / Sodium dichromate(VI)	surowiec do produkcji innych związków chromu / raw material for the production of chromium compounds
Chromian(VI) potasu / / Potassium chromate(VI)	zastosowanie w procesach barwienia w przemyśle włókienniczym / in production of dyes and in textile-dyeing processes
Dichromian(VI) potasu / / Potassium dichromate(VI)	czynnik utleniający stosowany m.in. jako odczynnik w laboratoriach / an oxidizing agent used as a reagent in laboratories do produkcji pigmentów chromowych i barwników / production of chromic pigments and dyes do produkcji środków zabezpieczających wełnę / production of wool protecting agents
Dichromian(VI) amonu / / Ammonium dichromate(VI)	do produkcji katalizatorów, alizaryny, związków chromu / production of catalysts, alizarin, chromium compounds do produkcji pigmentów / production of pigments do oczyszczania olejów / purification of oils w procesach garbowania skóry / leather tanning w procesach fotograficznych / in photographic processes w pirotechnice / in pyrotechnics w litografii i grawerowaniu / in lithography and engraving
Chromian(VI) wapnia / / Calcium chromate(VI)	inhibitor korozji / corrosion inhibitor substancja elektroaktywna (depolaryzator) w ogniwach galwanicznych / depolarizer in batteries
Chromian(VI) strontu / / Strontium chromate(VI)	do zabezpieczania powierzchni epoksy poliamidu i folii winylowej oraz aluminium (stosowany razem z zasadowym chromianem cynku) / to protect the surface of epoxy polyamide, vinyl foil and aluminum (used together with an alkaline zinc chromate)
Chromian(VI) baru / Barium chromate(VI)	środek pirotechniczny / pyrotechnics agent w ogniwach wysokotemperaturowych / high-temperature batteries środek przeciwkorozyjny / anticorrosive agent pigment do produkcji farb / manufacture of pigments and dyes w przemyśle ceramicznym / ceramic industry do produkcji urządzeń sterujących zapłonem / the production of ignition control devices
Chromian(VI) ołowiu(II) / / Lead(II) chromate(VI)	do produkcji pigmentów stosowanych w farbach do drewna i metalu, gumy, papieru, tworzyw sztucznych, farb drukarskich / production of paints and printing inks and as a colorant in plastics, rubber, and paper
Chromian(VI) diwodortlenek diłowiu(II) / Lead(II) chromate(VI) dihydroxide	składnik pigmentów do produkcji farb i powłok antykorozyjnych / component of pigments for paints and anti-corrosion coatings
Chromiany(VI) cynku / Zinc chromate(VI)	pigmenty do farb, lakierów, farb olejnych używanych głównie do zabezpieczenia powierzchni przed korozją / as corrosion inhibitors and metal conditioners in paints, varnishes, and oil paints
Czerwień pigmentowa 104 / / Pigment red 104	pigmenty do barwienia tworzyw sztucznych i farb / pigments for coloring plastics and paints

Narażenie zawodowe na związki chromu(VI)

Narażenie na związki chromu(VI) występuje podczas ich produkcji i stosowania, np. w galwanizerniach i laboratoriach, ale również podczas produkcji stopów metali zawierających chrom i podczas spawania stali nierdzewnej. Należy podkreślić, że na stanowiskach pracy w przemyśle często występują mieszaniny różnych związków chromu, zawierające zarówno chrom(VI), jak i chrom(III).

Informacje o liczbie zakładów pracy, które zgłosiły pracę w kontakcie ze związkami chromu(VI), oraz

osób zawodowo narażonych na poszczególne związki chromu(VI) w Polsce w latach 2005–2011, na podstawie informacji przesłanych do Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, Ich Mieszanie, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym, prowadzonego przez IMP, zestawiono w tabeli 2. Najbardziej w ww. latach rozpowszechniony był dichromian(VI) potasu. W ostatnich latach związek ten zgłaszało corocznie około 400 zakładów pracy, a liczba raportowanych narażonych osób przekraczała 4 tys. Po ponad 1 tys.

narażonych osób zgłoszono również w przypadku tlenku chromu(VI), chromianu(VI) potasu i innych związków chromu(VI). Wśród zgłoszonych do rejestru stanowisk pracy zdecydowanie przeważały stanowiska labo-

ratoryjne (ponad 75% w latach 2011–2012). Ponad 10% stanowiły stanowiska pracy związane z galwanizacją lub trawieniem powierzchni, a około 4% – stanowiska spawaczy [6–8].

Tabela 2. Narażenie na związki chromu(VI) w zakładach pracy w Polsce w latach 2005–2012 na podstawie danych z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, Ich Mieszanki, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym [6]

Table 2. Exposure to chromium(VI) compounds in the workplace in Poland, 2005–2012, based on the Central Register of Data on Exposure to Carcinogenic or Mutagenic Substances, Mixtures, Agents or Technological Processes [6]

Substancja chemiczna Chemical substance		Zgłoszenia do rejestru Reported cases					
numer indeksowy index number	nazwa name	rok year	województwa regions [n]	zakłady pracy enterprises [n]	narażeni pracownicy exposed employees [n]		
					mężczyźni men	kobiety women	ogółem total
024-001-00-0	tritenek chromu / chromium trioxide	2005	16	211	1 488	380	1 868
		2006	16	245	1 849	512	2 361
		2007	16	251	1 465	399	1 864
		2008	16	249	1 996	473	2 469
		2009	16	241	1 765	489	2 254
		2010	16	241	1 844	700	2 544
		2011	16	232	1 703	593	2 296
		2012	16	238	1 639	461	2 100
024-002-00-6	dichromian(VI) potasu / potassium dichromate(VI)	2005	16	277	875	2 554	3 429
		2006	16	320	1 240	3 002	4 242
		2007	16	368	920	2 926	3 846
		2008	16	412	1 105	3 473	4 578
		2009	16	417	1 215	3 525	4 740
		2010	16	397	924	3 180	4 104
		2011	16	430	1 100	3 170	4 270
		2012	16	446	1 156	3 594	4 750
024-003-00-1	dichromian(VI) amonu / ammonium dichromate(VI)	2005	9	12	107	136	243
		2006	7	10	100	117	217
		2007	9	13	37	50	87
		2008	6	10	77	97	174
		2009	8	10	52	121	173
		2010	9	15	208	314	522
		2011	8	17	125	209	334
		2012	8	18	92	112	204

Tabela 2. Narażenie na związki chromu(VI) w zakładach pracy w Polsce w latach 2005–2012 na podstawie danych z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, Ich Mieszanki, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym [6] – cd.

Table 2. Exposure to chromium(VI) compounds in the workplace in Poland, 2005–2012, based on the Central Register of Data on Exposure to Carcinogenic or Mutagenic Substances, Mixtures, Agents or Technological Processes [6] – cont.

Substancja chemiczna Chemical substance		Zgłoszenia do rejestru Reported cases					
numer indeksowy index number	nazwa name	rok year	województwa regions [n]	zakłady pracy enterprises [n]	narażeni pracownicy exposed employees [n]		
					mężczyźni men	kobiety women	ogółem total
024-004-00-7	dichromian(VI) sodu / sodium dichromate(VI)	2005	14	48	365	236	601
		2006	14	42	350	193	543
		2007	14	58	552	345	897
		2008	14	47	395	190	585
		2009	15	45	388	185	573
		2010	14	53	555	445	1 000
		2011	13	48	420	313	733
024-004-01-4	dichromian(VI) sodu – dihydrat / sodium dichromate(VI) – dihydrate	2005	5	6	43	57	100
		2006	2	2	19	14	33
		2007	4	4	20	7	27
		2008	4	5	35	84	119
		2009	4	4	10	29	39
		2010	6	6	52	92	144
		2011	5	8	49	102	151
024-006-00-8	chromian(VI) potasu / potassium chromate(VI)	2005	16	207	387	1 829	2 216
		2006	16	268	678	2 246	2 924
		2007	16	330	530	2 005	2 535
		2008	16	347	645	2 628	3 273
		2009	16	352	758	2 625	3 383
		2010	16	347	732	2 764	3 496
		2011	16	375	556	2 734	3 290
024-007-00-3	chromiany(VI) cynku łącznie z chromianem(VI) cynku-potasu / zinc chromates(VI) including zinc potassium chromate(VI)	2005	5	5	24	3	27
		2006	4	6	18	4	22
		2007	7	10	45	14	59
		2008	9	10	36	18	54
		2009	9	12	83	32	115
		2010	6	8	30	16	46
		2011	5	5	36	8	44
2012	4	6	21	18	39		

Tabela 2. Narażenie na związki chromu(VI) w zakładach pracy w Polsce w latach 2005–2012 na podstawie danych z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, Ich Mieszanki, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym [6] – cd.

Table 2. Exposure to chromium(VI) compounds in the workplace in Poland, 2005–2012, based on the Central Register of Data on Exposure to Carcinogenic or Mutagenic Substances, Mixtures, Agents or Technological Processes [6] – cont.

