

dr inż. WOJCIECH DOMAŃSKI
mgr JOLANTA SURGIEWICZ
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Zagrożenia chemiczne w przemyśle garbarskim

Praca wykonana w ramach Programu Wieloletniego (b. SPR-1) pn. „Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy” dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Skóra zwierząt jest jednym z pierwszych surowców stosowanych przez człowieka. Pierwotnie używano skóry w nieprzetworzonej postaci. Działanie wilgoci, pleśni i bakterii powodowało szybkie zniszczenie wyrobów z nieprzetworzonej skóry. Z biegiem lat człowiek nauczył się jak wydłużyć trwałość, zwiększyć wytrzymałość mechaniczną i podnieść walory estetyczne skóry. Wyprawiona skóra stała się uniwersalnym materiałem o wielkim znaczeniu dla rozwoju cywilizacji. Ze skóry wytwarzano przede wszystkim wyroby powszechnego użytku, jak obuwie, odzież, pasy, torby, namioty, tarcze wojowników, hełmy, elementy zbroi, uprząż dla zwierząt pociągowych, pojemniki i oprawy na dokumenty, pergaminy i księgi. Dzięki technicznemu postępowi skóra znajdowała coraz większe zastosowanie. W ostatnim wieku skóra jako materiał techniczny jest wypierana przez gumę, tworzywa sztuczne i tworzywa skóropodobne. Jednak wyprawiona skóra zapewne długo jeszcze będzie poszukiwanym materiałem do produkcji obuwia, odzieży, wyrobów kalmicznych itp.

Obecność wyrobów skórzanych w codziennym życiu człowieka była możliwa dzięki poznaniu i opanowaniu procesu garbowania. Garbowanie jest to proces wyprawy skóry, w którym odpowiednio przygotowana surowa skóra zostaje przekształcona w skórę wyprawioną o nowych lepszych właściwościach użytkowych.

Procesy i operacje uszlachtiania skór są źródłem emisji wielu substancji chemicznych szkodliwych dla zdrowia. Ro-

dziej i ilość zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach zależy od procesu, wykonywanej operacji oraz zastosowanej technologii [1]. Pracownicy garbarni są potencjalnie narażeni na działanie związków rakotwórczych lub prawdopodobnie rakotwórczych, takich jak: barwniki azowe, benzen, formaldehyd, pentachlorofenol, związki N-nitrozowe, związki arsenu, związki chromu (VI) i pył skórzany [2]. Duże zagrożenie substancjami szkodliwymi dla zdrowia występuje na stanowiskach pracy warsztatu mokrego. Badania prowadzone na stanowiskach pracy warsztatu mokrego wykazały obecność w powietrzu amoniaku, kwasu siarkowego, siarkowodoru [3, 4]. Na oddziałach, gdzie technologia wymagała stosowania siarczynu dimetyloaminy stwierdza się obecność N-nitrozodimetyloaminy. Obok N-nitrozodimetyloaminy często była identyfikowana N-nitrozomorfolina [5, 6]. Obecnie w większości garbarni do garbowania skór są stosowane brzezki chromowe. Brzezki chromowe są to roztwory soli chromu (III). Pracownicy wydziałów zatrudnieni bezpośrednio przy obsłudze procesu garbowania narażeni są na działanie roztworów garbujących. Badania powietrza wskazują na niskie stężenia chromu w powietrzu [7-9]. Wykańczanie kapielowe uważane jest za bezpieczny proces, gdzie stężenie substancji szkodliwych w powietrzu jest stosunkowo niskie [1].

Zupełnie inny rodzaj zanieczyszczeń emitowany jest do powietrza na wydziałach ostatecznego wykańczania. Pracownicy, wykonujący operacje związane z tą częścią obróbki skór, narażeni są na wdychanie rozpuszczalników organicznych, pyłu skóry i barwników azowych [1, 2, 10, 11]. Rodzaj zanieczyszczeń występujących na stanowiskach wykańczania końcowego w wielu wypadkach jest podobny do zanieczyszczeń identyfikowanych na stanowiskach pracy w przemyśle obuwniczym [12].

