

dr inż. MAGDALENA GALWAS-ZAKRZEWSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy



Biocydy w środowisku pracy

Substancje i preparaty biobójcze są wykorzystywane w celu ochrony szkodliwymi czynnikami biologicznymi. W ustawodawstwie polskim i europejskim dotyczącym produktów biobójczych wprowadzono konieczność rejestracji na podstawie przeprowadzonej oceny ryzyka. Produkty biobójcze zostały sklasyfikowane w 23 grupach podzielonych na cztery główne kategorie. W artykule omówiono ryzyko wystąpienia narażenia zawodowego na substancje biobójcze w różnych gałęziach przemysłu. Ryzyko związane z narażeniem pojawia się zarówno w czasie produkcji, dystrybucji jak i stosowania produktów. Pracownicy narażeni są przede wszystkim przez drogi oddechowe i skórę.

Biocides in occupational environment

Biocides are substances or products used to protect against unwanted plants, animals or micro-organisms. The Polish and European legislations require registration of biocidal products on the basis of risk assessment. The biocidal products are divided into 23 different types, in four major groups. In this article the potential occupational exposure to biocides is presented. Occupational exposure to biocides includes exposure in connection with the manufacture, distribution and application of products. Exposure in work with biocides may occur mainly through inhalation and skin.

Słowo *biocydy* pochodzi od greckiego *bios* – życie oraz łacińskiego *caedere* – zabijać. Biocydy są związkami syntetycznymi lub pochodzenia naturalnego używanymi w wielu gałęziach przemysłu stosowanymi do zwalczania organizmów szkodliwych przez działanie chemiczne lub biologiczne. W dyrektywie 98/8/WE z dnia 16 lutego 1998 roku w sprawie wprowadzania do obrotu produktów biobójczych wyróżnia się **produkty biobójcze** oraz **biobójcze substancje czynne** [1]. Zgodnie z zasadą wzajemnego uznawania przepisów przez państwa członkowskie Unii Europejskiej odpowiedniej definicje znalazły się w ustawie z dnia 13 września 2002 r. o produktach biobójczych [2].

Produktem biobójczym w rozumieniu przepisów ustawy jest „substancja czynna lub preparat zawierający co najmniej jedną substancję czynną, w postaciach, w jakich są dostarczone użytkownikowi, przeznaczony do niszczenia, odstraszania, unieszkodliwiania, zapobiegania działaniu lub kontrolowania w jakikolwiek inny sposób organizmów szkodliwych przez działanie chemiczne lub biologiczne”.

Definicja substancji czynnej odnosi się do „substancji lub mikroorganizmów, w tym także wirusów i grzybów, zwalczających lub wywierających działanie ogólne lub specyficzne na organizmy szkodliwe”.

Stan prawny

Biobójcze substancje czynne podlegają regulacjom na poziomie wspólnotowym, natomiast produkty biobójcze są objęte regulacjami na poziomie krajowym, z zastosowaniem zasady wzajemnego uznawania przepisów przez państwa członkowskie.

Wspomniana ustawa z dnia 13 września 2002 r. o produktach biobójczych określa warunki wprowadzania do obrotu i stosowania na terytorium Rzeczypospolitej

Polskiej produktów biobójczych. Przepisów ustawy nie stosuje się do produktów leczniczych, substancji dodatkowych dozwolonych, dodawanych do środków spożywczych, materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, środków żywienia zwierząt, kosmetyków, środków ochrony roślin i wyrobów medycznych.

Zgodnie z rozporządzeniem ministra zdrowia z dnia 17 stycznia 2003 r. w sprawie kategorii i grup produktów biobójczych według ich przeznaczenia [3], wprowadzono podział produktów biobójczych na 23 grupy uszeregowane w czterech kategoriach (tabela).

