

mgr inż. AGNIESZKA ANDRZEJEWSKA

Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Artykuł dotyczy zagadnień nieszkodliwości rękawic i obuwia ochronnego w aspekcie spełnienia jednego z podstawowych wymagań dyrektywy dotyczącej środków ochrony indywidualnej 89/686/EWG. Przedstawiono ogólne informacje na temat rodzaju materiałów stosowanych do produkcji rękawic i obuwia z uwzględnieniem możliwości występowania w nich szkodliwych substancji chemicznych. Podano przykłady takich substancji chemicznych, a także źródło ich występowania.

The occurrence of harmful chemicals in materials intended for protective gloves and footwear

The article discusses the issue of the harmlessness of protective gloves and footwear as one of the basic health and safety requirements of the personal protective equipment described in the 89/686/EEC Directive. General information is given on the types of materials used in glove and footwear production, taking into account the possible presence of harmful chemicals in such materials. Examples of harmful chemicals are presented.

Możliwość występowania szkodliwych substancji chemicznych

w materiałach stosowanych w rękawicach i obuwiu ochronnym

Wstęp

Podstawowym europejskim aktem prawnym w zakresie wymagań dotyczących ochrony zdrowia i bezpieczeństwa w odniesieniu do środków ochrony indywidualnej jest dyrektywa 89/686/EWG z dnia 21 grudnia 1989 r., przeniesiona do prawa polskiego rozporządzeniem ministra gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej [1, 2]. Zgodnie z tą dyrektywą, środki ochrony indywidualnej powinny być tak zaprojektowane i wykonane, aby wykluczały zagrożenia i inne niedogodności w przewidywanych warunkach użytkowania. Materiały, z których są wyprodukowane części, a także zastosowane do produkcji środków ochrony indywidualnej, włączając produkty ich rozkładu, nie powinny wpływać niekorzystnie na zdrowie lub higienę użytkownika [1, 2].

W odniesieniu do wyrobów użytkowanych przez człowieka funkcjonuje pojęcie ekologiczności, rozpatrywane w różnych aspektach, tj. ekologii produkcji, ekologii człowieka oraz ekologii utylizacji odpadów.

Spełnienie opisanego wcześniej wymagania dyrektywy wiąże się z aspektem ekologiczności środków ochrony indywidualnej dla człowieka, czyli z pojęciem humanoekologii. Oznacza ono zapewnienie, że wyrób użytkowany przez człowieka jest nieszkodliwy dla jego zdrowia i dobrego samopoczucia przez ograniczenie lub

wyeliminowanie z tego wyrobu niebezpiecznych substancji chemicznych. Substancje te, będące w wyrobie lub powstające w nim w czasie użytkowania, nie mogą być uwalniane w ilościach, które w warunkach normalnego i zgodnego z przeznaczeniem użytkowania wyrobu, powodują niekorzystne oddziaływanie na zdrowie i samopoczucie użytkownika [3, 4].

Szkodliwe działanie substancji chemicznych występujących w materiałach użytkowanych przez człowieka

Rozpatrując środki ochrony indywidualnej, jakimi są rękawice i obuwie ochronne, można przyjąć, że szkodliwe dla zdrowia człowieka działanie substancji zawartych w materiałach, z których są wykonane te wyroby, może następować w wyniku bezpośredniego lub pośredniego kontaktu ze skórą człowieka. W przypadku rękawic i obuwia ochronnego oraz zawartych w nich substancji chemicznych można rozpatrywać dwa mechanizmy szkodliwego działania, tj. [3, 4]:

- mechanizm działania bezpośredniego, gdy substancja szkodliwa przedostaje się na powierzchnię wyrobu, a następnie – w wyniku bezpośredniego lub pośredniego kontaktu z ciałem człowieka (podczas użytkowania) jest przenoszona na powierzchnię skóry; substancje szkodliwe, w zależności od siły działania toksycz-

nego i właściwości, mogą działać uczulająco lub drażniąco na skórę, wywołując różnego rodzaju stany zapalne

- mechanizm działania pośredniego polega na rozpuszczeniu się w pocie substancji szkodliwych przenikających z użytkowanego wyrobu, w tym przypadku – środka ochrony indywidualnej, a następnie przenikaniu tych substancji do warstw wewnętrznych skóry i ewentualnie dalej do układu krążenia i narządów wewnętrznych.