Substancja chemiczna Chemical substance		Zgłoszenia do rejestru Reported cases					
numer indeksowy index number	nazwa name	rok year	województwa regions [n]	zakłady pracy enterprises [n]	narażeni pracownicy exposed employees [n]		
					mężczyźni men	kobiety women	ogółem total
024-008-00-9	chromian(VI) wapnia / calcium chromate(VI)	2005	2	3	5	0	5
		2006	2	2	5	0	5
		2007	3	3	22	2	24
		2008	2	3	22	0	22
		2009	4	7	84	11	95
		2010	3	3	13	0	13
		2011	5	8	30	4	34
		2012	4	5	59	0	59
024-009-00-4	chromian(VI) strontu / strontium chromate(VI)	2005	3	3	25	8	33
		2006	3	3	17	8	25
		2007	6	6	31	7	38
		2008	5	6	51	18	69
		2009	5	7	69	27	96
		2010	4	6	67	8	75
		2011	5	7	23	5	28
		2012	3	7	82	19	101
024-010-00-X	chromian(VI) chromu(III) / chromium(III) chromate(VI)	2005	5	8	62	3	65
		2006	6	16	135	9	144
		2007	7	11	46	3	49
		2008	4	4	54	2	56
		2009	5	7	78	11	89
		2010	5	6	16	3	19
		2011	4	10	51	3	54
		2012	2	10	25	15	40
024-017-00-8	związki chromu(VI) z wyjątkiem chromianu(VI) baru i związków wymienionych w innym miejscu załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 [1] / chromium(VI) compounds, except for barium chromate(VI) and compounds specified elsewhere in Annex VI to Regulation (EC) No. 1272/2008 of the European Parliament and of the Council [1]	2005	15	118	1 444	838	2 282
		2006	16	114	1 017	589	1 606
		2007	15	128	1 208	720	1 928
		2008	16	110	1 090	687	1 777
		2009	15	118	927	435	1 362
		2010	15	120	1 012	467	1 479
		2011	16	143	1 124	317	1 441
		2012	14	76	788	143	931

Tabela 2. Narażenie na związki chromu(VI) w zakładach pracy w Polsce w latach 2005–2012 na podstawie danych z Centralnego Rejestru Danych o Narażeniu na Substancje Chemiczne, Ich Mieszaniny, Czynniki lub Procesy Technologiczne o Działaniu Rakotwórczym lub Mutagennym [6] – cd.

Table 2. Exposure to chromium(VI) compounds in the workplace in Poland, 2005–2012, based on the Central Register of Data on Exposure to Carcinogenic or Mutagenic Substances, Mixtures, Agents or Technological Processes [6] – cont.

Substancja chemiczna Chemical substance		Zgłoszenia do rejestru Reported cases					
numer indeksowy index number	nazwa name	rok year	województwa regions [n]	zakłady pracy enterprises [n]	narażeni pracownicy exposed employees [n]		
					mężczyźni men	kobiety women	ogółem total
024-018-00-3	chromian(VI) sodu / sodium chromate(VI)	2005	11	20	112	45	157
		2006	10	22	245	149	394
		2007	10	26	138	129	267
		2008	11	29	208	237	445
		2009	10	34	329	248	577
		2010	9	20	222	230	452
		2011	11	28	132	155	287
		2012	11	26	151	119	270
082-004-00-2	chromian(VI) ołowiu(II) / lead(II) chromate(VI)	2012	1	2	9	19	28
082-009-00-X	żółty sulfochromian(VI) ołowiu (pigment żółty 34) / lead sulfochromate(VI) yellow (yellow pigment 34)	2010	1	1	14	0	14
		2011	6	7	44	2	46
		2012	8	10	79	12	91
082-010-00-5	czerwony chromian(VI) molibdenian siarczan ołowiu (pigment czerwony 104) / lead chromate(VI) molybdate sulfate red (red pigment 104)	2010	1	1	14	0	14
		2011	5	7	39	2	41
		2012	7	8	39	12	51

Przykładowo w 2011 r. przekroczenie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla chromu(VI) (chromiany i dichromiany(VI) – w przeliczeniu na Cr(VI)) zgłosiło do rejestru 11 zakładów pracy [6]. Ponadnormatywne stężenia odnotowano na 12 stanowiskach pracy, na których było narażonych łącznie 60 osób. Na 7 stanowiskach związanych z galwanizacją pracowało łącznie 17 osób, a stężenie chromu wynosiło 0,11–0,96 mg/m³ (na 2 stanowiskach pracy spawaczy – 12 osób narażonych – wynosiło ono 0,22–0,27 mg/m³). Przy produkcji farb zawierających pigmenty chromowe, gdzie stężenie chromu wynosiło 0,21 mg/m³, zatrudnionych było 14 osób, a w oczyszczalni ścieków – 12 osób (zmierzone stężenie chromu wynosiło 0,21 mg/m³). Jedna osoba pracowała na stanowisku laboratoryjnym, na którym stężenie chromu wynosiło 0,18 mg/m³. Należy podkreślić,

że zakłady pracy nie zawsze właściwie oznaczają stężenia Cr(VI) – w wielu przypadkach podawane jest stężenie chromu całkowitego [6].

Stanisławska i wsp. [9] ocenili narażenie zawodowe 14 spawaczy z 2 zakładów pracy, którzy różnymi technikami spawają stal chromowo-niklową zawierającą 18% chromu. Średnie ważone stężenie Cr(VI) w strefie oddychania pracowników wynosiło 0,001–0,02 mg/m³ (w tym Cr(VI) rozpuszczalny – 0,002–0,02 mg/m³, a nierozpuszczalny – 0,001–0,01 mg/m³), podczas gdy wyniki pomiarów średniego stężenia chromu całkowitego wynosiły 0,002–0,85 mg/m³. Największe stężenia Cr(VI) występowały przy spawaniu techniką MIG (metal inert gas – spawanie drutem w osłonie gazów ochronnych – zawartość Cr w drucie 18,9%), mniejsze przy zastosowaniu technik MMA (manual metal arc – ręczne spawanie elektrodą otuloną

zawierającą 23% Cr) lub TIG (tungsten inert gas – spawanie elektrodą nietopliwą w osłonie gazów).

Według informacji z ogólnopolskiej bazy danych prowadzonej przez Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Bydgoszczy oraz informacji uzyskanych z Głównego Inspektoratu Sanitarnego (GIS) w latach 2008–2012 narażenie na chromiany(VI) i dichromiany(VI) występowało w przedsiębiorstwach o bardzo zróżnicowanym profilu działalności. W bazie zarejestrowano przedsiębiorstwa o działalności opisanej 22 różnymi numerami Polskiej Klasyfikacji Działalności (PKD) [10].

W zakładach pracy objętych nadzorem GIS w latach 2008–2012 nie stwierdzono stężenia większego od wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) równej $0,1 \text{ mg/m}^3$ ani najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) równego $0,3 \text{ mg/m}^3$ dla chromianów(VI) i dichromianów(VI) [10]. Dokładniejsze dane z tych zakładów z lat 2011–2012 wskazują, że na chromiany(VI) i dichromiany(VI) w stężeniach powyżej 0,5 wartości NDS były narażone odpowiednio 64 i 34 osoby, a ponad 700 osób każdego roku było narażonych na omawiane związki w stężeniach powyżej 0,1–0,5 wartości NDS [10].

Działanie związków chromu(VI) na ludzi

Związki chromu(VI) mogą dostawać się do organizmu drogami pokarmową, oddechową i przez skórę. Wchłanianie związków Cr(VI) z układu oddechowego zależy od ich rozpuszczalności w wodzie – od łatwo rozpuszczalnych i szybko wchłanianych do trudno rozpuszczalnych lub nierozpuszczalnych i nieulegających wchłanianiu w drogach oddechowych [11,12].

Głównymi objawami ostrego narażenia inhalacyjnego ludzi na związki chromu(VI) jest działanie drażniące układ oddechowy (duszność, kaszel, łzawienie, kichanie, wyciek z nosa). Zawroty i bóle głowy obserwowano u pojedynczych osób lub w niewielkich grupach pracowników ($N \leq 5$) narażonych na duże stężenie Cr(VI) (nie podano wielkości stężenia). Narażenie inhalacyjne krótkotrwałe osób wcześniej uczulonych na związki Cr(VI) może być przyczyną astmy i objawów zaburzenia oddychania związanych z I typem odpowiedzi alergicznej (zmniejszenie pojemności płuc, zaczerwienie twarzy, swędzenie w gardle, oddychanie przez nos, kaszel, świszczący oddech) [13].

Rozpuszczalne w wodzie związki chromu(VI) działają żrąco na oczy, błony śluzowe i skórę, powodując owrzodzenia i kontaktowe zapalenie skóry [3,14]. Opisano 2 przypadki zgonu w wyniku obłania skóry

gorącym ($> 90^\circ\text{C}$), zakwaszonym roztworem rozpuszczalnych chromianów(VI). U pacjentów oprócz poważnych uszkodzeń skóry obserwowano uszkodzenie nerek [15, cyt. za 3]. Z kolei obłanie ok. 1% skóry roztworem stężonego kwasu chromowego(VI) spowodowało u poszkodowanego oparzenia i ostrą niewydolność nerek [16].

Wyniki badań przewlekłego zawodowego narażenia na związki Cr(VI) wskazują, że narządem krytycznym ich działania jest układ oddechowy [17, cyt. za 18; 19, 20, cyt. za 18]. Obserwowane nienowotworowe skutki narażenia przewlekłego obejmują przede wszystkim zmiany w obrębie błony śluzowej jamy nosa i przegrody nosowej. U ludzi narażonych zawodowo podrażnienie błony śluzowej nosa, a nawet perforację przegrody nosowej, obserwowano już przy stężeniu Cr(VI) poniżej $0,01 \text{ mg/m}^3$. Autorzy badań podkreślają jednak, że skutki te mogą być spowodowane nieprzestrzeganiem zasad higieny, a nie stężeniem Cr(VI) w powietrzu środowiska pracy [17, cyt. za 18; 19, 20, cyt. za 18].