KLASYFIKACJA PRODUKTÓW BIOBÓJCZYCH

Classification of biocidal products

Kategoria		Grupa produktów biobójczych	
I	Produkty dezynfekujące i produkty biobójcze o ogólnym zastosowaniu	1	produkty biobójcze do utrzymywania higieny człowieka
		2	produkty dezynfekujące do użytku prywatnego i publicznego oraz inne produkty biobójcze
		3	produkty biobójcze stosowane w higienie weterynaryjnej
		4	produkty stosowane do dezynfekcji powierzchni mających kontakt z żywnością i środkami żywienia zwierząt
		5	produkty stosowane do dezynfekcji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi i zwierzęta
II	Produkty konserwujące	6	produkty stosowane do konserwacji wyrobów umieszczonych w opakowaniach zamkniętych
		7	produkty stosowane do konserwacji powłok
		8	produkty stosowane do konserwacji drewna
		9	produkty stosowane do konserwacji włókien, skóry, gumy i materiałów spolimeryzowanych
		10	produkty stosowane do konserwacji konstrukcji murowanych
		11	produkty do konserwacji płynów chłodzących i stosowane w procesach technologicznych
		12	produkty zapobiegające powstawaniu śluzu
		13	produkty do konserwacji płynów w obróbce metalu
III	Produkty biobójcze do zwalczania szkodników	14	produkty do zwalczania gryzoni
		15	produkty do zwalczania ptaków
		16	produkty do zwalczania mięczaków
		17	produkty do zwalczania ryb
		18	produkty do zwalczania owadów, roztoczy i innych stawonogów
		19	repelenty i atraktanty
IV	Inne produkty biobójcze	20	produkty konserwujące żywność i środki żywienia zwierząt
		21	produkty do ochrony obiektów i urządzeń przed niepożądanymi organizmami w środowisku wodnym
		22	płyny do balsamowania i preparowania
		23	produkty do zwalczania innych kręgowców

Wprowadzanie na rynek produktów biocydowych odbywa się etapowo. Na wstępie musi zostać zatwierdzona biobójcza substancja czynna. Procedura zatwierdzania odbywa się na podstawie dokumentacji przygotowanej przez producentów po wykonaniu oceny ryzyka w odniesieniu do każdego typu produktu.

Kryteria postępowania przy ocenie produktu biobójczego oraz procedury oceny dokumentacji produktu zostały określone w rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 6 stycznia 2004 r. [4]. Procedury niezbędne do oceny ryzyka zostały opisane w Załączniku 1. do tego rozporządzenia. Załącznik 2. dotyczy kryteriów postępowania przy ocenie produktu biobójczego. Ocenę ryzyka dla ludzi i zwierząt oraz dla środowiska przeprowadza się w każdym przypadku w odniesieniu do substancji czynnej będącej składnikiem produktu biobójczego. Ocena narażenia człowieka na biocydy dotyczy trzech grup: użytkowników profesjonalnych, użytkowników nieprofesjonalnych oraz osób narażonych pośrednio, np. przez środowisko. Celem tej oceny jest dokonanie ilościowego lub jakościowego oszacowania dawki lub stężenia każdej substancji czynnej lub substancji potencjalnie niebezpiecznej, na którą populacja jest lub może być narażona w wyniku stosowania produktu biobójczego. Ocena ryzyka powinna uwzględniać zaproponowany zakres stosowania produktu, a także najgorszy przypadek wynikający z dającego się w racjonalny sposób przewidzieć zastosowania samego produktu biobójczego i jego utylizacji, lub też z właściwości materiału poddanego działaniu tego produktu.

O dopuszczenie do obrotu produktów biobójczych mogą wystąpić producenci, których produkty zawierają zatwierdzone uprzednio biobójcze substancje czynne. Zgodnie z przepisami ustawy, w obrocie na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej mogą znajdować się tylko te produkty biobójcze, na które uzyskano pozwolenie na wprowadzenie, lub pozwolenie na tymczasowe wprowadzenie produktu biobójczego oraz produkty biobójcze, wpisane do rejestru produktów biobójczych stwarzających niewielkie zagrożenie, które znalazły się w tzw. wykazach pozytywnych, i które zostały zaklasyfikowane, opakowane oraz oznakowane zgodnie z wymaganiami ustawowymi. Wniosek o wydanie pozwolenia albo o dokonanie wpisu do rejestru należy złożyć do Prezesa Urzędu Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych. Wzory wniosków oraz informacje dotyczące Urzędu udostępniono na stronie internetowej <http://www.bip.urpl.gov.pl/>

Wysokość opłat z tytułu czynności związanych z dopuszczeniem produktu biobójczego do obrotu szczegółowo określono w rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 19 lutego 2004 r. [5]. Do dnia 12 lipca 2004 wykaz produktów biobójczych, które uzyskały pozwolenie na obrót na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, opublikowany w Biuletynie Produktów Biobójczych na stronach internetowych Urzędu Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, zawierał 1183 pozycje.