Procesy garbarskie i zagrożenia

Technika garbowania skóry jest procesem złożonym, składającym się z wielu procesów i operacji technologicznych. Główny proces garbowania skóry poprzedzają liczne procesy chemiczne i operacje mechaniczne, które powszechnie nazywane są warsztatem mokrym. Po wygarbowaniu skóra poddawana jest kolejnym procesom wykańczania, które podnoszą jej walory użytkowe i nadają pożądany wygląd. Procesy i operacje wykańczeniowe dzielą się na wykańczanie kapielowe, zwane też wykańczaniem mokrym oraz wykańczanie właściwe [2, 13, 14, 15].

Procesy i operacje warsztatu mokrego

Pierwszym procesem z licznych procesów warsztatu mokrego jest moczenie. Następuje tu nawodnienie skóry, usunięcie środków konserwujących oraz różnego rodzaju zanieczyszczeń. Moczenie przeprowadza się w wodzie o temperaturze 15–22°C z dodatkiem detergentu, środków działających bakteriostatycznie oraz siarczku sodu lub wodorotlenku sodu. Proces ten prowadzony jest w dołach, cytrokach, bębnach lub w reaktorach typu betoniarka. W garbarniach czerpiących surowiec bezpośrednio z rzeźni proces ten jest niekiedy pomijany.

Kolejnym procesem warsztatu mokrego jest wapnienie. W tym procesie następuje rozluźnienie struktury włóknistej kolagenu skóry, usunięcie naskórka, włosa i zbędnych tkanek. W wyniku rozluźnienia i usunięcia włosa otrzymuje się tzw. „goliznę”. Podczas wapnienia skór futerkowych i kozuchowych proces ogranicza się do rozluźnienia tkanki kolagenu i usunięcia naskórka. Proces prowadzony jest w silnie alkalicznych roztworach (pH 12–13). Do wapnienia sporządza się kąpiele

z wapna palonego, wodorotlenku sodu, siarczku sodu, chlorku sodu. Proces wapnienia prowadzony jest w bębnych w temperaturze 20–22°C.

Po rozluźnieniu tkanki przeprowadza się usuwanie włosa, które może być wykonane chemicznie. Zastosowanie amoniaku, siarczku sodu lub kwaśnego siarczynu sodu powoduje zniszczenie włosa. Innym sposobem pozbycia się włosa ze skóry jest usuwanie mechaniczne na maszynach nazywanych odwłaszarkami w bębnych z niewielką ilością ciepłej wody.

Po zakończeniu wapnienia skór wykonuje się operację mizdrowania, której celem jest usunięcie przylegającej do skóry tkanki mięśniowej i tłuszczowej. Niekiedy operacja ta jest wykonywana po moczeniu skór. Po wapnieniu i mizdrowaniu skóry są poddawane operacji dwojenia na urządzeniach nazywanych dwojarkami.

Po mizdrowaniu i dwojeniu skóry umieszcza się w bębnych z kąpielami odwapniającymi. Roztwory odwapniające zawierają niewielkie ilości kwasów (np. kwasu mlekowego) i soli amonowych (np. siarczynu amonu). Odwapnianie, prowadzone przez około 12 godzin, obniża kwasowości skóry do pH 8. Kolejnym procesem warsztatu mokrego jest wytrawianie. W procesie tym skóry poddawane są działaniu wodnych roztworów enzymów (np. wodne wyciągi z trzustki). Temperatura roztworów roboczych nie przekracza 35°C.

Procesami kończącymi tzw. mokry warsztat są procesy odtłuszczenia i piklowania. Odtłuszczeniu poddawane są skóry o dużej zawartości tłuszczu. Proces wykonywany jest w bębnych. Do mokrych skór dodawany jest rozpuszczalnik organiczny (np. nafta) i emulgator. Po zakończeniu odtłuszczenia, powstała emulsję tłuszczową usuwa się przez odwirowanie lub wysolenie np. 5% roztworem soli kuchennej.