Wyniki badania Lindberga i Hedenstierny [21] wskazują, że w powstawaniu uszkodzeń w obrębie błony śluzowej nosa istotne znaczenie miały pikowe stężenia Cr(VI), które wynosiły $0,02\text{--}0,046 \text{ mg/m}^3$. W dużym badaniu epidemiologicznym, obejmującym 2357 osób zatrudnionych przy produkcji chromianów(VI) lub chromowaniu, u pracowników obserwowano drażniące skutki działania chromu na układ oddechowy w stężeniu CrO_3 , które wynosiło ok. $0,05 \text{ mg/m}^3$, czyli ok. $0,025 \text{ mg Cr/m}^3$ [22].

Ponadto u osób zawodowo narażonych na związki chromu(VI) obserwowano ich działanie układowe (zaburzenia funkcji nerek) oraz uczulające na skórę (alergiczne kontaktowe zapalenie skóry) i drogi oddechowe (astma oskrzelowa). Skutki przewlekłego narażenia pracowników na związki Cr(VI) przedstawiono w tabeli 3.

Działanie rakotwórcze

W 1890 r. Newman u pracowników produkujących barwniki opisał pierwszy przypadek gruczolakoraka w górnych drogach oddechowych (w nosie), związanego z narażeniem na związki chromu(VI) [2]. Badania epidemiologiczne grup zawodowych narażonych na działanie związków chromu(VI) są liczne i dotyczą narażenia podczas produkcji chromianów(VI) z rud chromianowych, barwników, żelazochromu, stali nierdzewnej oraz chromowania powierzchni metalowych i spawania stali nierdzewnej. Istnieje również wiele prac przeglądowych dotyczących tej tematyki [2,13,18,27].

Tabela 3. Skutki przewlekłego narażenia pracowników na związki Cr(VI)
Table 3. The effects of chronic exposure of workers to chromium(VI) compounds

Grupa badana Study group	Czas zatrudnienia Employment time	Stężenie Cr(VI) Cr(VI) concentration	Skutek narażenia Effect of exposure	Pismienictwo References
29 osób zatrudnionych przy wytopie stali / 29 people employed in the stainless steel production	czas zatrudnienia [w latach] / time of exposure [years]: > 8	0,0003–0,0005 mg Cr(VI)/m ³	nie stwierdzono owrzodzeń błony śluzowej nosa, perforacji przegrody nosowej ani zmian nowotworowych / there was no ulceration of the nasal mucosa, perforation of the nasal septum or neoplastic changes	23
19 osób zatrudnionych przy chromowaniu / 19 exposed people in the chrome plating industry (grupa kontrolna – 19 pracowników biurowych / the control group – 19 office employees)	czas zatrudnienia [w latach] / time of employment [years]: 0,2–23,6 (M = 2,5) ^a	< 0,002 mg Cr(VI)/m ³	układ oddechowy – niewielkie zmiany błony śluzowej przegrody u 11 osób (p < 0,05), zmiany zanikowe u 4 osób / respiratory system – smears and crusty nasal mucosa was found in 11 exposed workers (p < 0,05), atrophy in 4 workers	21
24 osoby zatrudnione przy chromowaniu / 24 exposed workers employed in the chrome plating industry (grupa kontrolna – 19 pracowników biurowych, dodatkowo 119 mechaników samochodowych przy ocenie parametrów funkcji płuc / the control group – 19 office employees, additionally 119 auto mechanics for lung function assessment)	czas zatrudnienia [w latach] / time of employment [years]: 0,2–23,6 (M = 2,5) ^a	> 0,002 mg Cr(VI)/m ³ (owrzodzenia i perforacje błony śluzowej wyłącznie w przypadkach narażenia na wysokie stężenia pikowe: 0,02–0,046 mg Cr(VI)/m ³) / > 0,002 mg Cr(VI)/m ³ (ulceration and perforation of the nasal septum only in the cases of high peak concentrations: 0,02–0,046 mg Cr(VI)/m ³)	układ oddechowy – podrażnienie błony śluzowej nosa (11 osób), zanik błony śluzowej nosa (8 osób, p < 0,05), owrzodzenie błony śluzowej nosa (8 osób, p < 0,01), perforacja przegrody nosowej (5 osób, p < 0,01), niewielkie obniżenie funkcji płuc w ciągu tyg. roboczego / respiratory system – the subjective feeling of irritation of the nasal mucosa in 11 of 24 workers, atrophy of the nasal mucosa (8 workers, p < 0,05), ulceration of the nasal mucosa (8 workers, p < 0,01), perforation of the nasal septum (5 workers, p < 0,01), a small decrease in lung function during the working week	21
37 pracowników oddziału chromoniklowania / 37 workers employed in the nickel-chrome department of an electroplating plant	brak danych / no data	0,0029 mg/m ³ (0,00009–0,0091 mg/m ³)	układ oddechowy – zmiany w błonie śluzowej nosa, w tym owrzodzenia i perforacje przegrody nosowej u 35 osób (u 12 osób w 1. roku pracy) / respiratory system – changes in the nasal mucosa, including ulceration and perforation of the nasal septum in 35 workers (within 1 year of employment, 12 workers experienced nasal ulceration or perforation)	17,19
11 osób zatrudnionych przy chromowaniu twardym / 11 workers employed in the “hard” chrome area of an industrial plating facility	czas zatrudnienia [w latach] / time of employment [years]: 3–16 (M = 7,5)	0,004 mg/m ³ (< 0,001–0,020 mg/m ³)	układ oddechowy – owrzodzenie przegrody nosowej (2 osoby), blizny świadczące o wcześniejszych owrzodzeniach (2 osoby), perforacja przegrody nosowej (4 osoby) / respiratory system – ulcerated nasal septum (2 workers), atrophic scarring indicative of the presence of past ulceration (2 workers), perforation of the nasal septum (4 workers)	20
34 osoby zatrudnione przy chromowaniu twardym / 34 workers employed in hard-chromeplaters	brak danych / no data	0,0042 mg Cr/m ³ (przy chromoniklowaniu / nickel-chrome electroplaters: 0,00058 mg Cr/m ³ , przy anodowaniu glinu / aluminum anode-oxidation plant: 0,00043 mg Cr/m ³)	układ pokarmowy – bóle i skurcze żołądka, owrzodzenia (brak danych liczbowych) / digestive system – headaches and stomach cramps, ulcers (no numerical data)	24

24 galwanizatorów / 24 chromeplaters (grupa kontrolna – 37 osób / control group – 37 workers)	czas zatrudnienia [w latach] / time of employment [years]: 0,1–26 (M = 5,3)	0,006 mg/m ³ (0,002–0,02 mg/m ³)	nerki – wzrost stężenia β_2 -mikroglobuliny w moczu (p = 0,045) (zmiany odwracalne) / kidney – increased excretion of β_2 -microglobulin in urine (p = 0,045) (reversible changes)	25
Kohorta 2 357 mężczyzn zatrudnionych w latach 1950–1974 przy produkcji chromianów i chromowaniu / A cohort of 2 357 workers employed in 1950–1974 at a chromate production plant	czas zatrudnienia, po którym wystąpiły objawy [dni] / period of employment, after which symptoms developed [days]: M = 86–89, Me = 20–22 M = 418, Me = 92 M = 313, Me = 172 M = 235, Me = 10 M = 373–719, Me = 92–221	M = 0,025–0,027 mg Cr(VI)/m ³ , Me = 0,010 mg Cr(VI)/m ³ M = 0,025 mg Cr(VI)/m ³ , Me = 0,010 mg Cr(VI)/m ³ M = 0,033 mg Cr(VI)/m ³ , Me = 0,011 mg Cr(VI)/m ³ M = 0,036 mg Cr(VI)/m ³ , Me = 0,012 mg Cr(VI)/m ³ M = 0,025–0,030 mg Cr(VI)/m ³ , Me = 0,010–0,015 mg Cr(VI)/m ³	układ oddechowy – podrażnienie i owróżdzenia przegrody nosowej u > 60% osób / respiratory system – irritated and ulcerated nasal septa occurring in over 60% of the cohort układ oddechowy – krwawienia z nosa u 12,1% osób / respiratory system – bleeding nasal septum in 12.1% of the cohort układ oddechowy – perforacja przegrody nosowej u 17,3% osób / respiratory system – perforated nasal septum in 17.3% of the cohort perforacja błony bębenkowej u 0,8% osób / perforated eardrum in 0.8% of the cohort inne (zmiany skórne, zapalenie spojówek, krwawienia z nosa) u 12–32% osób / others (skin changes, conjunctivitis, bleeding nasal septum) in 12–32% of the cohort	22
303 pracowników galwanizerni / 303 workers employed in a galvanizing plant	brak danych / no data	0,2–1,4 mg/m ³ (12/71 stanowisk pracy / workposts) 0,11–0,2 mg/m ³ (24/71 stanowisk pracy / workposts) ≤ 0,1 mg/m ³ (35/71 stanowisk pracy / workposts)	uszkodzenia błony śluzowej nosa i/lub skóry (263 osób, tj. łącznie 86,8% narażonych osób) / damaged nasal mucosa and/or skin (263 workers, i.e., total: 86.8% of exposed workers) podrażnienie nosa, katar, kichanie (60–70% narażonych osób) / nasal irritation, rhinitis, sneezing (60–70% of exposed workers) owróżdzenia błony śluzowej nosa (38,4% narażonych osób) / ulcerated nasal septa (38.4% of exposed workers) perforacja przegrody nosowej (24% narażonych osób) / perforated nasal septum (24% of exposed workers) krwawienia z nosa (30% narażonych osób) / bleeding nasal septum (30% of exposed workers) kaszel lub odkrztuszenie wydzieliny (> 50% narażonych osób) / cough or coughing up phlegm (> 50% of exposed workers) zmiany zabarwienia zębów i uszkodzenia dziąseł (30% narażonych osób) / discoloration of teeth and gum damage (30% of exposed workers)	26

*Łącznie dla obu badanych grup pracowników (43 osoby) bez względu na poziom narażenia / Total for both groups of examined workers (43 persons), regardless of exposure level.

