

mgr inż. KATARZYNA KONIECZKO
prof. dr hab. SŁAWOMIR CZERCZAK
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8

Chlorek tionylu

Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego¹

NDS: 1,8 mg/m³

NDSCh: 3,6 mg/m³

NDSP: -

DSB: -

C - substancja żrąca

Data zatwierdzenia przez Zespół Ekspertów: 25.06.2009

Data zatwierdzenia przez Komisję ds. NDS i NDN: 6.11.2009

Słowa kluczowe: chlorek tionylu, tlenochlorek siarki, narażenie zawodowe, NDS.

Keywords: thionyl chloride, sulfur oxychloride, occupational exposure, OEL.

Chlorek tionylu jest niepalną, lotną, dymiącą w wilgotnym powietrzu cieczą o ostrym, duszącym zapachu. Reaguje gwałtownie z wodą lub z parą wodną, wydzielając ditlenek siarki i chlorowodór. Chlorek tionylu znalazł wszechstronne zastosowanie w syntezie chemicznej jako czynnik chlorujący i dehydratujący (synteza leków, barwników, pestycydów, środków powierzchniowo czynnych, katalizatorów i gazów bojowych). Jest stosowany także w ogniowcach i w bateriach litowo-tionylowych oraz jako rozpuszczalnik w powlekanii galwanicznym.

Chlorek tionylu jest zaklasyfikowany jako substancja żrąca i szkodliwa na drogi oddechowe i po połknięciu. Ostre narażenie inhalacyjne na dymy chlorku tionylu powoduje uszkodzenia płuc, które w zależności od wielkości narażenia mogą wahać się od względnie słabych i odwracalnych zmian śródmiąższowych do ciężkich postaci zarostowego zapalenia oskrzelików prowadzących do ostrej lub przewlekłej niewydolności oddechowej i do zgonu. Zmiany w płucach są opóźnione - występują nawet po kilkunastodniowym okresie latencji. Mogą także wystąpić oparzenia chemiczne skóry, błon śluzowych i rogówki oka. W piśmiennictwie i w bazach danych nie znaleziono informacji o skutkach przewlekłego narażenia ludzi na chlorek tionylu.

Dane dotyczące działania chlorku tionylu na zwierzęta są bardzo ograniczone - dostępne są wyłącznie wyznaczone wartości medialnych dawek i stężeń śmiertelnych. Nie przeprowadzono badań działania rakotwórczego chlorku tionylu ani jego szkodliwego działania na rozrodczość.

Skutkiem krytycznym działania chlorku tionylu jest silne działanie drażniące związku na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Należy podkreślić, że w kontakcie z wilgocią chlorek

¹ Wartości normatywne chlorku tionylu są zgodne z rozporządzeniem ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 lipca 2010 r. DzU nr 141, poz. 950.

tionylu gwałtownie hydrolizuje, tworząc silnie drażniące gazy – chlorowodór i ditlenek siarki. Istniejące dane nie pozwalają na wyznaczenie wartości NOAEL lub LOAEL chlorku tionylu, dlatego zaproponowano ustalenie wartości normatywu związku, tak aby zapewnić spójność z obowiązującymi w Polsce normatywami higienicznymi produktów jego hydrolizy.

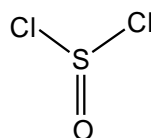
Proponuje się przyjęcie dla chlorku tionylu wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynoszącej 1,8 mg/m³. Narażenie na związek o tym stężeniu zapewni, nawet w przypadku całkowitej hydrolizy chlorku tionylu i przy założeniu addytywnego działania produktów jego hydrolizy, uznanie warunków pracy za dopuszczalne. Ze względu na silne działanie drażniące chlorku tionylu proponuje się przyjęcie wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) równej 3,6 mg/m³. Ze względu na działanie żrące chlorku tionylu na skórę i oczy proponuje się oznaczenie go literą „C”. Brak jest podstaw merytorycznych do ustalenia wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) chlorku tionylu.

CHARAKTERYSTYKA SUBSTANCJI, ZASTOSOWANIE, NARAŻENIE ZAWODOWE

Ogólna charakterystyka substancji

Ogólna charakterystyka chlorku tionylu (ChemIDplus Lite 2009; ESIS 2009):

- wzór sumaryczny
- wzór strukturalny



- nazwa chemiczna chlorek tionylu
- nazwa CAS thionyl chloride
- numer CAS 7719-09-7
- numer indeksowy 016-015-00-0
- numer WE 231-748-8
- synonimy: chlorek sulfinyłu, dichlorek tionylu, tlenochlorek siarki.

Chlorek tionylu, zgodnie z załącznikiem VI (tabela 3.2.) do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji oraz mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/648/EWG i 1999/45/WE, a także zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE L 353 z dnia 31 grudnia 2008 r., 1), jest obecnie zaklasyfikowany jako:

- substancja szkodliwa (Xn) z przypisanym zwrotem określającym rodzaj zagrożenia R20/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu
- substancja żrąca (C) z przypisanym zwrotem określającym rodzaj zagrożenia R35 – powoduje poważne oparzenia.