Piklowaniu poddawane są skóry, które w dalszym procesie będą garbowane w brzeczkach chromowych. Proces piklowania zmierza do kolejnego obniżenia pH

skór. Piklowanie prowadzone jest zazwyczaj w roztworze kwasu siarkowego i soli kuchennej (używane są również inne kwasy). Temperatura procesu utrzymywana jest na poziomie 18–20°C. Czas piklowania wynosi 2–8 h i zależy od grubości skóry oraz przewidzianej w dalszym procesie rodzaju kąpeli garbującej.

Kąpiele warsztatu mokrego są rozcieńczonymi roztworami kwasów, wodorotlenków i soli. Wyjątek stanowią alkaliczne kąpiele do wapnienia, które są roztworami stężonego wodorotlenku wapniowego osiągającym wartość do 13 pH.

Sama obsługa urządzeń, w których znajdują się roztwory i są prowadzone procesy nie stwarza bezpośredniego zagrożenia dla pracowników. Niebezpieczeństwo pojawia się przy sporządzaniu tych roztworów, gdzie operuje się stężonymi kwasami i palonym wapnem. Użycie półmasek, okularów ochronnych, rękawic gumowych i fartucha dostatecznie zabezpiecza pracownika przed szkodliwym działaniem tych związków. Inne zagrożenia pojawiają się podczas opróżniania bębnow, cytroków lub reaktorów. Wyładunek przerabianych skór wiąże się ze zwiększoną emisją par i gazów, co objawia się wzmożonym nieprzyjemnym, charakterystycznym dla garbarni zapachem. W powietrzu da się wyczuć zapach amoniaku i amin.

Badania wykazały obecność w powietrzu na stanowiskach mokrego warsztatu niewielkich ilości amoniaku i amin. Nie stwierdzono natomiast obecności w powietrzu N-nitrozodimetyloaminy, o występowaniu której na tych stanowiskach pracy informowali niektórzy badacze [5, 6].

Osobnym zagadnieniem są zagrożenia występujące podczas wykonywania operacji, takich jak mizdrowanie czy dwojenie skóry. Operacje te są przeprowadzane na nasączonych roztworami skórach. Wirujące części maszyn rozpylają w powietrzu wokół stanowiska mgłę kąpeli, która wdychana jest przez pracowników obsługujących urządzenia.

Na zakończenie należy zwrócić uwagę na możliwość zagrożenia zakażenia pracowników chorobami odzwierzęcymi. Szczególnie narażeni są tu pracownicy zajmujący się sortowaniem skór oraz obsługujący urządzenia, w których prowadzony jest proces moczenia.

Garbowanie

Jak już wspomniano, istotą garbowania jest wnikanie cząsteczek garbnika do wnętrza skóry i tworzenie mostków sieciujących między włóknami kolagenu skóry a adsorbowaniem się garbnika na włóknach kolagenu. Zdolność garbowania ma wiele związków chemicznych, nieorganicznych, jak związki chromu (III), cyrkonu (IV), glinu (III), żelaza (III), tytanu (IV) i organicznych np. formaldehyd, glutaraldehyd. Do garbowania skór stosowane są również garbniki pochodzenia roślinnego, jak np.: kora świerka, kora brzozy, kora dębu, drzewo quebracho, owoce szafranu garbarskiego, korzenie badanu. Innymi czynnikami stosowanymi do garbowania skór są syntany – sztuczne garbniki opracowane z myślą zastąpienia garbników roślinnych oraz tłuszcze i rozpuszczalniki organiczne.

W większości garbarni są obecnie stosowane do garbowania skór brzeczkich chromowe. Jony chromu tworzą kompleksy wewnętrzne z aminokwasami. W ten sposób realizowana jest podstawowa reakcja procesu garbowania – tworzenia mostków między włóknami kolagenu. Zasadniczy proces garbowania zachodzi w kąpeli garbującej. Proces sterowany jest przez utrzymywanie takich parametrów technologicznych kąpeli, jak temperatura, pH oraz stężenia substancji garbującej.