M – średnia / mean, Me – mediana / median.

NAG – N-acetylo- β -D-glukozaminidaza / N-acetyl- β -D-glucosaminidase.

Pierwsze badania epidemiologiczne 1445 pracowników zatrudnionych w latach 1930–1947 przy otrzymywaniu chromianów(VI) z rudy przeprowadzono w 7 fabrykach w USA [28, cyt. za 14]. Wyniki badań wskazały na związek narażenia pracowników na związki Cr(VI) z występowaniem raka płuc. W grupie badanej stwierdzono 21,8% zgonów z powodu raka płuc w stosunku do zgonów oczekiwanych wynoszących 1,4% [14].

Analiza danych pochodzących z badań Mancuso [29], w których liniowa zależność dawka-skutek występowała przy małych dawkach Cr(VI), pozwoliła Agencji Ochrony Środowiska (Environmental Protection Agency – EPA) ustalić ryzyko jednostkowe na poziomie $1,2 \times 10^{-2}$ dla całonocnego narażenia na chrom(VI) o stężeniu $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [30].

Najbardziej obszerne badania dotyczące narażenia na Cr(VI) przy produkcji chromianów(VI) pochodzą z USA, Wielkiej Brytanii, Włoch i Japonii [27]. Ich wyniki jednoznacznie wskazują na wzrost liczby zgonów z powodu raka płuc wśród pracowników narażonych na związki Cr(VI). Wartości standaryzowanych współczynników umieralności (standardized mortality ratio – SMR) wynosiły od 200 do ponad 2000. W wielu przypadkach pracownicy objęci badaniem pracowali w narażeniu na Cr(VI) w pierwszej połowie XX w.

Wyniki oceny ryzyka rakotwórczego działania związków Cr(VI) otrzymane na podstawie 6 badań epidemiologicznych [29,31–35], w których były dostępne dane ilościowe dotyczące narażenia na Cr(VI), przedstawiono w opracowaniu Crumpa i wsp. [36]. Ryzyko wynosiło 6–9 zgonów z powodu raka płuc wśród 1000 pracowników w wieku 20–65 lat, narażonych zawodowo na Cr(VI) w stężeniu $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Z kolei badania przeprowadzone przez Mancuso [29] wykazały, że przy narażeniu zawodowym na związki Cr(VI) w stężeniu $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) przewidywana liczba nowotworów płuc wynosi 246–342 przypadków. Mancuso [29], który wykorzystał do obliczeń wyniki badań kohortowych Hayes i wsp. [31], otrzymał w stosunku do populacji generalnej nadwyżkę 2 zgonów z powodu raka płuc przy narażeniu na Cr(VI) w stężeniu $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) oraz nadwyżkę 88 zgonów z powodu raka płuc przy narażeniu na Cr(VI) w stężeniu $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Zgodnie z oceną ryzyka przeprowadzoną na podstawie wyników 10 opublikowanych badań epidemiologicznych [37] nadwyżka ok. 5–28 przypadków raka płuc wystąpi w kohorcie 1000 pracowników w wieku 20–85 lat narażonych zawodowo na Cr(VI) w stężeniu $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) do czasu ich przejścia na emeryturę w wieku

65 lat. Dla narażenia na Cr(VI) w stężeniu $0,025 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) obliczono nadwyżkę 2–14 przypadków raka płuc, dla narażenia na $0,01 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) – nadwyżkę 1–6 przypadków, dla $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) – nadwyżkę 0,5–3 przypadków, a dla $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) – 0,1–0,6 przypadków.

W dokumentacji Komitetu Naukowego ds. Dopuszczalnych Norm Zawodowego Narażenia na Oddziaływanie Czynn timerów Chemicznych w Pracy (Scientific Committee for Occupational Exposure Limits to Chemical Agents – SCOEL) [3] dla różnych wartości dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy (jako średnia ważona dla 8 godz. pracy: 0,025; 0,01; 0,005 oraz $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$) ustalonych dla chromu(VI) w różnych państwach przedstawiono prognozowane nadwyżki zgonów z powodu raka płuc w kohorcie 1000 pracowników. Wzrost liczby przypadków raka płuc obserwowanych do 85. roku życia u 1000 pracowników narażonych na Cr(VI) w stężeniu $0,05 \text{ mg}/\text{m}^3$ (łącznie stężenie Cr(VI) pochodzącego z różnych związków chemicznych) przez cały okres aktywności zawodowej oszacowano na 5–28 przypadków. To ryzyko bezwzględne jest równoważne ze wskaźnikiem SMR w zakresie od 106 do 137. Odpowiednio dla narażenia na Cr(VI) w stężeniu $0,025 \text{ mg}/\text{m}^3$ wzrost liczby przypadków raka płuc obliczono na ok. 2–14, dla Cr(VI) w stężeniu $0,01 \text{ mg}/\text{m}^3$ – na ok. 1–6, dla Cr(VI) w stężeniu $0,005 \text{ mg}/\text{m}^3$ – na 0,5–3, a dla Cr(VI) w stężeniu $0,001 \text{ mg}/\text{m}^3$ – na 0,1–0,6.

Badania epidemiologiczne przeprowadzone wśród pracowników zawodowo narażonych na związki Cr(VI) jednoznacznie wskazują na zwiększone ryzyko raka płuc. Wyniki tych badań były podstawą klasyfikacji związków chromu(VI) przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC) do grupy 1. związków rakotwórczych w 1990 r. [2].

Do czynników, które mogą wpływać na toksyczność związków Cr(VI), zaliczono biodostępność, właściwości utleniające i rozpuszczalność [14].

Możliwe mechanizmy działania genotoksycznego i rakotwórczego związków Cr(VI) przedstawili w swoich publikacjach Holmes i wsp. [38] oraz Nickens i wsp. [39], jednak nie wyjaśnili ich w pełni. Wyniki badań przeprowadzonych przez ww. autorów sugerują, że rakotwórczy wpływ Cr(VI) może wynikać z działania bioreaktywnych produktów redukcji Cr(VI), do których zaliczono Cr(VI), produkty pośrednie (Cr(V) i Cr(IV)) oraz reaktywne formy tlenu (reactive oxygen species – ROS).

Wyniki badań długotrwałego inhalacyjnego narażenia szczurów i myszy na związki Cr(VI) dostarczyły danych niezbędnych do oceny działania rakotwórczego i do ekstrapolacji danych ilościowych z wyników badań na zwierzętach na narażenie zawodowe ludzi [40–42]. Również badania na zwierzętach narażanych innymi drogami niż inhalacyjna dostarczyły pozytywnych wyników dotyczących rakotwórczego działania niektórych związków Cr(VI) [43]. Badania na poziomie molekularnym (cytotoksyczność, genotoksyczność) potwierdziły klasyfikację związków Cr(VI) jako rakotwórczych. Także przy podaniu zwierzętom związków Cr(VI) dożołądkowo (doustnie) obserwowano rakotwórcze działanie tych związków oraz ich szkodliwy wpływ na rozrodczość i rozwój potomstwa.

Choroby zawodowe

W latach 2003–2012 chorobami zawodowymi spowodowanymi narażeniem na związki chromu najczęściej

zgłaszanymi do Centralnego Rejestru Chorób Zawodowych, prowadzonego przez Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi, były choroby skóry (łącznie zgłoszono 204 przypadki) i nowotwory (42 przypadki) [44]. Znacznie rzadziej raportowano przypadki astmy, alergicznego nieżytu nosa, perforacji przegrody nosowej (poniżej 10 przypadków w okresie 10 omawianych lat). Interpretację danych utrudnia to, że nie rozdzielono narażenia na chrom na różnych stopniach utlenienia. Ponieważ działanie rakotwórcze wykazują wyłącznie związki chromu(VI), należy przyjąć, że przypadki nowotworów zawodowych były spowodowane narażeniem na Cr(VI) [44].

Normatywy higieniczne dla związków chromu(VI)

Normatywy higieniczne związków chromu(VI) ustalone w różnych państwach zestawiono w tabeli 4. W większości państw dopuszczalne stężenie związków

Tabela 4. Normatywy higieniczne dla związków chromu(VI) w środowisku pracy (w przeliczeniu na Cr(VI), z wyjątkiem chlorku chromyłu) w poszczególnych państwach [3,45–48,51]

Table 4. Hygiene standards for chromium(VI) compounds in the work environment (as Cr(VI), except for chromyl chloride) in different countries [3,45–48,51]

Państwo [Numer CAS] Country [CAS No.]	Związki chromu(VI) Chromium(VI) compounds [mg/m ³ (ppm)]		Uwagi Comments
	NDS MAC(TWA)	NDSCh MAC(STEL)	
Australia / Australia	0,05	–	
Austria / Austria	0,05 ^{ab}	0,2 ^{ab}	
Belgia / Belgium			
rozpuszczalne w wodzie / water-soluble	0,05	–	
tlenek chromu(VI) / chromium(VI) trioxide [1333-82-0]	0,01	–	
nierozpuszczalne w wodzie / water-insoluble	0,01	–	
chlorek chromyłu / chromyl dichloride [14977-61-8]	0,16 (0,025)	–	
Dania / Denmark	–	–	Ca
Francja / France	0,001 ^c	0,005 ^c	
Hiszpania / Spain			
chromian(VI) wapnia / calcium chromate(VI) [13765-19-0]	0,001	–	
chromian(VI) strontu / strontium chromate(VI) [7789-06-2]	0,0005	–	
chromian(VI) ołowiu(II) / lead(II) chromate(VI) [7758-97-6]	0,012	–	
chromian(VI) potasu / potassium chromate(VI) [7789-00-6]	0,05	–	Sen
chromian(VI) sodu / sodium chromate(VI) [7775-11-3]	0,05	–	Sen
nieorganiczne, rozpuszczalne, oprócz wymienionych wyżej, jako Cr(VI) / inorganic water-soluble, except for those listed above, as Cr(VI)	0,05	–	Sen, BEI
nieorganiczne, nierozpuszczalne, oprócz wymienionych powyżej, jako Cr(VI) / inorganic, water-insoluble, except for those listed above, as Cr(VI)	0,01	–	Sen
chlorek chromyłu / chromyl dichloride [14977-61-8]	0,16 (0,025)	–	Sen

Tabela 4. Normatywy higieniczne dla związków chromu(VI) w środowisku pracy (w przeliczeniu na Cr(VI), z wyjątkiem chorku chromyłu) w poszczególnych państwach [3,45–48,51] – cd.