Szkodliwe działanie substancji chemicznych, które są uwalniane z wyrobów, może dotyczyć zarówno określonych substancji zawartych w tych wyrobach, jak również produktów ich rozkładu. Stwierdzono, że w wielu przypadkach, substancje wyjściowe zawarte w materiale nie są szkodliwe dla zdrowia użytkownika lub wykazują mniejszą szkodliwość w stosunku do powstających produktów ich rozkładu, który następuje na skutek działania różnych czynników podczas użytkowania [3, 4].

Najczęściej podawanym przykładem na poparcie tej tezy jest powstawanie amin aromatycznych, które ulegają uwolnieniu z barwników azowych w wyniku ich rozpadu w warunkach redukcyjnych. Inne przykłady, to uwalnianie metali ciężkich ze związków kompleksowych (związków organicznych z metalami), np. barwników, czy uwalnianie formaldehydu z żywic formaldehydowo-mocznikowych lub melaminowych [3, 4].

Materiały stosowane w produkcji rękawic i obuwia ochronnego

W produkcji rękawic i obuwia znajdują zastosowanie różnego rodzaju materiały i surowce, jak:

- tkaniny, dzianiny, włókniny wykonane z przędz z włókien naturalnych i chemicznych (w tym organicznych, nieorganicznych, organiczno-nieorganicznych i ich łączeń), z przędz rdzeniowych
- materiały tekstylne laminowane lub powlezione tworzywami sztucznymi, gumą z kauczuku naturalnego i kauczuków syntetycznych
- skóry – głównie licowe i dwoinowe skóry bydłące, świńskie, kozie, rzadziej końskie i jagnięce
- materiały skóropodobne i sztuczne skóry
- polimery: lateks kauczuku naturalnego, kauczuk polichloroprenowy (Neopren, Sovpren), kauczuk poliakrylonitrylowy (Perbunan, Bunan N), karboksylowany kauczuk nitrylowy, kauczuk butylowy (Isobutylen), kauczuk butadienowy, kauczuk butadienowo-styrenowy, polichlorek winylu, mieszanina polichloru winylu z kauczukiem nitrylowym, polietylen, polialkohol winylowy, Hypalon, Viton, poliuretan komórkowy, termoplastyczny lub spieniony.

Do wytwarzania rękawic i obuwia ochronnego stosuje się często mieszaniny lub laminaty z zastosowaniem dwóch lub więcej wyżej wymienionych polimerów w celu uzyskania pożądanych właściwości wyrobu.

- elementy metalowe stosowane jako: plecionka pierścieni metalowych (rękawice ochronne), składnik przędzy rdzeniowej, ochrony palców stopy, wkładki antyprzebieciowe, ochrony śródstopia, dodatki – oczka, uchwyty, haki i zapinki.
- kleje stosowane w produkcji obuwia: poliuretanowe, cyjanoakrylowe, termotopliwe (poliestrowe, poliamidowe), polichloroprenowe, neoprenowe oraz na bazie kauczuku naturalnego.

Różnorodność stosowanych surowców, materiałów i dodatków wiąże się z możliwością występowania w gotowych wyrobach – rękawicach i obuwiu ochronnym – różnorodnych substancji chemicznych o działaniu szkodliwym na organizm człowieka.

Szkodliwe substancje chemiczne i źródło ich występowania w materiałach

Jak podają źródła literaturowe [4], surowce stosowane do wytwarzania materiałów włókienniczych, a zatem włókna naturalne, często i włókna chemiczne nie są źródłem szkodliwych substancji. Zagrożeniem są głównie różnego rodzaju preparaty chemiczne, które są wprowadzane w sposób celowy w procesach hodowli włókien naturalnych, wstępnej obróbki włókna oraz w procesach wytwarzania i chemicznej

obróbki wyrobów wykonywanych z tych włókien. Źródłem wielu szkodliwych substancji chemicznych są głównie procesy wykończalnicze. Substancje chemiczne stosuje się w celu uzyskania określonych właściwości użytkowych gotowych wyrobów. Niektóre z tych stosowanych substancji zostały uznane za szkodliwe dla zdrowia człowieka. Substancje te pozostają w części na wyrobach i mogą być przyczyną szkodliwego działania na użytkownika [5]. W procesie wykończania wyrobów włókienniczych stosuje się różnego rodzaju apretury, np. [6]:

- przeciwkurczliwe i przeciwniotliwe – z zastosowaniem żywic, najczęściej mocznikowo-formaldehydowych lub melaminowo-formaldehydowych
- wodoodporne – na bazie organicznych związków krzemu, żywic syntetycznych, pochodnych tłuszczowych żywic melaminowo-formaldehydowych, środków fluorowęglowych
- ognioodporne z wykorzystaniem związków fosforowych, utrwalanych najczęściej żywicami mocznikowo-formaldehydowymi, tlenków metali, związków chlorowanych
- wodoszczelne – z wykorzystaniem poliuretanów i poliakrylanów
- przeciwnigilne na bazie metali, związków organicznych
- antyelektrostatyczne.

Do najbardziej niebezpiecznych substancji stosowanych w przemyśle tekstylnym na różnych etapach procesu wytwórczego należą: formaldehyd, aminy aromatyczne, metale ciężkie, pestycydy, związki chloroorganiczne [5]. Szkodliwy wpływ na organizm człowieka mogą mieć również stosowane w wyrobach tekstylnych różne grupy barwników.

Formaldehyd może uwalniać się z żywic termoreaktywnych (termoutwardzalnych) formaldehydowo-mocznikowych czy melaminowych w wyniku hydrolizy.

Aminy aromatyczne uwalniane są z barwników azowych (kwasowych, bezpośrednich typu kompleksów metali, niektórych zawieszonych) w wyniku degradacji w warunkach redukcyjnych.

Metale ciężkie (chrom, miedź, kobalt, nikiel, rtęć, ołów, antymon, kadm) – w przemyśle włókienniczym mogą pojawiać się w procesach barwienia i wykończenia z uwagi na zastosowanie barwników metalokompleksowych, kwasowo-chromowych i kadziowych oraz związków miedzi stosowanych do poprawy odporności wybarwień [5]. Ponadto, metale mogą być wykorzystywane w procesie wytwarzania włókna, np. przy produkcji włókien poliestrowych, a ich śladowe ilości mogą pochodzić również z półproduktów.

Pestycydy – pochodzą głównie z włókien naturalnych (typu bawełna, len, konopie), są składnikami środków ochrony roślin. Środki chemiczne stosuje się podczas uprawy, w celu ułatwienia mechanicznego zbioru włókien bawełnianych oraz w celu uniknięcia powstawania pleśni w trakcie transportu. W celu zabezpieczenia wyrobów wełnianych przed molami stosuje się insektycydy. Jednym z szeroko stosowanych pestycydów jest *pentachlorofenol* (PCP), który

jest środkiem konserwującym (ma działanie pleśnio- i grzybobójcze) o szerokim spektrum działania, jednocześnie silnie toksycznym, stosowany jest w dużych ilościach do konserwacji m.in. tekstyliów i skóry.

Związki chloroorganiczne – wśród nich wymienić należy głównie chlorowane węglowodory aromatyczne, jak chlorobenzen i chlorofenole, uważane za substancje toksyczne. Substancje te znajdowały zastosowanie przede wszystkim przy farbowaniu wełny i poliestru [7]. Są one trudno usuwalne z surowców syntetycznych i pozostają w nich w znacznej ilości. Obecnie stosowane sporadycznie [5].

Wiele substancji chemicznych stosuje się również w procesie wytwarzania różnego rodzaju skór wykorzystywanych w produkcji rękawic i obuwia ochronnego. Substancje chemiczne stosowane są w procesach garbowania chromowego i roślinnego, w procesach wykończalniczych – barwieniu, natłuszczaniu, powlekanu, a celem ich stosowania jest nadanie skórze końcowych właściwości ochronnych i użytkowych.