Po zakończeniu garbowania skóry wyjmowane są z kąpeli, układane na koźlach i odstawiane, aby dojrzały. Podczas dojrzewania zachodzą nadal reakcje sieciowania i wiązania garbnika z włóknami kolagenu. Proces garbowania zamykają operacje wyciskania i strugania. Pod-

czas wyciskania (na wyżymaczkach) ze skór usuwany jest nadmiar wilgoci. Wyżęte skóry w celu wyrównania grubości są strugane na strugarkach, wyposażonych w szybko wirujące noże.

Pracownicy zatrudnieni przy operacjach garbowania i dojrzewania są w mniejszym stopniu narażeni na substancje szkodliwe dla zdrowia niż obsługa warsztatu mokrego. Podczas garbowania stosowana jest mniejsza liczba substancji chemicznych, a podstawowy surowiec dzięki uprzednim procesom jest jednorodny. Pracownicy obsługujący urządzenia w bardzo małym stopniu są narażeni na działanie szkodliwych wyziewów, które jednak pojawiają się podczas załadunku i wyładunku.

Badania środowiska powietrza na stanowiskach obsługi procesu garbowania nie wykazały obecności w powietrzu chromu (III). Zagrożenie chromem występuje natomiast na stanowiskach obsługi strugarek, gdzie jest on zawarty w pyłe skórzanym powstającym w czasie tej operacji.

Wykańczanie kąpielowe

Celem procesów wykończeniowych jest poprawienie własności skóry i jej uszlachetnienie. Wykańczanie kąpielowe nazywane również mokrym to najczęściej cztery następujące po sobie procesy: neutralizacja, dogarbowywanie, barwienie i natłuszczenie. Powyższe operacje zazwyczaj wykonywane są w tych samych urządzeniach, do których wprowadzane są kolejne kąpiele i ich modyfikatory.

Neutralizację przeprowadza się roztworami zawierającymi substancje odkwaszające, jak np. kwaśny węglan sodu oraz substancje maskujące np. mrówczan sodu. Proces prowadzony jest w temperaturze 30–35°C.

Do dogarbowywania skór garbowanych chromowo stosuje się kąpiele chromowe, jak również kąpiele roślinne lub syntanowe. Czas procesu jest krótki, a

temperatura kąpeli nie przekracza 40°C. Na skład użytej do dogarbowywania kąpeli wpływa rodzaj garbowanej skóry i właściwości jakie ma ona posiadać po zakończeniu garbowania.

Kolejnym procesem wykańczania kąpielowego jest barwienie. Celem procesu jest wyrównanie barwy skóry i nadanie jej estetycznego wyglądu. Do barwienia stosowane są wodne roztwory barwników naturalnych i syntetycznych.

Ostatnim procesem tego etapu produkcji jest natłuszczenie. Natłuszczenie prowadzi się w kąpielach o temperaturze 50–60°C zawierających środki natłuszczające i wykonywane jest zazwyczaj w bębnach. Jako środki natłuszczające stosowane są tłuszcze zwierzęce, tran, oleje roślinne, oleje mineralne oraz środki syntetyczne.

Po natłuszczeniu skóry poddawane są licznym operacjom, takim jak: wyżymanie, wygładzanie, suszenie, nawilżanie, zmiękczenie itp.

Na tym etapie produkcji brak jest informacji o występowaniu zagrożeń substancjami chemicznymi w powietrzu. Badania prowadzone w czasie operacji neutralizacji i dogarbowywania nie wykazały obecności w powietrzu chromu (III).

Niewielkie ilości pyłu wykryto na stanowiskach obejmujących zmiękczenie skór, zwłaszcza skór futerkowych i kozuchowych.

Wykańczanie właściwe

Wykańczanie właściwe obejmuje wiele operacji takich jak: przygotowanie powierzchni, apreturowanie, prasowanie, nakładanie powłok lakierniczych itp. Procesy te prowadzone są w prasach, aparatach natryskowo-suszarniczych, aparatach do apreturowania, międlarkach, suszarkach itp. Celem tych operacji jest nadanie skórze estetycznego wyglądu i pożądanych właściwości lica. W czasie tych operacji skóra jest poddawana działaniu

zarówno czynnikom mechanicznym jak i chemicznym.