Table 4. Hygiene standards for chromium(VI) compounds in the work environment (as Cr(VI), except for chromyl chloride) in different countries [3,45–48,51] – cont.

Państwo [Numer CAS] Country [CAS No.]	Związki chromu(VI) Chromium(VI) compounds [mg/m ³ (ppm)]		Uwagi Comments
	NDS MAC(TWA)	NDSch MAC(STEL)	
Holandia / The Netherlands			
rozpuszczalne w wodzie / water-soluble	0,025	0,05	H
Hong Kong, Singapur, Korea Płd. / Hong Kong, Singapore, South Korea			
rozpuszczalne w wodzie / water-soluble	0,05	–	
nierozpuszczalne w wodzie / water-insoluble	0,01	–	
chlerek chromyłu / chromyl dichloride	0,16 (0,025)	–	
Irlandia / Ireland			
związki chromu(VI) / chromium(VI) compounds	0,05	–	Ca
Japonia / Japan			
	0,05	–	
Kanada ^d / Canada ^d			
rozpuszczalne w wodzie / water-soluble	0,05/0,02	–	
nierozpuszczalne w wodzie / water-insoluble	0,01	–	
chlerek chromyłu / chromyl dichloride [14977-61-8]	0,16 (0,025)	–	
Łotwa / Latvia			
tlenek chromu(VI) / chromium trioxide [1333-82-0]	0,01	–	
Niemcy / Germany			
związki chromu(VI) ^a / chromium(VI) compounds	–	–	H, Sh, Carc. 1, Germ cell muta. 2
Nowa Zelandia / New Zealand			
związki chromu(VI) rozpuszczalne w wodzie / chromium(VI) compounds water-soluble	0,05	–	Sen
związki chromu(VI) nierozpuszczalne w wodzie / chromium(VI) compounds water-insoluble	0,05	–	Sen, A1
chlerek chromyłu / chromyl dichloride [14977-61-8]	0,16 (0,025)	–	
chromian cynku / zinc chromate(VI) [13530-65-9]	0,01	–	A1
Polska / Poland			
chromiany(VI) i dichromiany(VI) / chromates(VI) and dichromates(VI)	0,1	0,3	
chlerek chromyłu / chromyl dichloride [14977-61-8]	0,15	–	
Szwajcaria / Switzerland			
związki Cr(VI) z wyj. chromianu cynku / chromium(VI) compound except for zinc chromate(VI)	0,05 ^a	–	H, S, C1
chromian(VI) cynku / zinc chromate(VI) [13530-65-9]	0,01 ^a	–	S, C1
Szwecja / Sweden			
związki chromu(VI) / chromium(VI) compounds	0,005 ^e	0,015 ^{e,f}	Ca, Sen
UE: propozycja wartości BOELV / EU: BOELV propose	0,025	–	w SCOEL nie ustalono wartości OEL / / in SCOEL the OEL value not set
USA			
ACGIH			
rozpuszczalne w wodzie / water-soluble	0,05 ^g	–	A1, BEI
nierozpuszczalne w wodzie / water-insoluble	0,01 ^g	–	A1
chlerek chromyłu / chromyl dichloride [14977-61-8]	0,16 ^g (0,025)	–	

Tabela 4. Normatywy higieniczne dla związków chromu(VI) w środowisku pracy (w przeliczeniu na Cr(VI), z wyjątkiem chlorku chromyłu) w poszczególnych państwach [3,45–48,51] – cd.

Table 4. Hygiene standards for chromium(VI) compounds in the work environment (as Cr(VI), except for chromyl chloride) in different countries [3,45–48,51] – cont.

Państwo [Numer CAS] Country [CAS No.]	Związki chromu(VI) Chromium(VI) compounds [mg/m ³ (ppm)]		Uwagi Comments
	NDS MAC(TWA)	NDSCh MAC(STEL)	
USA cd. / cont.			
ACGIH cd. / cont.			
chromian(VI) strontu / strontium chromate(VI) [7789-06-2]	0,0005	–	A2
chromian(VI) wapnia / calcium chromate(VI) [13765-19-0]	0,001	–	A2
chromiany(VI) cynku / zinc chromates(VI) [11103-86-9; 13530-65-9; 37300-23-5]	0,01	–	A1
chromian(VI) ołowiu / lead chromate(VI) [7758-97-6]	0,012	–	A2
OSHA – PEL	0,005	–	
NIOSH – REL	0,001	–	Ca
NIOSH – REL – dla wszystkich związków Cr(VI) / for all chromium(VI) compounds	0,0002	–	Ca
Węgry / Hungary	–	0,05	
Wielka Brytania / Great Britain			
związki chromu(VI), jako Cr / chromium(VI) compounds, as Cr	0,05	–	Ca, Sen

CAS – numer wg rejestru Chemical Abstracts Service / Chemical Abstracts Service Registry Number.

^a Frakcja wdychalna aerozolu / Inhalable fraction of aerosol, ^b wartość TRK (uwzględniająca możliwości techniczne dotrzymania wartości dopuszczalnej) / TRK value (taking into account technical possibilities to keep limit value), ^c od 1 lipca 2014 r. / since 1st July 2014, ^d wartości różne w zależności od prowincji / values vary depending on the province, ^e aerozol pył całkowity / aerosol total dust, ^f 15 min, ^g w trakcie aktualizacji / under updating, ^h substancja wchłania się przez skórę (z wyj. soli Ba, Pb, Sr i Zn) / the substance absorbed through the skin (except for salts of Ba, Pb, Sr and Zn).

S, Sen, Sh – działanie uczulające (z wyjątkiem soli Ba i Pb) / sensitization (except for salts of Ba and Pb), B, BEI – dopuszczalne stężenie w materiale biologicznym / permissible concentration in biological material, Ca – substancja rakotwórcza w środowisku pracy / carcinogen in the work environment, C1 – rakotwórczość kat. 1 / carcinogen cat. 1, Carc. 1 – substancje, które powodują raka u człowieka i substancje, co do których przyjmuje się, że znacząco wpływają na ryzyko wystąpienia raka (badania epidemiologiczne dostarczają wystarczających dowodów na pozytywny związek między narażeniem ludzi a wystąpieniem raka, ograniczone dane epidemiologiczne natomiast mogą być poparte dowodami potwierdzającymi, że substancja wywołuje raka na drodze mechanizmów charakterystycznych dla człowieka) / substances that cause cancer in humans and can be assumed to contribute to cancer risk (epidemiological studies provide adequate evidence of a positive correlation between the human exposure and cancer occurrence; limited epidemiological data can be substantiated by evidence that the substance induces cancer through mechanisms observed in humans), Germ cell muta. 2 – substancje działające mutagennie na komórki rozrodcze, dla których wykazano wzrost częstości mutacji u potomstwa narażonych ssaków / germ cells mutagens which have been shown to increase the mutant frequency in the progeny of exposed mammals.

ACGIH – Amerykańska Konferencja Państwowych Higienistów Przemysłowych / American Conference of Governmental Industrial Hygienists, OSHA – Ministerstwo Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia USA / US Occupational Safety and Health Administration, NIOSH – Narodowy Instytut Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia w USA / US National Institute for Occupational Safety and Health.

A1 (ACGIH) – czynnik o potwierdzonym działaniu rakotwórczym na człowieka (czynnik wykazuje działanie rakotwórcze na ludzi, stwierdzone w oparciu o wagę dowodów pochodzących z badań epidemiologicznych) / confirmed human carcinogen (the agent is carcinogenic to humans based on the weight of evidence from epidemiologic studies), A2 (ACGIH) – czynnik podejrzewany o działanie rakotwórcze na człowieka (ilość danych dotyczących ludzi jest wystarczająca, jednak są one sprzeczne lub niewystarczające, żeby zaklasyfikować czynnik do kategorii o potwierdzonym działaniu rakotwórczym bądź czynnik jest rakotwórczy dla zwierząt eksperymentalnych w dawce(-kach), przy drodze(-gach) narażenia, jeżeli chodzi o umiejscowienie(-nia) i typ(-y) histologiczny(-e) wywołanych nowotworów lub na drodze mechanizmu(-ów) uważanego za związany z narażeniem pracownika – klasyfikacja A2 jest stosowana zwłaszcza wtedy, kiedy istnieje ograniczone dowody działania rakotwórczego u ludzi oraz wystarczające dowody działania rakotwórczego u zwierząt eksperymentalnych, które można wiązać z działaniem na ludzi) / suspected human carcinogen (human data are accepted as adequate in quality but are conflicting or insufficient to classify the agent as a confirmed human carcinogen; or, the agent is carcinogenic in experimental animals at dose(s), by route(s) of exposure, at site(s) of histologic type(s), or by mechanism(s) considered relevant to worker exposure – the A2 is used primarily when there is limited evidence of carcinogenicity in humans and sufficient evidence of carcinogenicity in experimental animals with relevance to humans).