W odniesieniu do skór i wyrobów skórzanych wśród substancji o działaniu szkodliwym, zawartych w tych wyrobach, wymienia się przede wszystkim: związki chromu sześciowartościowego – Cr (VI), kwasy nieorganiczne i alkalia, wolne kwasy tłuszczowe, wolną siarkę, formaldehyd, barwniki azowe, pentachlorofenol i inne chlorowane fenole, pestycydy, garbniki mineralne, substancje wymywalne oraz niektóre metale w ilościach śladowych i ftalanu [8, 9].

Formaldehyd lub produkty na jego bazie mogą być stosowane na każdym etapie procesu przetwórczego skóry, przy czym decydujące znaczenie mają dwa etapy obróbki, tj. garbowanie i dogarbowanie [10].

Źródłem **chromu** w skórze są procesy garbowania chromowego. Metale w ilościach śladowych, jak chrom, bar, tytan, miedź, ołów, kobalt, arsen, cynk stosowane są w wykończeniach białkowych jako pigmenty i mogą ujemnie oddziaływać na skórę ludzką. Pod wpływem potu na drodze reakcji alkalicznej może nastąpić rozpad białkowych środków wiążących i uwolnienie pigmentów, które mogą być wcierane w skórę użytkownika i wywoływać zmiany chorobowe. Mogą być one obecne w skórze również z uwagi na rodzaj pokarmów spożywanych przez zwierzęta, w których to pokarmach poszczególne metale bardzo łatwo ulegają kumulowaniu [9].

Wolna siarka – może znajdować się w skórze, jeśli podczas wyprawy skór stosuje się tiosiarczan sodu do neutralizacji skór chromowych lub do redukcji soli Cr (VI). Wolna siarka powoduje podrażnienia skóry ludzkiej.

Wolne kwasy i alkalia – mogą znajdować się w skórze, jeśli pH wyciągu wodnego skóry jest mniejsze niż 3,5 lub większe niż 9,0; co powoduje często m.in. podrażnienie skóry [8].

Na skórę ludzką mogą też negatywnie wpływać **kwasy tłuszczowe**, jeśli ich zawartość w skórze jest podwyższona, tj. przekracza 2% [8].

Rozpatrując z kolei szkodliwość polimerów stosowanych w produkcji rękawic i obuwia ochronnego należy podkreślić, że wiąże się ona

głównie ze stosowaniem substancji pomocniczych i uszlachetniających. Podczas procesu produkcyjnego do mieszanki gumowej dodawane są różnego rodzaju substancje chemiczne w charakterze wypełniaczy, plastyfikatorów, środków sieciujących, przyspieszaczy wulkanizacji i antyutleniaczy. Szczególnie szkodliwe są produkty wtórnych przekształceń związków azotowych, które mogą powodować powstawanie nitrozo-

W odniesieniu do wyrobów z poliuretanu, za niebezpieczne uznaje się izocyjaniany, które w wyniku hydrolizy ulegają przekształceniu do odpowiednich amin, będących substancjami silnie toksycznymi [11].

W przypadku wyrobów metalowych głównym zagrożeniem może być uwalnianie niklu, który ma działanie uczulające i powoduje powstawanie swędzących wyprysków, tzw. świąd nikłowy.



Piotr Witosławski – Ogólnopolski konkurs na plakat bezpieczeństwa pracy „Chemia” – CiOP 1999

po pochodnych. Za typowe alergeny uznaje się np. alifatyczne i aromatyczne aminy, fenole, ditio-karbaminy, tiuramy [11]. Zagrożenie dla zdrowia człowieka stanowią przyspieszacze wulkanizacji, takie jak: anilina, tiokarbonyl, difenyloguanidyna, o-ditolilloguanidyna, o-tolilloguanidyna, heksametylenotetramina, merkaptobenzotiazol, disiarczek benzotiazolu, tiuramy, ditio-karbaminy, ksantogeniany, tiazole, merkaptobenzotiazole (MBT) [11]. Wymienione składniki mogą być obecne w większości rękawic elastomerowych, przy czym, zgodnie z deklaracjami producentów środków ochrony indywidualnej w ostatnim czasie wycofuje się z procesów technologicznych niektóre szkodliwe substancje chemiczne, np. tiuramy.