Czynniki mechaniczne to m.in.: wyżymanie, prasowanie, szlifowanie itp. Działanie czynników chemicznych sprządkada się w zasadzie do operacji związanych z licem skóry, któremu nadaje się żadaną barwę i fakturę. Skórę poddaje się operacjom uodporniającym na działanie czynników zewnętrznych, takich jak deszcz, błoto, pot itp. Wymagane właściwości osiąga się stosując różnego rodzaju farby, lakiery, kleje, rozpuszczalniki, wypełniacze, zawiesziny tworzyw sztucznych i wiele innych preparatów chemicznych. Obecnie większość preparatów chemicznych stosowanych w przemyśle skórzanym jest przystosowana do rozpuszczania w wodzie, przez co podnosi się bezpieczeństwo pracy. Z drugiej strony – skład chemiczny większości preparatów jest nieznanym, a informacje o nich są chronione przez producentów. Stąd są pewne trudności w ocenie rodzaju związków chemicznych występujących na stanowiskach pracy, gdzie stosowane są tego rodzaju preparaty.

Tak jak wykańczanie właściwe różni się zasadniczo od warsztatu mokrego, garbowania, wykańczania kąpielowego, tak całkowicie inne zanieczyszczenia występują w powietrzu na stanowiskach operacji wykończeniowych. Stosowane tu preparaty są źródłem emisji różnego rodzaju związków chemicznych. Większość stosowanych preparatów jest rozpuszczalnych w wodzie. Przeprowadzone badania wykazały obecność w powietrzu estrów, alkoholi, ketonów, aldehydów i węglowodorów. W próbkach powietrza metodą chromatografii gazowej w połączeniu ze spektrometrem masowym zidentyfikowano takie związki jak: 2,3-dimetyl-4-heptanon, 2-butanon, 4-hydroksy-4-metyl-2-pentanon, 1-furanyletanon, 4-metyl-2-pentanon, 4-metyl-3-penten-2-on, 2-butanal, 2-butoksyetanol, 1-metoksy-2-propanol, 2-etoksy-etanol, 2-okta-

nol, ester glikolu butylowego kwasu octowego, ester etylowy kwasu octowego, ester dimetylowy kwasu szczawiowego, ester metylowy kwasu 2-furano-karboxyowego, ester 2-etylheksylu kwasu octowego, benzen, toluen, styren, etylobenzen, 1,2-dimetylobenzen, 1,4-dimetylobenzen.

* * *

W garbarniach obok podstawowego surowca, jakim są skóry, w czasie produkcji stosuje się różne kwasy, alkalia, sole, garbniki, barwniki, rozpuszczalniki itp. Wszystkie te substancje i preparaty stosowane są w postaci roztworów lub zawiesin wodnych. Roztwory i zawiesiny funkcjonujące w garbarniach jako kąpiele technologiczne nie są obojętne w kontakcie ze skórą rąk i innych części ciała człowieka i mogą być przyczyną różnego rodzaju podrażnień, uszkodzeń i chorób skóry. Bezpośredni kontakt z mokrymi, nasyczonymi kąpielą skórą mają pracownicy warsztatu mokrego, pracownicy zatrudnieni na oddziałach garbowania oraz pracownicy wykańczania mokrego. Narażenie na działanie czynników chemicznych poważnie wzrasta na stanowiskach mechanicznej obróbki skór, gdzie szybko wirujące elementy maszyn w zetknięciu z mokrymi skórą są wytwórcami mgły kąpieli. Operatorzy urządzeń do mizdrowania i zdwijania skór należą do szczególnie narażonych na wdychanie mgły.