Chlorkowi tionylu przypisano ponadto dwa dodatkowe zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia:

- R14 – reaguje gwałtownie z wodą
- R29 – w kontakcie z wodą uwalnia toksyczne gazy.

Zharmonizowaną klasyfikację oraz oznakowanie substancji stwarzających zagrożenie zgodnie z tabelą 3.1. załącznika VI do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z

dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz.Urz. WE L 353 z dnia 31 grudnia 2008 r., 1–1355 ze zm.) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1.

Zharmonizowana klasyfikacja oraz oznakowanie chlorku tionylu zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008 (Dz.Urz. WE L 353)

Numer indeksowy	Międzynarodowa terminologia chemiczna	Numer WE	Numer CAS	Klasyfikacja		Oznakowanie		Specyficzne stężenia graniczne i współczynniki „M”	Dodatkowe kody
				Klasa zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	Piktogram, kody haseł ostrzegawczych	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia		
016-015-00-0	thionyl dichloride; thionyl chloride	231-748-8	7719-09-7	Acute Tox. 4 (*) Acute Tox. 4 (*) Skin Corr. 1A	H332 H302 H314	GHS05 GHS07 Dgr	H332 H302 H314	STOT SE 3; H335: C ≥ 1%	EUH014 EUH029

Objaśnienia:

- Acute Tox. 4 – toksyczność ostra, kategoria zagrożenia 4.
- H332 – działa szkodliwie w następstwie wdychania.
- Acute Tox. 4 – toksyczność ostra, kategoria zagrożenia 4.
- H302 – działa szkodliwie po połknięciu
- Skin Corr. 1A – działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 1.A
- H314 – powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu
- STOT SE 3 – działanie toksycznie na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria zagrożenia 3., działanie drażniące na drogi oddechowe
- H335 – może powodować podrażnienie dróg oddechowych
- EUH014 – reaguje gwałtownie z wodą
- EUH029 – w kontakcie z wodą uwalnia toksyczne gazy.

GHS05: symbol



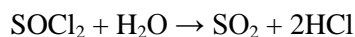
GHS07: symbol



Rys. 1. Kod hasła ostrzegawczego: „Niebezpieczeństwo”. Piktogramy określone w rozporządzeniu WE nr 1272/2008 (CLP) mają czarny symbol na białym tle z czerwonym obramowaniem, na tyle szerokim, aby było wyraźnie widoczne

Właściwości fizykochemiczne

Chlorek tionylu jest substancją nieorganiczną. W temperaturze pokojowej jest niepalną cieczą o ostrym, duszącym zapachu. Może być bezbarwny, jasnożółty lub czerwony. Z wodą lub z parą wodną (np. z wilgotnym powietrzem) reaguje gwałtownie z wydzielaniem ditlenku siarki i chłorowodoru. W wilgotnym środowisku ciecz sprawia wrażenie dymiącej. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem:



Chlorek tionylu ulega rozkładowi termicznemu w temperaturze około 140 °C. Substancja rozpuszcza się w: tetrachloroku węgla, benzenie i chloroformie.

Właściwości fizyczne chlorku tionylu (ACGIH 2001; The Merck... 2006; HSDB 2009):

– masa cząsteczkowa	118,98
– temperatura topnienia	(-104,5) °C
– temperatura wrzenia	76 °C
– prężność par	121 hPa (w temp. 20 °C) 133 hPa (100 mmHg, w temp. 21 °C) 417 hPa (w temp. 50 °C)
– stężenie pary nasyconej (w temp. 21 °C)	około 130 000 ppm (około 640 g/m ³)
– gęstość względna par (powietrze = 1)	4,1
– gęstość	1,64 g/cm ³ (w temp. 20 °C)
– współczynniki przeliczeniowe	1 ppm ≈ 4,87 mg/m ³ (w temp. 25 °C); 1 mg/m ³ ≈ 0,206 ppm (w temp. 25 °C).

Otrzymywanie, zastosowanie i narażenie zawodowe (IUCLID 2000; ACGIH 2001; Bielański 2002; ESIS 2009; HSDB 2009)

Chlorek tionylu z powodu swojej dużej reaktywności nie występuje w przyrodzie. Powstaje w reakcji utlenienia dichlorku siarki tritlenkiem siarki lub chlorkiem sulfurylu, można go również otrzymać w reakcji ditlenku siarki z pentachlorkiem fosforu. Na skalę przemysłową jest uzyskiwany w instalacjach ciągłych w reakcji ditlenku lub tritlenku siarki z dichlorkiem siarki w nadmiarze chloru.