Biocydy w środowisku pracy

Współczesne biobójcze substancje czynne są substancjami chemicznymi o szerokim spektrum działania i mogą mieć szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka. Niewiele jednak wiadomo o skutkach jakie może powodować ich kumulacja w organizmie ludzkim, ani o efektach łącznego narażenia.

Ważnym elementem oceny ryzyka zawodowego narażenia na czynniki biobójcze jest zidentyfikowanie procesów, w czasie których może dojść do narażenia pracowników. Ryzyko wystąpienia narażenia zawodowego może pojawić się w czasie procesów związanych z wytwarzaniem substancji i produktów biobójczych, stosowaniem i przetwarzaniem preparatów w przemysłowych procesach technologicznych, a także w czasie procesów gospodarowania odpadami.

Preparaty biobójcze są stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Poniżej przedstawiono przykłady występowania narażenia zawodowego na czynniki biobójcze. Informacje zaprezentowano zgodnie z klasyfikacją produktów biobójczych. W większości przypadków narażenie zawodowe występuje przez układ oddechowy i skórę [6–9].

Produkty biobójcze należące do kategorii I grupy 2. są stosowane do dezynfekcji powietrza, różnego rodzaju powierzchni, które nie mają kontaktu z żywnością lub pokarmem dla zwierząt. Są przeznaczone do stosowania między innymi w miejscach publicznych i w przemyśle. Stosuje się je do czyszczenia oraz dezynfekcji ścian i podłóg. Wśród substancji biobójczych stosowanych w produktach z grupy 2. są między innymi o-fenylfenol i glutaraldehyd. Pracownicy służby zdrowia, a zwłaszcza personel pomocniczy, są narażeni na produkty biobójcze z grupy 2. wykorzystywane w celach sanitarnych (dezynfekcja instrumentów medycznych, użycie środków dezynfekujących w pralni, odkażanie odpadów poszpitalnych). Perso-

nel medyczny jest również narażony przez kontakt skóry z substancjami biobójczymi zawartymi w środkach higienicznych (grupa 1.).

Produkty biobójcze stosowane w higienie weterynaryjnej należą do kategorii I grupy 3. Są wykorzystywane w celu utrzymania higieny w hodowli, przetrzymywaniu i transporcie zwierząt. Narażenie zawodowe dotyczy zarówno lekarzy weterynarii, jak i personelu pomocniczego.

W grupie 6. z kategorii II są wymienione produkty biobójcze stosowane do konserwacji wyrobów umieszczonych w opakowaniach zamkniętych. Wśród substancji czynnych, wchodzących w skład produktów tej grupy, znajdują się: kwas askorbinowy, askorbiniany sodu, potasu, wapnia czy magnezu, kwas benzoesowy, benzoesan sodu, kwas metanowy, glutaraldehyd, 2-bromo-2-nitropropanodiol, wodorochlorek dodecylguanidyny. Wiele stosowanych preparatów konserwujących jest także produkowanych na bazie chloroizotiazolinonu. Narażenie na te produkty biobójcze dotyczy grup zawodowych pracujących z roztworami myjącymi, detergentami, farbami i powłokami, roztworami wykorzystywanymi w procesach produkcji papieru, skóry czy tekstyliów, olejami maszynowymi i paliwami.

Produkty biobójcze z kategorii II grupy 7. są stosowane do konserwacji powłok lub powierzchni zewnętrznych i chronią je przed szkodliwym działaniem drobnoustrojów. Są także używane w celu zachowania pierwotnych właściwości powierzchni takich materiałów lub przedmiotów, jak: powierzchnie malowane, powierzchnie z tworzyw sztucznych, masy uszczelniające, kleje do tapet, spoiwa, dokumenty, dzieła sztuki. Do powłok są dodawane takie biobójcze substancje czynne, jak: 5-chloro-2-metylo-4-izotiazolin-3-on i 2-metylo-4-izotiazolin-3-on.