BOELV – wartości wiążące dopuszczalnego narażenia zawodowego są ustalane na podstawie najnowszych danych naukowych, uwarunkowań socjoekonomicznych oraz możliwości technicznych osiągnięcia takiej wartości w przemyśle; wartości BOELV są wprowadzane decyzją Rady i Parlamentu Europejskiego; dla substancji, dla których są ustalone wartości BOELV, państwa członkowskie muszą wyznaczyć odpowiednie wartości krajowe, które mogą być na tym samym poziomie, ale nie mogą przekraczać wartości ustalonych w UE / binding occupational exposure limit values are based on the latest scientific data, socio-economic conditions and the technical possibilities of achieving such values in the industry; BOELV values are introduced by the Council and the European Parliament; for any chemical for which a binding occupational exposure limit value is established, Member States shall establish a corresponding national binding occupational exposure limit value based on, but not exceeding, the Community limit value.

Repr. 1A – działanie szkodliwe na rozrodczość kat. 1A / reproductive toxicity in cats. 1A, Repr. 1B – działanie szkodliwe na rozrodczość kat. 1B / reproductive toxicity in cats. 1B.

REL – dopuszczalna wartość narażenia zawodowego / permissible exposure level, REL – zalecana wartość narażenia zawodowego / recommended exposure level, NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie, wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, określonego w Kodeksie pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń / maximum admissible concentration: the time-weighted average concentration for a conventional 8-hour workday and a workweek defined in the Labour Code, to which workers may be exposed during their whole working life, without any adverse effects on their health (also when retired) or that of the next generations, NDSCh – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe, wartość średnia stężenia, która nie powinna spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 min i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina / maximum admissible short-term concentration: the short-term exposure limit is an average concentration, to which workers may be exposed without any adverse health effects if it does not last longer than 15 min and does not occur more often than twice during a workday, at intervals not shorter than 1 h.

chromu(VI) w środowisku pracy mieści się w zakresie 0,01–0,05 mg/m³ w przeliczeniu na Cr(VI). W niektórych państwach dodatkowo wprowadzono zróżnicowanie uwzględniające rozpuszczalność związków chromu(VI) [45–47]. W Polsce dla chromianów(VI) i dichromianów(VI) najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) wynosi 0,1 mg/m³ (w przeliczeniu na Cr(VI)) i jest to największa wartość w zestawieniu wartości normatywów higienicznych dla związków chromu(VI) [48].

Tylko w niewielu państwach ustalono wartość chwilową stężenia (short-term exposure limit – STEL) związków chromu(VI). W Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) chromianów(VI) i dichromianów(VI) wynosi 0,3 mg/m³ (w przeliczeniu na Cr(VI)), w innych państwach – 0,005–0,2 mg/m³. W żadnym państwie nie ustalono wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia pułpowego (NDSP) [45–48].

Część państw, w tym Polska, wprowadziła osobny normatyw dla chlorku chromyłu. W Polsce wartość NDS chlorku chromyłu wynosi 0,15 mg/m³, a w innych państwach jest to 0,16 mg/m³ [45–48]. Wartości te odnoszą się do całego związku chemicznego, a w przypadku przeliczenia ich na Cr(VI) otrzymuje się wartość 0,05 mg/m³. W dokumentacji opracowanej przez SCOEL chlorek chromyłu włączono do pozostałych związków Cr(VI) [3].

Amerykańska Konferencja Higienistów Przemysłowych (American Conference of Governmental Industrial Hygienists – ACGIH) jako wartość dopuszczalnego stężenia (threshold limit value – time-weighted average – TLV-TWA) rozpuszczalnych w wodzie związków Cr(VI) ustaliła 0,05 mg/m³ (np. dichromian(VI) potasu), a nierozpuszczalnych (np. chromian(VI) baru) – 0,01 mg/m³ [45,46]. Obie ww. wartości odnoszą się do stężenia masowego Cr(VI) w powietrzu i do 8-godzinnego narażenia.

Obydwa rodzaje związków Cr(VI) – rozpuszczalne i nierozpuszczalne – eksperci ACGIH zaliczyli do grupy A1, czyli substancji o potwierdzonym działaniu rakotwórczym na ludzi. W uzasadnieniu podano, że przestrzeganie wartości TLV-TWA 0,05 mg/m³ w przypadku rozpuszczalnych w wodzie związków Cr(VI) ograniczy ich drażniące i rakotwórcze działanie na układ oddechowy i skórę oraz uszkodzenie przez nie nerek. Z kolei przestrzeganie TLV-TWA wynoszącej 0,01 mg/m³ w przypadku nierozpuszczalnych związków Cr(VI) ograniczy ich działanie drażniące i rakotwórcze na układ oddechowy oraz drażnią-

ce na skórę. Nie ma danych uzasadniających ustalenie dla obu rodzajów związku Cr(VI) wartości chwilowej (short term exposure limit – STEL) oraz wprowadzenie oznakowania „Skin” (mówiącego o wchłanianiu przez skórę) czy „Sen” (dotyczącego działania uczulającego).

Wyżej wymienione wartości dopuszczalnych stężeń związków chromu(VI) obowiązują od 1994 r. Ekspertki ACGIH, na podstawie wyników dodatkowych badań, ustalili wartości dopuszczalnych stężeń dla 4 chromianów(VI) (wapnia, strontu, ołowiu i cynku) oraz chlorku chromyłu. W przypadku chromianów(VI) ustalone wartości podane w tabeli 6. odnoszą się także do stężenia Cr(VI) [45,46].

Dopuszczalna wartość narażenia zawodowego (permissible exposure limit – PEL), która wynosi 0,005 mg/m³ – obowiązująca w USA i ustalona przez Ministerstwo Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia (Occupational Safety and Health Administration – OSHA) w 2006 r. – odnosi się do wszystkich związków Cr(VI) z wyłączeniem narażenia na Cr(VI) przy stosowaniu cementu portlandzkiego i farb zawierających chromiany(VI) przy malowaniu dużych części pokładów samolotowych [45].

W 2013 r. w Narodowym Instytucie Bezpieczeństwa i Zdrowia (National Institute of Occupational Safety and Health – NIOSH) na podstawie wyników badań epidemiologicznych przeprowadzonych w fabrykach w Baltimore i Painesville jako zalecaną wartość narażenia zawodowego (recommended exposure limit – REL) dla wszystkich związków Cr(VI) – ustalono 0,0002 mg/m³ [14]. Badaniami uwzględnionymi przez NIOSH objęto duże grupy pracowników, w których przypadku dostępne były dane dotyczące wielkości stężeń Cr(VI) na stanowiskach pracy i czasie narażenia. Wyniki tych badań epidemiologicznych dobrze dokumentują ryzyko raka płuc u pracowników narażonych zawodowo na związki Cr(VI) [49,50].

W NIOSH wybrano wyniki badań kohorty w fabryce w Baltimore ze względu na największą liczbę zgonów z powodu raka płuc, dostępność informacji o paleniu tytoniu i retrospektywnych danych o narażeniu. Na podstawie oceny ryzyka w NIOSH oszacowano wzrost liczby zgonów z powodu raka płuc przy narażeniu na Cr(VI) w stężeniu 0,001 mg Cr(VI)/m³ (poprzednia wartość REL ustalona w 1975 r.) przez całą aktywność zawodową na 6 przypadków na 1000 pracowników, a dla stężenia Cr(VI) wynoszącego 0,0002 mg Cr(VI)/m³ (wartość REL zaproponowana w 2013 r.) – na 1 przypadek na 1000 [14]. Możliwość przyjęcia mniejszej wartości REL dla związków Cr(VI) w 1975 r.

ograniczał brak odpowiedniej metody analitycznej oznaczania stężeń Cr(VI) w powietrzu środowiska pracy.

W oparciu o ocenę ryzyka w NIOSH zaproponowano, że granicą narażenia na związki Cr(VI) w powietrzu środowiska pracy powinno być stężenie 0,0002 mg Cr(VI)/m³ jako stężenie średnie ważone dla 8-godzinnego narażenia dziennego i 40-godzinnego tygodniowego. Wartość ta powinna znacznie zmniejszyć ryzyko wystąpienia u pracowników raka płuc związanego z zawodowym narażeniem na związki Cr(VI) przez 45 lat aktywności zawodowej. Ponadto zmniejszenie stężenia Cr(VI) w środowisku pracy wpłynie także na ograniczenie innych nienowotworowych skutków narażenia na chrom(VI), takich jak działanie drażniące, owrzodzenie lub perforacja przegrody nosowej i innych. Ze względu na ryzyko wystąpienia raka płuc nawet przy przestrzeganiu wartości REL dla związków Cr(VI) NIOSH zaleciło przedsiębiorstwom podejmowanie działań mających na celu dalsze zmniejszenie stężenia i narażenia pracowników na związki Cr(VI) w środowisku pracy [14].

W Europie do 2014 r. najmniejsza wartość TWA obowiązywała w Szwecji (0,005 mg/m³), a od połowy 2014 r. obowiązuje we Francji i wynosi 0,001 mg/m³ [47].

Eksperti niemieccy, ze względu na rakotwórcze działanie związków Cr(VI), nie ustalili wartości dopuszczalnego stężenia w środowisku pracy (maximale arbeitsplatz-konzentration – MAK), ani w materiale biologicznym (biological tolerance value – BAT). Zaproponowali jednak stężenie chromu(VI) (7440-47-3) i jego związków w moczu wynoszące 0,6 µg/l jako wartość referencyjną (odniesienia, biologischer arbeitsstoff-referenzwert – BAR), ustaloną dla populacji pracowników nienarażonych na daną substancję. W przypadku występowania narażenia pracowników na chromiany alkaliczne (dobrze rozpuszczalne w wodzie) ustalono wartości równoważników narażenia dla substancji rakotwórczych (exposure equivalents for carcinogenic substances – EKA) [51].