Chlorek tionylu znalazł wszechstronne zastosowanie w syntezie chemicznej jako czynnik chlorujący i dehydratujący. Służy do zastępowania grup wodorotlenowych lub sulfanilowych (tio- lowych) atomami chloru. W ten sposób są otrzymywane przede wszystkim chlorki acylowe z odpowiednich kwasów, ale również z alkoholi można uzyskać odpowiednie chlorki alkilowe. Zaletą reakcji chlorowania chlorkiem tionylu jest to, że powstające produkty uboczne są gazami (HCl i SO₂), w związku z tym otrzymuje się chlorki o dużym stopniu czystości. Chlorek tionylu jest także wykorzystywany jako środek dehydratujący, np. w chemii organicznej do produkcji bezwodników kwasów sulfonowych z odpowiednich kwasów, a w chemii nieorganicznej do otrzymywania bezwodnych chlorków metali z ich hydratów. W związku z tymi właściwościami chlorek tionylu znalazł zastosowanie w syntezie: leków, barwników, herbicydów i insektycydów (np. endosulfanu), środków powierzchniowo czynnych i katalizatorów, a także jest substratem do syntezy dichloru kwasu metylofosfonowego będącego prekursorem gazu bojowego sarinu.

Chlorek tionylu stanowi katodę w ogniwach i bateriach litowo-tionylowych, które charakteryzują się wysokim napięciem nominalnym, szerokim zakresem temperatur pracy (od -55 do 85 °C) oraz dużą trwałością, także podczas dłuższego składowania.

Chlorek tionylu jest również stosowany jako rozpuszczalnik w powlekanii galwanicznym.

Zgodnie z informacjami z bazy danych IUCLID (2000), chlorek tionylu jest we Wspólnocie Europejskiej uznany za produkt wysokotonażowy (50 ÷ 100 tys. ton). W dostępnym piśmiennictwie i w bazach danych nie znaleziono informacji o liczbie narażanych pracowników ani o poziomach narażenia w przemyśle. Narażenie zawodowe ogranicza fakt, że substancja jest stosowana w instalacjach zamkniętych. W przypadku gdy chlorek tionylu przedostanie się do powietrza środowiska pracy, ulega w kontakcie z wilgocią szybkiej hydrolizie do ditlenku siarki i chlorowodoru.

DZIAŁANIE TOKSYCZNE NA LUDZI

Obserwacje kliniczne. Działanie ostre i przedłużone

W piśmiennictwie informacje dotyczące działania chlorku tionylu na ludzi są ograniczone do opisu trzech przypadków zawodowych ostrych zatruc tą substancją, przy czym w żadnym z nich nie jest dokładnie znane stężenie chlorku tionylu w powietrzu.

Dwa przypadki zatruc dymami chlorku tionylu wskutek uszkodzenia zbiorników miały miejsce w fabryce produkującej baterie litowe, a poszkodowanymi byli młodzi, zdrowi, niepalący tytoniu mężczyźni (30 i 23 lata), (*Konieczky* i in. 1993).

W pierwszym przypadku awaria nastąpiła na otwartej przestrzeni, początkowo nie obserwowano objawów zatrucia, lecz w ciągu 2 tygodni od wypadku stopniowo rozwinęły się duszności ocenione jako niewielkiego stopnia (częstość oddechu wynosiła 22 oddechy/min). Nie obserwowano zmian w badaniu rtg. klatki piersiowej. Badania czynnościowe płuc potwierdziły wystąpienie zaburzeń typu restrykcyjnego o średnim stopniu nasilenia – nasiloną pojemność życiową FVC obniżyła się do 2100 cm³ (co stanowiło 57% dolnej granicy wartości przewidywanej wynoszącej 3700 ÷ 5000 cm³), a nasiloną objętość wydechu pierwszosekundowa FEV₁ do 1860 cm³ (60% dolnej granicy wartości przewidywanej wynoszącej 3100 ÷ 4200 cm³), przy czym nie uległ obniżeniu wskaźnik Tiffenau FEV₁/FVC (88%). Ponadto wystąpiła niewielka hipokapnia (pCO₂ wynosiło 34 mmHg). Poprawa stanu zdrowia nastąpiła po 2 tygodniach leczenia (wartość FVC wzrosła do 86% dolnej granicy wartości przewidywanej), ale dalsze leczenie trwało jeszcze 6 miesięcy. Ten sam pracownik uległ ponownie zatruciu 8 miesięcy później, a objawy i przebieg zatrucia były zbliżone do wcześniej obserwowanych. Po 4 latach od ostatniego wypadku stan zdrowia poszkodowanego był oceniany jako zadowalający (*Konieczky* i in. 1993).