Produkty biobójcze stosowane do konserwacji drewna należą do kategorii II i zostały sklasyfikowane jako grupa 8. Wykorzystywane są już na etapie produkcji i przetwarzania drewna w tartakach, a także do zabezpieczania wyrobów drewnianych przed organizmami, które niszczą lub szpecą drewno. Przykładowo, biocydy stosowane do impregnacji natryskowej drewna, to między innymi kwas borowy, sole chromu, arsenu, fluoru i cynku lub tiazole. Do procesów przemysłowych, w czasie których może dojść do narażenia zawodowego można zaliczyć wiele procesów mających na celu zabezpieczenie i kondycjonowanie drewna, jak również procesy, w których jest wykorzystywane zabezpieczone drewno.

Produkty stosowane do konserwacji włókien oraz materiałów włóknistych tworzą grupę 9. w kategorii II. Zatrudnieni w przemyśle tekstylnym, gumowym, skórzanym oraz papierniczym są narażeni na produkty biobójcze w czasie ich stosowania (jako dodatków do materiałów włóknistych lub spolimeryzowanych, takich jak: skóra, guma, papier lub wyroby tekstylne i gumowe w celu ochrony przed szkodliwym działaniem drobnoustrojów) i obróbki. Typowymi biobójczymi substancjami czynnymi stosowanymi w przemyśle włókienniczym są naftienian cynku, 2-fenylfenol, bis(chlorofenylhydroksy)metan. W przemyśle skórzanym są również stosowane fenole (trichlorofenol, o-fenylfenol, p-chloro-m-krezol) jak też substancje heterocykliczne i bronopol (2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol).

Produkty stosowane do konserwacji konstrukcji murowanych zostały sklasyfikowane jako grupa 10. Produkty te mają za zadanie chronić je przed szkodliwym działaniem drobnoustrojów i glonów. Ryzyko narażenia zawodowego dotyczy pracowników zatrudnionych przy produkcji cementu, zaprawy murarskiej, betonu, materiałów glinianych, a także pracowników zabezpieczających powierzchnie konstrukcji budowlanych (dachy, fasady) przez nanoszenie produktów zawierających biobójcze substancje czynne. Przykładami biobójczych substancji czynnych dodawanych, do produktów z grupy 10, są sole amonowe, kwas bromooctowy, 2-fenylfenol.

Produkty biobójcze stosowane w układach chłodzących i procesach technologicznych zaliczone zostały do grupy 11. Zapobieganie rozkładowi bakteryjnemu chłodziw polega między innymi na dodawaniu w odpowiednim stężeniu biocydów. Produkty biobójcze stosowane w chłodziwach zawierają często sole chloru i bromu, związki bromoorganiczne, aldehydowe i imidiazolowe.

Produkty zapobiegające powstawaniu śluzu stanowią grupę 12. Produkty te są stosowane do zapobiegania i hamowania pojawiania się śluzu na materiałach i konstrukcjach w procesach przemysłowych. Są wykorzystywane między innymi jako dodatki do pulpy drzewnej, papierniczej lub porowatych warstw ekstrakcyjnych piasku w przemyśle petrochemicznym. Przykładowe biobójcze substancje czynne stosowane w przemyśle papierniczym to: 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, 5,5-dichloro-2,2-dihydroksyfenylometan, bis(trichlorometylo)sulfon, glutaraldehyd, bromek sodu.

Produkty biobójcze wykorzystywane do konserwacji płynów w obróbce metali stanowią grupę 13. Płyny stosowane przy obróbce metali mogą być olejami i roztworami wodnymi. Rodzaj i wielkość suplementacji substancji biobójczych są zróżnicowane w zależności od rodzaju płynów. Najczęściej stosowane są biocydy na bazie aldehydu i fenoli. Inne rodzaje produktów biobójczych grupy 13. zawierają związki chloropodstawione oraz heterocykliczne substancje zawierające siarkę i/lub azot.