Jako zagrożenie w przypadku wyrobów z lateksu kauczuku naturalnego wymienia się również białka zawarte w lateksie, które mogą być przyczyną występowania reakcji typu natychmiastowego związanych z I mechanizmem alergii.

Przyczyną podrażnień skóry rąk może być puder (skrobia kukurydziana) i inne środki stosowane w celu ułatwienia zakładania i zdejmowania rękawic.

Do czynników uczulających, które można znaleźć głównie w rękawicach z polichloroprenu należą tiomoczniki (np. dihydroksydifenylotiomocznik, difenylotiomocznik). Innymi potencjalnymi związkami uczulającymi są środki wulkanizujące, pigmenty organiczne, chrom i chlorek cetylopirydyny.

Wymagania dotyczące nieszkodliwości rękawic i obuwia ochronnego zawarte w normach zharmonizowanych z dyrektywą 89/686/EWG

W przypadku rękawic ochronnych podstawową normą zharmonizowaną jest PN-EN 420:2005 *Rękawice ochronne. Wymagania ogólne i metody badań*, która w zakresie problematyki nieszkodliwości rękawic określa następujące wymagania:

– rękawice ochronne powinny być tak zaprojektowane i wykonane, aby zapewniały ochronę, gdy są użytkowane zgodnie z instrukcją producenta, nie szkodząc zdrowiu użytkownika

– materiały rękawic, produkty rozkładu, wprowadzone substancje, szwy i krawędzie, a szczególnie te części rękawicy, które mają bezpośredni kontakt z użytkownikiem nie powinny wpływać niekorzystnie na jego zdrowie i higienę

– wartość pH wszystkich rękawic powinna być większa niż 3,5 i mniejsza niż 9,5

– zawartość chromu (VI) w rękawicach skórzanych powinna być mniejsza niż granica wykrywalności wg metody opisanej w normie, (przyjęty poziom wynosi 3 mg/kg)

– rękawice z gumy naturalnej powinny być zbadane pod kątem zawartości białek ekstrak-

walnych zgodnie z normą europejską dotyczącą rękawic medycznych jednorazowego użytku, tj. PN-EN 455-3:2003.

Zgodnie z normą PN-EN 420:2005 producent lub jego autoryzowany przedstawiciel powinien podać w informacji dostarczanej wraz z rękawicami, nazwy wszystkich substancji zawartych w materiale rękawic, które są znane jako alergeny.

W przypadku obuwia przeznaczonego do użytku w pracy, podstawowymi normami określającymi wymagania są:

- PN-EN ISO 20345:2005 (U) *Środki ochrony indywidualnej. Obuwie bezpieczne*

- PN-EN ISO 20346:2005 (U) *Środki ochrony indywidualnej. Obuwie ochronne*

- PN-EN ISO 20347:2005 (U) *Środki ochrony indywidualnej. Obuwie zawodowe.*

W zakresie nieszkodliwości obuwia, w wymienionych normach określono jedynie wymagania dotyczące wartości pH wyciągu wodnego w odniesieniu do wierzchołów, podszewek, języków, podpodeszew i wyściółek skórzanych oraz zawartości chromu (VI) w wierzchołkach, podszewkach, językach, podpodeszwach wykonanych ze skóry. Wartość pH w odniesieniu do wymienionych elementów obuwia powinna być nie mniejsza niż 3,2, a jeśli jest mniejsza niż 4, wówczas liczba dyferencji powinna być mniejsza niż 0,7. W przypadku chromu (VI) dopuszczalna zawartość w skórze została określona poniżej granicy wykrywalności przyjętej na poziomie 10 mg/kg, według metody badań opisanej w normie.