Zgodnie z rekomendacją SCOEL ze względu na rakotwórcze działanie związków chromu(VI) nie ustalono wartości dopuszczalnego stężenia (occupational exposure limits – OEL), natomiast oceniono ryzyko wystąpienia raka płuc u pracowników zawodowo narażonych na związki Cr(VI) na podstawie zbiorczych danych [3]. W Komitecie Doradczym ds. Bezpieczeństwa i Zdrowia w Miejscu Pracy (Advisory Committee on Safety and Health at Work – ACSH) Unii Europejskiej (UE) wstępnie dla chromu(VI) przyjęto 0,025 mg/m³ jako propozycję wartości wiążącej (bin-

ding occupational exposure limit values – BOELV) [52]. W uzasadnieniu podano, że jest to wartość wyjściowa do zmniejszania wartości dopuszczalnej dla Cr(VI) do poziomu 0,01–0,001 mg/m³.

Przyjęta w UE ww. propozycja wartości wiążącej dla chromu(VI) nadal nie eliminuje dużego ryzyka wystąpienia u pracowników choroby nowotworowej. Z dokumentacji SCOEL/SUM/86/2004 [3] wynika, że narażenie na Cr(VI) w stężeniu 0,025 mg/m³ powoduje podwyższone ryzyko wystąpienia raka płuc u 2–14 pracowników na 1000 osób zawodowo narażonych na związki chromu(VI). Żeby zmniejszyć ryzyko do 4 dodatkowych przypadków raka płuc na 1000 pracowników, narażenie na Cr(VI) powinno być ograniczone do stężenia wynoszącego 0,001–0,01 mg/m³.

WNIOSKI

Związki chromu(VI) znalazły zastosowanie głównie w powlekanii metali (chromowanie), produkcji barwników, inhibitorów korozji, materiałów ogniotrwałych, w garbarniach i syntezach chemicznych oraz w produkcji środków konserwujących drewno.

W środowisku komunalnym człowiek może być narażony na związki Cr(VI) występujące w zanieczyszczonej nimi wodzie do picia, powietrzu lub w glebie. W środowisku pracy występuje narażenie drogą inhalacyjną, pokarmową i przez skórę. Powtarzający się kontakt skóry człowieka z pyłami Cr(VI) może być przyczyną wypryskowego zapalenia skóry z obrzękiem. Z kolei w wyniku kontaktu skóry z roztworami wodnymi chromianów(VI) mogą powstawać dziury chromowe lub owrzodzenia chromowe, głównie w miejscach, w których uszkodzony został naskórek. Zmiany te występują przede wszystkim na palcach, kostkach dłoni i przedramionach.

Aerozole związków chromu(VI) mogą także działać drażniąco na spojówkę oczu, powodować owrzodzenie nosa i perforację przegrody nosowej oraz zapalenie dziąseł i przyzębia. Przy narażeniu drogą inhalacyjną związki Cr(VI) mogą być przyczyną uczulenia dróg oddechowych (astma). Wyniki niektórych badań wykazały, że długotrwałe narażenie na małe dawki/stężenia związków Cr(VI) może być przyczyną odwracalnego uszkodzenia kanalików nerkowych oraz zaburzeń czynności wątroby. Niektóre z tych związków – np. dichromian(VI) potasu czy tritlenek chromu(VI) – działają żrąco lub drażniąco na błony śluzowe układu pokarmowego. Połknięcie dużej dawki chromianów(VI) może być przyczyną zapaści sercowo-naczyniowej

i zgonu. Związki Cr(VI) przyjęte drogą doustną (pokarmową) działają na układ krwiotwórczy, powodując zmiany w morfologii krwi.

W Polsce w latach 2005–2011 dichromian(VI) potasu był stosowany powszechnie. W ostatnich latach związek ten do rejestru zgłaszało rocznie ok. 400 zakładów pracy, a liczba osób narażonych przekraczała 4 tys. Ponad 1 tys. narażonych zgłoszono również w przypadku tlenku chromu(VI), chromianu(VI) potasu i innych związków chromu(VI) nieujętych osobno w wykazie substancji stwarzających zagrożenie [6–8]. W latach 2011–2012 ponad 75% zgłoszonych do rejestru stanowisk pracy, na których występują związki chromu(VI), stanowiły stanowiska laboratoryjne. Ponad 10% stanowisk pracy było związanych z galwanizacją lub trawieniem powierzchni, a ok. 4% – ze spawaniem [6].

Długotrwałe zawodowe narażenie pracowników na związki Cr(VI) zwiększa ryzyko wystąpienia raka płuc, jamy nosowej i zatok. Okres latencji wystąpienia raka płuc u pracowników narażonych zawodowo na związki Cr(VI) wynosi ok. 20 lat. Międzynarodowa Organizacja Badań nad Rakiem (IARC) zaliczyła związki Cr(VI) do grupy 1. czynników rakotwórczych dla ludzi, ponieważ istnieje wystarczający dowód rakotwórczości tych związków u ludzi. Również UE, EPA i Światowa Organizacja Zdrowia (World Health Organization – WHO) zaliczyły związki chromu(VI) do rakotwórczych dla ludzi.

Dla związków chromu(VI) ryzyko wystąpienia dodatkowych przypadków raka płuc u 1000 pracowników (mężczyzn) narażonych na Cr(VI) przez cały okres aktywności zawodowej oszacowano na następującym poziomie [3]:

- narażenie na Cr(VI) w stężeniu $0,05 \text{ mg/m}^3$ – wzrost liczby przypadków raka płuc u 5–28 pracowników,
- narażenie na Cr(VI) w stężeniu $0,025 \text{ mg/m}^3$ – wzrost liczby przypadków raka płuc u 2–14 pracowników,
- narażenie na Cr(VI) w stężeniu $0,01 \text{ mg/m}^3$ – wzrost liczby przypadków raka płuc u 1–6 pracowników,
- narażenie na Cr(VI) w stężeniu $0,005 \text{ mg/m}^3$ – wzrost liczby przypadków raka płuc u 0,5–3 pracowników,
- narażenie na Cr(VI) w stężeniu $0,001 \text{ mg/m}^3$ – wzrost liczby przypadków raka płuc u 0,1–0,6 pracowników.

Zgodnie z zasadami ustalania wartości dopuszczalnych stężeń dla substancji rakotwórczych – przyjętymi w Polsce przez Międzyresortową Komisję do

Spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy [53] – Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych dla wszystkich związków chromu(VI), łącznie z chlorkiem chromyłu, zaproponował NDS na poziomie $0,01 \text{ mg/m}^3$ (w przeliczeniu na Cr(VI)). Przy tej wartości liczba dodatkowych przypadków raka płuca wyniesie 1–6 na 1000 osób zatrudnionych w tych warunkach przez cały okres aktywności zawodowej. Propozycja Zespołu będzie dyskutowana na posiedzeniu Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w 2015 r.

PIŚMIENNICTWO

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, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. DzU UE z 2008 r., L 353/1
2. International Agency for Research on Cancer: Chromium, nickel and welding. Vol. 49. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. IARC, Lyon 1990, ss. 49–256 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol49/index.php>
3. Scientific Committee on Occupational Exposure Limits: Risk assessment for hexavalent chromium. Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. SCOEL/SUM/86, grudzień 2004 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ser.nl/documents/71366.pdf>
4. European Chemicals Agency: Lista kandydacka substancji stanowiących bardzo duże zagrożenie, oczekujących na pozwolenie [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://echa.europa.eu/pl/candidate-list-table>
5. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EWG i 2000/21/WE. DzU UE z 2007 r., L 136/1
6. Dane Centralnego Rejestru Danych o narażeniu na substancje, mieszaniny, czynniki i procesy technologiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym. Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź, 2014 [mate-