Ryzyko zawodowe związane z narażeniem na produkty biobójcze do zwalczania szkodników (kategoria III) dotyczy pracowników mających bezpośredni kontakt w czasie wytwarzania i stosowania produktów do zwalczania, odstraszania lub przywabiania wszelkiego typu szkodników, między innymi gryzoni (grupa 14.), mięczaków (grupa 16.), owadów (grupa 18.). Produkty do odstraszania (repelenty) i przywabiania (atraktanty), należące do grupy 19., są stosowane między innymi do utrzymywania higieny zwierząt. Substancje biobójcze z grupy 18. są wykorzystywane na dużą skalę w pomieszczeniach hodowli zwierząt i mogą powodować zwiększenie ryzyka narażenia zawodowego pracowników zatrudnionych w tej gałęzi produkcji. Narażenie zawodowe na biocydy z kategorii III może wystąpić także na etapie oczyszczania z wymienionych produktów.

Produkty do ochrony obiektów i urządzeń przed szkodliwymi czynnikami biologicznymi w środowisku wodnym (grupa 21.) są stosowane do zahamowania wzrostu i osadzania się makro- i mikroorganizmów na jednostkach pływających, sprzęcie stosowanym do upraw hydroponicznych i na innych urządzeniach używanych w środowisku wodnym. Narażenie zawodowe dotyczy przede wszystkim pracowników mających bezpośredni kontakt przy produkcji i stosowaniu powłok ochronnych z dodatkiem biocydów.

Podsumowanie

W celu oceny ryzyka zawodowego na czynniki biobójcze jest konieczna znajomość procesów technologicznych, w czasie których produkuje się, wykorzystuje lub przetwarza substancje biobójcze. Ocena narażenia jest dokonywana na podstawie danych dotyczących metod stosowania, z uwzględnieniem stosowanych ilości, częstości występowania oraz czasu trwania narażenia, prawdopodobnych dróg narażenia, zmierzonego narażenia, a także

stosowanych środków ochrony indywidualnej i zbiorowej. Niezbędne są również takie informacje dotyczące produktu, jak właściwości fizykochemiczne oraz rodzaj i kategoria produktu biobójczego.

Największe ryzyko narażenia zawodowego na produkty biobójcze występuje w czasie obsługi procesów ich przygotowywania. Narażenie przez układ oddechowy występuje przede wszystkim w czasie mieszania i ładowania produktów biobójczych w formie granulatu czy proszku, rzadziej w przypadku produktów w postaci ciekłej (z wyjątkiem cieczy o dużej lotności). Obsługa procesów z zastosowaniem sprzętu ręcznego stwarza większe zagrożenie niż przy wykorzystaniu zautomatyzowanych systemów. W miejscu pracy z produktami biobójczymi ryzyko narażenia przy kontakcie ze skórą jest większe niż narażenia inhalacyjnego.

Wpływ substancji biobójczych na populację i środowisko nie jest jeszcze dokładnie poznany. Obecnie obowiązujące restrykcyjne zasady, np. wymóg rejestracji substancji i preparatów biobójczych, zmniejszają zawartość w nich substancji czynnych. Może to wpłynąć na poprawę bezpieczeństwa w środowisku pracy. Niezbędne jest też korzystanie ze środków ochrony indywidualnej i zbiorowej.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Dyrektywa 98/8/WE z dnia 16 lutego 1998 r. w sprawie wprowadzania do obrotu produktów biobójczych
- [2] Ustawa z dnia 13 września 2002 r. o produktach biobójczych. DzU nr 175, poz. 1433
- [3] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 stycznia 2003 r. w sprawie kategorii i grup produktów biobójczych według ich przeznaczenia. DzU nr 16, poz. 150
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 6 stycznia 2004 r. w sprawie jednolitych procedur oceny dokumentacji produktu biobójczego oraz kryteriów postępowania przy ocenie produktu biobójczego. DzU nr 9, poz. 74
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 lutego 2004 r. w sprawie wysokości opłat pobieranych za czynności związane z dopuszczeniem produktu biobójczego do obrotu. DzU nr 37, poz. 340
- [6] van der Poel Pkker J. *Emission scenarios for all 23 product types of the Biocidal Products Directive (EU Directive 98/8/EC)* RIVM report 601450009. 2001
- [7] Baumann W. et al. *Gathering and Review of Environmental Emission Scenarios for Biocides*. University Dortmund, Institute for Environmental Research, 2000
- [8] van Hemmen J.J. et al. *Assessment Of Human Exposures To Biocides*. Biocides Steering Group Report, 1998
- [9] de Cock J.S., de Vreede S., de Pater A.J. *Occupational exposure characterization for approval of biocides*. TNO Report, 1997