Podsumowanie

Podstawową funkcją środków ochrony indywidualnej jest zapewnienie użytkownikowi ochrony przed jednym lub większą liczbą zagrożeń występujących na stanowisku pracy. Jednocześnie, środki ochrony indywidualnej powinny charakteryzować się nieszkodliwością dla zdrowia i higieny użytkownika, co stanowi jedno z zasadniczych wymagań wynikających z dyrektywy 89/686/EWG. Jak wynika z przedstawionego przeglądu literatury, w materiałach i surowcach stosowanych do produkcji rękawic i obuwia ochronnego mogą znajdować się lub powstawać szkodliwe dla zdrowia użytkownika substancje chemiczne, których występowanie powinno być kontrolowane. Wspomniana dyrektywa 89/686/EWG nie określa wytycznych dotyczących sposobu potwierdzania nieszkodliwości środków ochrony indywidualnej. Szczegółowe wymagania są zawarte w normach zharmonizowanych z dyrektywą i precyzują one metody badań oraz wartości parametrów określających poszczególne właściwości. W odniesieniu do wymagań dotyczących nieszkodliwości rękawic i obuwia ochronnego, normy zharmonizowane z dyrektywą nie ujmują tego zagadnienia w sposób wyczerpujący.

W celu udowodnienia spełnienia wymagań dyrektywy przydatne mogą być zatem zapisy wynikające z innych przepisów prawnych i norm, które dotyczą występowania różnych substancji chemicznych w materiałach stosowanych w kontakcie z użytkownikiem i/lub określają wartości graniczne zawartości tych substancji.

Przykładem takich uregulowań mogą być: rozporządzenie ministra gospodarki i pracy z dnia 21 lutego 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów (DzU nr 39, poz. 372), rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 201, poz. 1674), rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 5 kwietnia 2005 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie bezpieczeństwa i znakowania produktów włókienniczych (DzU nr 68, poz. 586), norma europejska PN-EN 340:2004(U) dotycząca wymagań ogólnych dla odzieży ochronnej.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Dyrektywa Rady Wspólnot Europejskich nr 89/686/EEC z dnia 21 grudnia 1989 r. w sprawie ujednoczenia przepisów prawnych państw członkowskich dotyczących środków ochrony indywidualnej. „Official Journal of the European Communities”, L. 399, 30.12.1989
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla środków ochrony indywidualnej. DzU nr 259, poz. 2173
- [3] Brzeziński S. *Problematyka bezpieczeństwa użytkowania wyrobów włókienniczych*. Materiały III Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: Badania analityczne we włókiennictwie. *Bezpieczeństwo użytkowania wyrobów włókienniczych*; Łódź, listopad 2000
- [4] Brzeziński S. *Problemy ochrony i zagrożenia środowiska związane z przemysłem włókienniczym i jego wyrobami*. „Polimery – Tworzywa Wielkokształczone”. 1994; 39, 11-12: 667-676
- [5] Piestrzeniewicz J., Stępnik A. *Jakość i bezpieczeństwo tekstyliów w aspekcie badań laboratoryjnych*. „Przegląd Włókienniczy”. 2003; 9: 5-8
- [6] *Poradnik włókiennika*. Tom II. Wydawnictwo Przemysłu Lekkiego i Spożywczego. Warszawa 1962
- [7] Müller B. M., Höcker H. *Ocena wyrobów włókienniczych z punktu widzenia ekologii*. Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej: *Problemy ekologii wyrobów włókienniczych* EKOTEXTIL'94. Sulejów-Podklasztorze, wrzesień 1994
- [8] Gelo H. *Skóra naturalna – materiał szkodliwy dla zdrowia i środowiska?* „Przegląd Skórzany”. 1995; 9: 285-287
- [9] Gelo H. *Szkodliwość związków chemicznych zawartych w skórkach wyprawionych*. Materiały IV Krajowego Sympozjum: *Nowoczesne kierunki w produkcji i ocenie obuwia ze szczególnym uwzględnieniem komfortu i ekologii wyrobu*. Kraków, listopad 1997
- [10] Wolf G., Galczak K. *Powstawanie formaldehydu w skórze – przyczyny i zapobieganie*. „Przegląd Skórzany” 2001; 7-8: 44-48
- [11] Ogonowski J. *Toksyczność związków chemicznych występujących w tworzywach sztucznych stosowanych w obuwnictwie*. Materiały IV Krajowego Sympozjum: *Nowoczesne kierunki w produkcji i ocenie obuwia ze szczególnym uwzględnieniem komfortu i ekologii wyrobu*. Kraków, listopad 1997