Drugi przypadek zatrucia nastąpił w zamkniętym pomieszczeniu (nie oszacowano wielkości narażenia). U poszkodowanego wystąpiły oparzenia chemiczne II stopnia skóry nadgarstków i kostek oraz języka, przegrody nosowej i rogówki oka. Badanie rtg. przeprowadzone bezpośrednio po wypadku wykazało jedynie ostre rozszerzenie żołądka, natomiast nie wykazało zmian w układzie oddechowym. Badaniem gazometrycznym stwierdzono umiarkowaną, częściowo skompensowaną kwasicę metaboliczną z obniżonym ciśnieniem parcjalnym tlenu we krwi tętniczej (pH krwi wynosiło 7,35; pCO₂ 35 mmHg; pO₂ 68 mm Hg). Badania czynnościowe płuc wykazały niewielkie zmiany restrykcyjne. Po trzech dniach leczenia funkcje płuc wróciły do normy, a poszkodowany czuł się dobrze. Jednak pomimo kontynuowania leczenia zapobiegawczego sterydami w celu niedopuszczenia do uszkodzenia płuc, po 18 dniach od wypadku wystąpiły duszności, oddech był przyspieszony (28/min), badanie rtg. wykazało obustronne cechy rozdęcia płuc i wzmożonej przejrzystości pól płucnych oraz pionizację osi długiej serca. Badania czynnościowe płuc wykazały zaburzenia typu mieszanego restrykcyjno-obturacyjnego – nasiloną pojemność życiową FVC obniżyła się do 1020 cm³ (28% dolnej granicy przedziału wartości przewidywanej 3700 ÷ 5000 cm³), nasiloną objętość wydechu pierwszosekundowa FEV₁ obniżyła się do 500 cm³ (16% dolnej granicy przedziału wartości przewidywanej 3100 ÷ 4200 cm³), a wskaźnik Tiffenau FEV₁/FVC obniżył się do 64% (wartości przewidywane 77 ÷ 89%). Rozpoznano zarostowe zapalenie oskrzelików będące skutkiem oparzeń chemicznych. Stan pacjenta się pogarszał, zwiększały się objawy duszności, wystąpiła tachykardia zatokowa (120/min), po 3 dniach wystąpiła odma opłucnowa i postępująca niewydolność oddechowa i w następnych dniach zaobserwowano powstanie przetoki oskrzelowo-opłucnowej. Stan pacjenta pogarszał się i po 74 dniach od wypadku poszkodowany został skierowany na zabieg przeszczepu serca i płuc. Przeszczepu nie przeprowadzono, ponieważ stan pacjenta zaczął ulegać samoistnej poprawie – zamknęła się przetoka, a po 4 miesiącach warunki oddechowe poszkodowanego poprawiły się na tyle, że pacjent nie musiał być intubowany. Pozostały jednak u pacjenta

ciężkie zaburzenia funkcji płuc mieszanego restrykcyjno-obturacyjnego typu. Przeprowadzone po 2 latach badanie tomograficzne wykazało, oprócz cech rozdęcia płuc, obustronne rozstrzenia oskrzeli. Pomimo stopniowej samoistnej poprawy parametrów spirometrycznych (FVC) poszkodowany może wykonywać tylko czynności wymagające minimalnego wysiłku (np. spacer, proste prace domowe), a ponadto uszkodzenie rogówki spowodowało utratę wzroku (*Konieczky i in.* 1993).

W piśmiennictwie opisano także przypadek zgonu 39-letniego pracownika po wybuchu ogniwa litowego w zamkniętym pomieszczeniu. Pracownik był narażony na chlorek tionylu i powstające z niego produkty hydrolizy przez około 6 min po wybuchu, ponieważ ze względu na odniesione obrażenia mechaniczne nie był w stanie samodzielnie wyjść z pomieszczenia. Podczas akcji ratunkowej stracił przytomność i stwierdzono u niego ciężką niewydolność oddechową, a ze względu na silny obrzęk krtani konieczna była tracheotomia. Po 3 h od wypadku wystąpił obrzęk płuc, który był przyczyną zgonu. Nie jest znane stężenie chlorku tionylu, na które pracownik został narażony, ale na podstawie wielkości pomieszczenia i ilości uwolnionej substancji autorzy obliczyli, że maksymalne stężenie ditlenku siarki powstałego w wyniku hydrolizy chlorku tionylu mogło dochodzić nawet do 17 000 ppm, co odpowiada wyjściowemu stężeniu chlorku tionylu około 83 300 mg/m³ (*Ducataman i in.* 1988).

Według danych Industrial Products and Health Research Committee, Imperial Chemical Industries, Ltd. (*Goldblatt* 1955) narażenie inhalacyjne na chlorek tionylu o stężeniu 100 mg/m³ (20 ppm) przez 1 min powodowało poważne skutki toksyczne (brak bliższych informacji), długo trwające ciągle narażenie (brak dokładnych danych o czasie narażenia) powodowało już negatywne skutki dla zdrowia, gdy stężenie wynosiło 50 mg/m³ (10 ppm). Pomimo braku opisu rodzaju skutków, jakie obserwowano u narażonych osób, jest to jedyna dostępna w piśmiennictwie informacja wskazująca na wielkość stężeń chlorku tionylu wraz ze szkodliwymi skutkami działania tego związku na człowieka.