- riały niepublikowane, przygotowane dla Zespołu Ekspertów ds. Czynn timer Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN]
7. Pałaszewska-Tkacz A., Czerczak S., Konieczko K.: Czynn timer rakotwórcze i mutagenne w środowisku pracy w Polsce w latach 2011–2012. *Med. Pr.* 2015;66(1):29–38, <http://dx.doi.org/10.13075/mp.5893/00181>
 8. Konieczko K., Pałaszewska-Tkacz A., Czerczak S.: Czynn timer chemiczne o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy w Polsce w latach 2008–2010. *Med. Pr.* 2013;64(2):181–192, <http://dx.doi.org/10.13075/mp.5893/2013/0014>
 9. Stanisławska M., Janasik B., Trzcinka-Ochocka M.: Ocena narażenia zawodowego spawaczy na podstawie oznaczania dymów i ich składników powstających podczas spawania stali chromowo-niklowej. *Med. Pr.* 2011;62(4):359–368
 10. Dane Głównego Inspektoratu Sanitarnego dla Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN. GIS-HŚ-HP-430-2/KK/13/5. Warszawa 2014 [materiały niepublikowane, przygotowane dla Zespołu Ekspertów ds. Czynn timer Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN]
 11. Adachi S., Yoshimura H., Miyayama R., Katayama H., Takemoto K., Kawai H.: [Effects of chromium compounds on the respiratory system: Part 1. An experimental study of inhalation of chromic acid mist in electroplating]. *Sangyo Igaku* 1981;23:294–299. Japoński
 12. Miyai T., Fujii N., Suzuki Y.: [Absorption and accumulation of chromium in animals after chromium compound inhalation. 2. Comparison of various chromium compounds]. *Shikoku Igaku Zasshi* 1980;36:210–233. Japoński
 13. Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for chromium. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta (GA) 2012 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>
 14. National Institute for Occupational Safety and Health: Criteria for a recommended standard occupational exposure to hexavalent chromium. Department of Health and Human Services, NIOSH, Atlanta (GA) 2013 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: http://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-128/pdfs/2013_128.pdf
 15. Fritz K.W., Bohm P., Buntru G., Lowen C.H.: [Acute occupational poisoning with dichromates and its treatment]. *Klin. Wochenschr.* 1960;17:856–861, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01482144>. Niemiecki
 16. Stoner R.S., Tong T.G., Dart R., Sullivan J.B., Saito G., Armstrong E.: Acute chromium intoxication with renal failure after 1% body area burns from chromic acid [streszczenie]. *Vet. Hum. Toxicol.* 1994;30(4):361–362.
 17. Cohen S.R., Kramkowski R.S.: Health hazard evaluation determination. Doniesienie nr 72-118-104. Department of Health, Education and Welfare (US), National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati (OH) 1973
 18. Environmental Protection Agency: Toxicological review of hexavalent chromium. In support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS). CAS No. 18540-29-9. U.S. Environmental Protection Agency, Washington (DC) 1998 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0144tr.pdf>
 19. Cohen S.R., Davis D.M., Kramkowski R.S.: Clinical manifestations of chromic acid toxicity: Nasal lesions in electroplate workers. *Curtis* 1974;13:558 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.cutis.com/Archive/Archive-Page.aspx>
 20. Lucas J.B., Kramkowski R.S.: Health hazard evaluation. Doniesienie nr 74-87-221. Department of Health, Education and Welfare (US), National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati (OH) 1975
 21. Lindberg E., Hedenstierna G.: Chrome plating: Symptoms, findings in the upper airways and effects on lung function. *Arch. Environ. Health* 1983;38(6):367–374, <http://dx.doi.org/10.1080/00039896.1983.10545822>
 22. Gibb H.J., Lees P.S.J., Pinsky P.F., Rooney B.C.: Clinical findings of irritation among chromium chemical production workers. *Am. J. Ind. Med.* 2000;38:127–130, [http://dx.doi.org/10.1002/1097-0274\(200008\)38:2<127::AID-AJIM2>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/1097-0274(200008)38:2<127::AID-AJIM2>3.0.CO;2-Q)
 23. Huvinen M., Uitti J., Oksa P., Palmroos P., Laippala P.: Respiratory health effects of long-term exposure to different chromium species in stainless steel production. *Occup. Med.* 2002;52(4):203–212, <http://dx.doi.org/10.1093/occmed/kqs204>
 24. Liu C.S., Kuo H.W., Lai J.S., Lin T.I.: Urinary *N*-acetyl-beta-glucosaminidase as an indicator of renal dysfunction in electroplating workers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 1998 [cytowany 9 lipca 2014];71(5):348–352. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9749974>
 25. Lindberg E., Vesterberg O.: Monitoring exposure to chromic acid in chromeplating by measuring chromium in urine. *Scand. J. Work. Environ. Health* 1983 [cytowany 9 lipca 2014];9(4):333–340. Adres: <http://www.jstor.org/stable/40964444>
 26. Gomes E.: Incidence of chromium-induced lesions among electroplating workers in Brazil. *IMS Ind. Med. Surg.* 1972 [cytowany 9 lipca 2014];41(12):21–25. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/4508869>

27. Cross H.J., Faux S.P., Sathra S., Sorahan T., Levy L.S., Aw T.C i wsp.: Criteria document for hexavalent chromium. International Chromium Development Association, Paris 1997
28. Machle W., Gregorius F.: Cancer of the respiratory system in the United States chromate-producing industry. *Public Health Rep.* 1948;63:114–127
29. Mancuso T.F.: Consideration of chromium as an industrial carcinogen. W: Hutchinson T.C. [red.]. *Proceedings of the international conference on heavy metals in the environment.* 27–31 października 1975; Toronto, Canada. Institute for Environmental Studies, Toronto 1975, ss. 343–356
30. Environmental Protection Agency: Chromium. Integrated Risk Information System (IRIS). Environmental Protection Agency, Washington (DC) 2008 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.epa.gov/iris/subst/index.html>
31. Hayes R.B., Lilienfeld A.M., Snell L.M.: Mortality in chromium production workers: A prospective study. *Int. J. Epidemiol.* 1979;8:365–374, <http://dx.doi.org/10.1093/ije/8.4.365>
32. Langård S., Andersen A., Gylseth B.: Incidence of cancer among ferrochromium and ferrosilicon workers. *Br. J. Ind. Med.* 1980;37:114–120 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1008677/>
33. Axelsson G., Rylander R., Schmidt A.: Mortality and incidence of tumours among ferrochromium workers. *Br. J. Ind. Med.* 1980;37:121–127 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1008677/>
34. Pokrovskaya L.V., Shabynina N.K.: Carcinogenous hazards in the production of chromium ferroalloys. *Gig. Tr. Prof. Zabol.* 1973;17(10):23–26
35. Sjögren B., Gustavsson A., Hedstrom L.: Mortality in two cohorts of welders exposed to high- and low-levels of hexavalent chromium. *Scand. J. Work Environ. Health* 1987;13:247–251 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3616554>
36. Crump C., Crump K., Hack E., Luippold R., Mundt K., Liebig E. i wsp.: Dose-response and risk-assessment of airborne hexavalent chromium and lung cancer mortality. *Risk Anal.* 2003;23(6):1147–1163 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14641890>
37. Steenland K., Loomis D., Shy C., Simonsen N.: Review of occupational lung carcinogens. *Am. J. Ind. Med.* 1996;29(5):474–490, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0274\(199605\)29:5<474::AID-AJIM6>3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0274(199605)29:5<474::AID-AJIM6>3.0.CO;2-M)
38. Holmes A.L., Wise S.S., Sandwick S.J., Wise J.P. Sr.: The clastogenic effects of chronic exposure to particulate and soluble Cr(VI) in human lung cells. *Mutat. Res.* 2006;610(1–2):8–13 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16870495>
39. Nickens K.P., Patierno S.R., Ceryak S.: Chromium genotoxicity: A double-edged sword. *Chem. Biol. Interact.* 2010;188(2):276–288, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cbi.2010.04.018>
40. Adachi S., Yoshimura H., Katayama H., Takemoto K.: [Effects of chromium compounds on the respiratory system: Part 4. Long term inhalation of chromic acid mist in electroplating to ICR female mice]. *Jpn. J. Ind. Health* 1986;28(4):283–287 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: https://www.jstage.jst.go.jp/article/joh1959/28/4/28_4_283/_pdf. Japoński
41. Adachi S.: [Effect of chromium compounds on the respiratory system: Part 5. Long term inhalation of chromic acid mist in electroplating by C57BL female mice and recapitulation on our experimental studies]. *Jpn. J. Ind. Health* 1987;29(1):17–33, <http://dx.doi.org/10.1539/joh1959.29.17>. Japoński
42. Glaser U., Hochrainer D., Klöppel H., Oldiges H.: Carcinogenicity of sodium dichromate and chromium(VI/III) oxide aerosols inhaled by male Wistar rats. *Toxicology* 1986;42:219–232, [http://dx.doi.org/10.1016/0300-483X\(86\)90011-9](http://dx.doi.org/10.1016/0300-483X(86)90011-9)
43. Levy L.S., Martin P.A., Bidstrup P.L.: Investigation of the potential carcinogenicity of a range of chromium containing materials on rat lung. *Br. J. Ind. Med.* 1986;43(4):243–256 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1007643/>
44. Dane Centralnego Rejestru Chorób Zawodowych. Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera, Łódź 2012 [materiały niepublikowane, przygotowane dla Zespołu Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN]
45. The American Conference of Governmental Industrial Hygienists: TLVs and BEIs threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Conference, Cincinnati (OH) 2014
46. The American Conference of Governmental Industrial Hygienists: Chromium and inorganic compounds. Documentation of the TLVs and BEIs with other worldwide occupational exposure values. Conference, Cincinnati (OH) 2004
47. IFA: GESTIS International limit values [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://limitvalue.ifa.dguv.de>
48. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. *DzU* z 2014 r., poz. 817

49. Gibb H.J., Lees P.S.J., Pinsky P.F., Rooney B.C.: Lung cancer among workers in chromium chemical production. *Am. J. Ind. Med.* 2000;38:115–126 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10893504>
50. Luippold R.S., Mundt K.A., Austin R.P., Liebig E., Panko J., Crump C. i wsp.: Lung cancer mortality among chromate production workers. *Occup. Environ. Med.* 2003;60(6): 451–457, <http://dx.doi.org/10.1136/oem.60.6.451>
51. Deutsche Forschungsgemeinschaft: List of MAK and BAT values 2013: Maximum concentrations and biological tolerance values at the workplace. Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area. Report No. 49. Wiley Online Library, Bonn 2013, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527675128>
52. Advisory Committee on Safety and Health at Work: Health and safety at work – Advisory Committee on Health and Safety at Work. Opinion Doc. 2011/12 adopted on 05/12/2012 [cytowany 9 lipca 2014]. Adres: <http://ec.europa.eu/social/main.jsp?catId=148&langId=en&intPageId=683>
53. Skowroń J., Czerczak S.: Zasady ustalania dopuszczalnych poziomów narażenia dla czynników rakotwórczych w środowisku pracy przyjęte w Polsce i w krajach Unii Europejskiej. *Med. Pr.* 2013;64(4):541–563, <http://dx.doi.org/10.13075/mp.5893.2013.0046>