Publikacja opracowana na podstawie wyników zadania realizowanego w ramach II etapu programu wieloletniego pn. „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowywanego w latach 2005-2007 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

mgr JOLANTA SURGIEWICZ
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Zagrożenia organicznymi związkami metali w procesach produkcji i przetwarzania polichlorku winylu

W artykule przedstawiono zagadnienia związane ze stosowaniem organicznych związków metali przy produkcji i przetwarzaniu polichlorku winylu (PVC). Przedstawiono grupy i rodzaje organicznych związków metali, aktualnie stosowanych jako stabilizatory PVC, do produkcji określonych produktów użytkowych. Wyniki wstępnych pomiarów stężeń związków cynoorganicznych, stosowanych jako stabilizatory, w kilku wybranych procesach przemysłowych wskazują na obecność tych związków w środowisku pracy.

Hazards posed by organic compounds in manufacturing and processing polyvinyl chloride

In the paper some problems connected with using organic compounds of metals in PVC manufacturing and processing are presented. Some groups and kinds of organic metal compounds currently used as PVC stabilizers in manufacturing specific goods are presented. Results of preliminary measurements of the concentration of tinorganic compounds used as stabilizers in selected manufacturing processes indicate the presence of those compounds in the working environment.

Wprowadzenie

Odkrycie, w latach 30. XX wieku, zjawiska łączenia się cząsteczek monomerów w polimery doprowadziło do powstania nowych, dotychczas nieznanych, tworzyw sztucznych. Najstarszym tworzywem powszechnie zastosowanym w instalacjach sanitarnych był polichlorek winylu (PVC – *polyvinyl chloride*) – w 1935 roku rozpoczęto produkcję rur z tego tworzywa. Następne tworzywa: polietylen, polipropylen, polietylen sieciowany powstały w latach 50. XX w.

Polichlorek winylu zastępuje w wielu dziedzinach gospodarki surowce naturalne. Wszelastronność jego zastosowań powoduje, że wśród innych tworzyw sztucznych zajmuje ważne miejsce w światowej produkcji.

W polskim przemyśle procesy produkcji i przetwarzania polichlorku winylu stanowią znaczący dział produkcji przemysłowej. W 2004 roku wyprodukowano 268 tys. ton czystego polichlorku winylu, podczas gdy produkcja polietylenu wyniosła 153 tys. ton, a polipropylenu 143 tys. ton.

Procesy przemysłowe wytwarzania i przetwarzania polichlorku winylu są źródłem emisji wielu związków chemicznych do środowiska pracy, jak również do środowiska naturalnego. Zagadnienia związane z termodestrukcją PVC w przemysłowych procesach technologicznych były wnikliwie badane. Znalezione wiele grup związków, które

są emitowane do powietrza. Podczas przemysłowego przetwarzania tego tworzywa, w powietrzu na stanowiskach pracy mogą występować węglowodory alifatyczne i aromatyczne, aldehydy, ketony, alkohole i estry, pochodne fenoli oraz takie związki nieorganiczne, jak chlorowodór i tlenek węgla [1]. Do powietrza emitowane są również organiczne związki metali. Brak jest danych związanych z oceną narażenia pracowników na te związki. Doniesienia literaturowe dotyczące emisji z PVC organicznych związków metali skupiają się na badaniach skuteczności działania poszczególnych związków stosowanych jako stabilizatory i mają charakter poznawczy z punktu widzenia mechanizmów przemian w tworzywie w czasie jego przetwarzania. Jako stabilizatory dodawane do PVC stosowane są organiczne związki: cyny, kadmu, baru, wapnia, cynku i obecnie wycofywane – związki ołowiu. Tworzą one grupy bardzo zróżnicowane pod względem właściwości fizycznych i chemicznej aktywności. Przykładem mogą być związki cynoorganiczne – dialkilocyny i monoalkilocyny. Organiczne związki metali są najczęściej o wiele bardziej szkodliwe niż związki nieorganiczne i stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka.

W Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym podjęto prace zmierzające do identyfikacji organicznych