Ostre narażenie inhalacyjne na dymy chlorku tionylu powoduje uszkodzenia płuc, które w zależności od wielkości narażenia mogą wahać się od względnie słabych i odwracalnych zmian śródmiąższowych do ciężkich postaci zarostowego zapalenia oskrzelików prowadzących do ostrej lub przewlekłej niewydolności oddechowej, a w najcięższym przypadku jako skutki narażenia na chlorek tionylu opisano odmę opłucnową i przetokę oskrzelowo-opłucnową. Cechą charakterystyczną narażenia na chlorek tionylu jest to, że zmiany w płucach mogą wystąpić nawet po kilkunastodniowym okresie latencji. Ponadto obserwowano u narażonych osób: oparzenia chemiczne skóry, błon śluzowych i rogówki oka (*Ducataman i in.* 1988; *Konieczky i in.* 1993). Wśród objawów narażenia na pary chlorku tionylu opisywano także łzawienie oczu i wydzielinę z nosa (HSDB 2009). Kontakt substancji ze skórą lub z oczami powoduje oparzenia chemiczne (HSDB 2009; NIOSH Pocket Guide 2009; HAZ-MAP 2009).

DZIAŁANIE TOKSYCZNE NA ZWIERZĘTA

Toksyczność ostra i przedłużona

Medialne dawki i stężenia śmiertelne chlorku tionylu zestawiono w tabeli 2. Na podstawie tych danych chlorek tionylu został zaklasyfikowany jako substancja działająca szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu. W przypadku podania substancji drogą dożołądkową szczury samice były bardziej wrażliwe od samców – wartości LD₅₀ wynosiły odpowiednio 270 i 377 mg/kg m.c. (*Bayer* 1988).

Tabela 2.

Wartości medialnych dawek i stężeń śmiertelnych chlorku tionylu

Gatunek zwierząt	Droga podania	CL ₅₀ /DL ₅₀	Piśmiennictwo
Szczur	inhalacyjna	2700 mg/m ³ /4 h 6200 mg/m ³ /1 h (1274 ppm) 2435 mg/m ³ /1 h (500 ppm)	<i>Bayer</i> 1986 <i>Bayer</i> 1987 <i>Kinkead, Einhaus</i> 1984
Szczur	dożołądkowa	324 mg/kg m.c. w tym: – samce 377 mg/kg m.c. – samice 270 mg/kg m.c.	<i>Bayer</i> 1988

Po narażeniu inhalacyjnym szczurów na pary chlorku tionylu o stężeniu 5 mg/m³ przez 4 h nie zaobserwowano żadnych objawów działania toksycznego związku (*Bayer* 1986).

Chlorek tionylu działa żrąco na skórę i na oczy (*The Merck...* 1989).

Toksyczność podprzewlekła i przewlekła

W dostępnym piśmiennictwie i bazach danych nie znaleziono informacji o badaniach przewlekłego działania chlorku tionylu na zwierzęta.

ODLEGŁE SKUTKI DZIAŁANIA TOKSYCZNEGO

Działanie mutagenne

W teście Ames na bakteriach *Salmonella* Typhimurium szczepów TA1535, TA100, TA1537 i TA98 (zarówno z aktywacją metaboliczną, jak i bez aktywacji) nie obserwowano działania mutagennego chlorku tionylu (*Bayer* 1988), natomiast pozytywny wynik uzyskano na bakteriach *Salmonella* Typhimurium szczepów TA102 i TA100 w testach z aktywacją metaboliczną (badania przeprowadzone w ramach Short-term Test Program sponsorowanego przez National Cancer Institute [cyt. za CCRIS 2009]).

Działanie rakotwórcze na ludzi

W dostępnym piśmiennictwie i bazach danych nie znaleziono informacji na temat badań epidemiologicznych oceniających działanie rakotwórcze chlorku tionylu na ludzi.

Działanie rakotwórcze na zwierzęta

W dostępnym piśmiennictwie i bazach danych nie znaleziono informacji na temat działania rakotwórczego chlorku tionylu na zwierzęta.

TOKSYKOKINETYKA

Wchłanianie i rozmieszczenie

Chlorek tionylu jest substancją lotną i w warunkach narażenia zawodowego może wchłaniać się do organizmu drogą inhalacyjną. W dostępnym piśmiennictwie i bazach danych nie znaleziono informacji o możliwości wchłaniania związku przez skórę ani o rozmieszczeniu chlorku tionylu w organizmie.

Metabolizm i wydalanie

Biorąc pod uwagę dużą reaktywność chlorku tionylu w kontakcie z wodą, należy oczekiwać szybkiej hydrolizy tej substancji w wyniku kontaktu z błonami śluzowymi z wydzieleniem ditlenku siarki i chlorowodoru (Health Council... 2000).

MECHANIZM DZIAŁANIA TOKSYCZNEGO

Podstawowe znaczenie z punktu widzenia mechanizmu działania chlorku tionylu ma szybka hydroliza tej substancji w kontakcie z wodą lub z wilgotnym powietrzem. Z jednej cząsteczki chlorku tionylu powstają trzy cząsteczki silnie drażniących gazów – chlorowodoru i ditlenku siarki.

Działanie chlorowodoru ogranicza się do miejsca kontaktu, w wodzie substancja występuje w postaci zdysocjowanej do kationu wodorowego i anionu chlorkowego. Jon wodorowy jest zdolny do rozrywania wiązania w mostach dwusiarczkowych występujących w zakończeniach receptorycznych nerwu błędnego w bonie śluzowej nosa i w rogówce. Powoduje to zmianę struktury białek zlokalizowanych w błonie komórkowej i w następstwie zmianę przepuszczalności błony, jej depolaryzację i stymulację nerwu błędnego, co wywołuje objawy podrażnienia układu oddechowego (Rydzynski, Kuchowicz 1997).

Mechanizm działania ditlenku siarki jest bardziej złożony, ale za skutek krytyczny stanowiący podstawę ustalenia normatywów higienicznych przyjęto działanie drażniące związku na układ oddechowy (Starek 2007).

DZIAŁANIE ŁĄCZNE

W dostępnym piśmiennictwie i bazach danych nie znaleziono informacji na temat działania łącznego chlorku tionylu z innymi substancjami.

ZALEŻNOŚĆ SKUTKU TOKSYCZNEGO OD WIELKOŚCI NARAŻENIA

Informacje dostępne w piśmiennictwie i bazach danych dotyczące działania chlorku tionylu nie pozwalają na wskazanie zależności skutku toksycznego od stężenia chlorku tionylu.

NAJWYŻSZE DOPUSZCZALNE STĘŻENIE (NDS) W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY ORAZ DOPUSZCZALNE STĘŻENIE W MATERIALE BIOLOGICZNYM (DSB)

Istniejące wartości NDS i DSB

W Polsce nie zostały ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń rozpatrywanej substancji w środowisku pracy. Zestawienie wartości normatywów higienicznych chlorku tionylu w poszczególnych państwach zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Normatywy higieniczne chlorku tionylu w środowisku pracy w poszczególnych państwach (ACGIH 2009a; 2009b; RTECS 2009; SUVA 2007; Health Council... 2001)

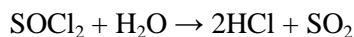
Państwo/rok publikacji	Wartość NDS, mg/m ³ (ppm)	Wartość NDSch, mg/m ³ (ppm)	Wartość NDSP, mg/m ³ (ppm)
Australia	5 (1)	–	–
Belgia (2002)	5 (1)	–	–
Dania (2007)	5 (1)	–	–
Finlandia (2005)	–	5 (1) (15 min)	–
Holandia	–	–	5 (1)
Irlandia (2002)	–	5 (1) (15 min)	–
Nowa Zelandia (2001)	–	–	4,9 (1)
Szwajcaria (2009)	5 (1)	–	–
Wielka Brytania (2005)	–	5 (1) (15 min)	–
USA:			
– ACGIH (2011)	–	–	0,98 (0,2)
– NIOSH	–	–	5 (1)
– OSHA	–	–	–

Prawie we wszystkich państwach, w których ustalono wartość dopuszczalnego stężenia chlorku tionylu w środowisku pracy, wynosi ona 5 mg/m³ (1 ppm). W Finlandii, Irlandii i w Wielkiej Brytanii wartość ta stanowi najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch).

Ekspert ACGIH (ACGIH 2001) ustalili wartość pułapową TLV-C chlorku tionylu na poziomie 4,9 mg/m³ (1 ppm). Za skutek krytyczny uznano działanie drażniące na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych ditlenku siarki i chlorowodoru powstających w wyniku hydrolizy chlorku tionylu. Przyjętą wartość normatywu uzasadniono następująco – z 1 ppm chlorku tionylu powstają 3 ppm silnie drażniących substancji – 2 ppm chlorowodoru (ustalona w ACGIH wartość TLV-C wynosiła wówczas 5 ppm) i 1 ppm ditlenku siarki (ustalone w ACGIH wartości normatywów wynoszą: TLV 2 ppm i TLV-STEL 5 ppm). Na tej podstawie uznano, że dopuszczalne stężenie pułapowe chlorku tionylu wynoszące 1 ppm (4,9 mg/m³) zabezpieczy pracowników przed łącznym działaniem drażniącym produktów rozkładu tej substancji. W 2011 r. w ACGIH przyjęto zmniejszenie wartości pułapowej do poziomu 0,2 ppm (0,98 mg/m³). W uzasadnieniu podano, że jest to związane ze zmniejszeniem w ostatnich latach wartości dopuszczalnych stężeń chlorowodoru i ditlenku siarki – wartość pułapową chlorowodoru zmniejszono z 5 do 2 ppm (tj. z 7,5 do 3 mg/m³), a wartość chwilową ditlenku siarki – z 5 do 0,25 ppm (tj. z 13 do 0,7 mg/m³), (ACGIH 2001; 2003; 2009a; 2009b; 2011).

Podstawy proponowanej wartości NDS i DSB

Skutkiem krytycznym działania chlorku tionylu jest silne działanie drażniące związku na błony śluzowe oczu i górnych dróg oddechowych. Ustalając wartość normatywu chlorku tionylu, należy wziąć pod uwagę bardzo szybką hydrolizę tego związku w kontakcie z wodą lub z wilgocią, przy czym z każdej cząsteczki chlorku tionylu powstają trzy cząsteczki silnie drażniących gazów – chlorowodoru i ditlenku siarki. Reakcja ta przebiega zgodnie z równaniem:



W Polsce ustalono – przyjmując za skutek krytyczny działanie drażniące chlorowodoru i ditlenku siarki – obowiązujące wartości normatywów higienicznych (rozporządzenie... 2002, z późn. zm.), które wynoszą: dla chlorowodoru wartość NDS – 5 mg/m³ i wartość NDSCh – 10 mg/m³, a dla ditlenku siarki wartość NDS – 1,3 mg/m³ i wartość NDSCh – 2,6 mg/m³ (rozporządzenie z 2009 r.).

Aby warunki pracy można było uznać za dopuszczalne – zakładając addytywne działanie drażniące chlorowodoru i ditlenku siarki w powietrzu stanowiska pracy – musi być spełniona następująca zależność:

$$\frac{c_{\text{HCl}}}{\text{NDS}_{\text{HCl}}} + \frac{c_{\text{SO}_2}}{\text{NDS}} \leq 1 \quad [1]$$

gdzie:

c_{HCl} – stężenie chlorowodoru w środowisku pracy (8 h średnia ważona),

c_{SO_2} – stężenie ditlenku siarki w środowisku pracy (8 h średnia ważona).

Stężenia chlorowodoru i ditlenku siarki powstające w wyniku hydrolizy są zależne od wyjściowego stężenia chlorku tionylu. Zakładając 100-procentową hydrolizę, otrzymujemy następujące równanie:

$$\frac{\frac{c_{\text{SOCl}_2} \cdot 2 \cdot M_{\text{HCl}}}{M_{\text{SOCl}_2}}}{\text{NDS}_{\text{HCl}}} + \frac{\frac{c_{\text{SOCl}_2} \cdot M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{SOCl}_2}}}{\text{NDS}_{\text{SO}_2}} = 1 \quad [2]$$

gdzie:

c_{SOCl_2} – stężenie chlorku tionylu,

M_{SOCl_2} – 119 g/mol,

M_{HCl} – 36,5 g/mol,

M_{SO_2} – 64 g/mol,

NDS_{HCl} – 5 mg/m³,

NDS_{SO_2} – 1,3 mg/m³.

Na podstawie równania [2] obliczono, że największe stężenie chlorku tionylu, spełniające równanie [1], wynosi 1,87 mg/m³. Proponuje się przyjęcie wartości NDS chlorku tionylu wynoszącej 1,8 mg/m³. Ponieważ obie substancje powstające w wyniku hydrolizy wykazują silne działanie

drażniące, proponuje się przyjęcie dla chlorku tionylu wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) = 2 razy wartość NDS, czyli 3,6 mg/m³.

Brak jest podstaw merytorycznych do ustalenia wartości dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB) chlorku tionylu.

Ze względu na działanie zrażące chlorku tionylu proponuje się oznaczenie normatywu literą „C”.

ZAKRES BADAŃ WSTĘPNYCH I OKRESOWYCH, NARZĄDY (UKŁADY) KRYTYCZNE, PRZECIWWSKAZANIA LEKARSKIE DO ZATRUDNIENIA

*dr n. med. EWA WĄGROWSKA-KOSKI
Instytut Medycyny Pracy
im. prof. dr. med. Jerzego Nofera
91-348 Łódź
ul. św. Teresy od Dzieciątka Jezus 8*

Zakres badania wstępnego

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, błony śluzowe oczu i skórę.
Badania pomocnicze: spirometria, a w zależności od wskazań rtg. klatki piersiowej.

Zakres badania okresowego

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, błony śluzowe oczu i skórę.
Badania pomocnicze: spirometria, a w zależności od wskazań rtg. klatki piersiowej.
Częstotliwość badań okresowych: co 2 ÷ 3 lata.

U w a g a

Lekarz przeprowadzający badanie profilaktyczne może poszerzyć jego zakres o dodatkowe specjalistyczne badania lekarskie oraz badania pomocnicze, a także wyznaczyć krótszy termin następnego badania, jeżeli stwierdzi, że jest to niezbędne do prawidłowej oceny stanu zdrowia pracownika lub osoby przyjmowanej do pracy.

Zakres ostatniego badania okresowego przed zakończeniem aktywności zawodowej

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, błony śluzowe oczu i skórę.
Badania pomocnicze: spirometria, a w zależności od wskazań rtg. klatki piersiowej.

Narządy (układy) krytyczne

Układ oddechowy, aparat ochronny oczu i skóra.

Przeciwwskazania lekarskie do zatrudnienia

Astma oskrzelowa, przewlekła obturacyjna choroba płuc, przewlekłe przerostowe i zanikowe zapalenie błon śluzowych górnych dróg oddechowych, przewlekłe stany zapalne błon śluzowych oczu oraz przewlekłe stany zapalne skóry.

U w a g a

Wymienione przeciwwskazania dotyczą kandydatów do pracy.

O przeciwwskazaniach w przebiegu zatrudnienia powinien decydować lekarz sprawujący opiekę profilaktyczną, biorąc pod uwagę wielkość i okres trwania narażenia zawodowego oraz ocenę stopnia zaawansowania i dynamikę zmian chorobowych.

Ze względu na działanie drażniące na układ oddechowy, w badaniu podmiotowym należy uwzględnić wywiad w kierunku nałogu palenia papierosów.

PIŚMIENNICTWO

ACGIH (2001) Thionyl chloride. [W:] Documentation of the TLVs and BEIs with Other Worldwide Occupational Exposure Values 2008 [baza danych].

ACGIH (2003) Hydrogen chloride. [W:] Documentation of the TLVs and BEIs with Other Worldwide Occupational Exposure Values 2008 [baza danych].

ACGIH (2009a) Guide to occupational exposure values.

ACGIH (2009b) TLVs and BEIs threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices.

ACGIH (2011) TLVs and BEIs threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices.

Bayer AG (1986) Report No. 14332 [cyt. za IUCLID 2000].

Bayer AG (1987) Report No. 15403 [cyt. za IUCLID 2000].

Bayer AG (1988) Report No. 16736 [cyt. za IUCLID 2000].

Bielanski A. (2002) Podstawy chemii nieorganicznej. Warszawa, Wyd. Naukowe PWN 645.

CCRIS, Chemical Carcinogenesis Research Information System (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>].

ChemIDplus Lite (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>].

Ducataman A.M., Ducataman B.S., Barnes J.A. (1988) Lithium battery hazard: old-fashioned planning implications of new technology. *J. Occup. Med.* 30(4), 309–311.

ESIS, European Substances Information System (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>].

Goldblatt M.W. (1955) Research in industrial health in the chemical industry. *Br. J. Ind. Med.* 12, 1–20.

Haz-Map – Occupational Exposure to Hazardous Agents (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>].

Health Council of Netherlands: Committee on Updating of Occupational Exposure Limits (2001) Thionyl chloride; Health based Reassessment of Administrative Occupational Exposure Limits. Exposure Limits. The Hague: Health Council of the Netherlands, 2001; 2000/15OSH/028 [komputerowa baza danych on-line: <http://www.gr.nl>].

HSDB, Hazardous Substance Data Bank (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://toxnet.nlm.nih.gov/>].

IUCLID dataset. Thionyl chloride (2000) [komputerowa baza danych on-line: <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/IUCLID-DataSheets/7719097.pdf>].

Kinkead E.R., Einhaus R.L. (1984) Air force aerospace medical research laboratory. *Natl. Tech. Inf. Serv. AD-A148-952* [cyt. za IUCLID 2000; Sax's... 2004].

Konieczky S., Schattner A., Ezri T., Bokenboim P., Geva D. (1993) Thionyl-chloride-induced lung injury and bronchiolitis obliterans. *Chest* 104, 971–973.

NIOSH Pocket Guide (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://csi.micromedex.com/>].

Rozporządzenie ministra pracy i polityki socjalnej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833, ze zm. DzU 2005 r., nr 212, poz. 1769; zm. DzU 2007 r., nr 161, poz. 1142; zm. 2009 r., nr 105, poz. 873; zm. DzU 2010 r., nr 141, poz. 950.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/648/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie WE nr 1907/2006. Dz.Urz. UE L 353 z dnia 31 grudnia 2008 r., 1–1335, ze zm.

RTECS, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (2009) [komputerowa baza danych on-line: <http://csi.micromedex.com/>].

Rydzynski K., Kuchowicz E. (1997) Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Chlorowodór. Łódź, IMP [materiały niepublikowane].

Sax's Dangerous properties of industrial materials (2004) 11th [Red.] R.J. Sr. Lewis, John Wiley and Sons, 3453–3454.

Starek A. (2009) Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Dytlenek siarki. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2009 nr 3(61).

SUVA (2009) Grenzwerte am Arbeitsplatz. Luzern, Suva Arbeitsmedizin 108.

The Merck Index (2006) An Encyclopedia of chemicals, drugs and biological. 14th. New Jersey, Merck and Co., Inc., USA, 09348.

KATARZYNA KONIECZKO, SŁAWOMIR CZERCZAK

Thionyl chloride

Abstract

Thionyl chloride is a non-combustible, volatile and fuming in damp air liquid with a pungent, suffocating odour. It reacts with water and water vapour giving off sulfur dioxide and hydrochloride. Thionyl chloride is used mainly as a chlorinating and dehydrating agent and in lithium thionyl chloride batteries.

Critical effect of thionyl chloride is strong eye and upper respiratory tract irritation. Inhalation exposure may also cause lung edema. Experimental data on animals are very limited.

Taking into consideration the rapid hydrolysis of thionyl chloride in ambient air to sulfur dioxide and hydrochloride the OEL value for thionyl chloride was proposed at the level of 1.8 mg/m³ (as an 8-h time weighted average) and 3.6 mg/m³ (as STEL) based on the Polish OEL values for products of hydrolysis.