Na działanie pyłu garbników roślinnych, barwników, tlenku wapnia, siarczynu chromu i innych związków chemicznych narażeni są pracownicy przygotowujący kąpiele technologiczne. Natomiast czynniki chemiczne w postaci gazowej występują na stanowiskach pracy warsztatu mokrego, zwłaszcza przy rozładunku, przekładaniu mokrych skór i transporcie. Na działanie par rozpuszczalników

organicznych narażeni są pracownicy przygotowujący i stosujący preparaty do wykańczania skór. Obecność par rozpuszczalników stwierdza się również na stanowiskach kontroli, sortowania i magazynowania gotowych skór. Pył skórzany i pył z futer powstaje podczas szlifowania, cięcia, zmiękczenia, strugania itp. Pył ten jest niebezpieczny i szkodliwy dla zdrowia. Operacje, podczas których wytwarzany jest pył skóry są zakwalifikowane jako operacje, podczas których pracownik narażony jest na działanie czynników rakotwórczych.

Obok czynników chemicznych i pyłowych w garbarniach mogą występować zagrożenia czynnikami biologicznymi, takimi jak: bakterie, wirusy lub grzyby powodujące choroby odzwierzęce. Szczególnie narażeni na te czynniki są pracownicy pierwszych procesów i operacji warsztatu mokrego.

Śliskie, mokre i dość często zatłuszczone podłogi są poważnym zagrożeniem występującym w garbarniach. Dlatego podłogi powinny być wykonane z materiałów antypoślizgowych oraz – łatwe w utrzymaniu czystości. Innym zagrożeniem są wirujące i ruchome części maszyn i urządzeń. Wiele urządzeń, takich jak bębny, cytroki, mieszalniki znajdują się na różnych poziomach, przez co konieczna jest budowa schodów, podestów, różnego rodzaju barier, osłon itp.

Innym ważnym czynnikiem zagrażającym zdrowiu pracownikom garbarni jest hałas. Źródłem hałasu są urządzenia wentylacyjne oraz maszyny do mechanicznej obróbki skór.

PIŚMIENNICTWO

[1] Ory F.G., Rahman F.U., Katagade V., Shukla A., Burdorf A.: *Assessment of Exposure to Chemical Agents and Ergonomic Stressors in Tanneries in Kanpur, India*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 58 (10), 732, 1997

[2] *Encyclopaedia of occupational health and safety*. vol. 3, 4-th ed., ILO. Geneva 1998

[3] Wallingford K., Smith B.: *Walk-Through Survey Report at Middlesboro Tanning Company*. Report No. IWS-132-14, 1981 (NIOSH-TIC, RN: 00195586)

[4] HILLS B.: *Walk-Through Survey Report at A.C. Lawrence Leather Company*. Report No. IWS-132-18, 1983 (NIOSH-TIC, RN: 00189587)

[5] Spiegelhalter B.: *Occupational Exposure to N-nitrosamines*. Air Measurements and Biological Monitoring. IARC Sci. Publ. 57, 937, 1984

[6] Fajen J.M.: *Industrial Hygiene Study of Exposed to Nitrosamines*. Proceedings of the First NCI/EPA/NIOSH Collaborative Workshop: Progress on Joint Environmental and Occupational Cancer Studies, May 6-8, 1980, Rockville. 1984 (NIOSH-TIC, RN: 00123099)

[7] Bulikowski W., Tyras H.: *Dermatological evaluation of occupational exposure of tanners to chromium compounds*. Berufs-Dermatosen, 24 (5), 132, 1976

[8] Randall J.A., Gibson R.S.: *Hair Chromium as an Index of Chromium Exposure of Tannery Workers*. Br. J. Ind. Med. 46 (3), 171, 1989

[9] Rounbehler D.P., Reisch J.W., Coombs J.R., Fine D.H., Fajen J.M.: *Occurrence of Nitrosamines in Industrial Atmospheres*. Chemical Hazards in the Workplace, Measurement and Control. ACS Symposium Series No. 149, 343, 1981

[10] Colvert G.M., Fajen J.M., Hills B.W., Halperin W.E.: *Testicular Cancer, Dimethylformamide, and Leather Tanneries*. Lancet 336 (8725), 1253, 1990

[11] Fajen J.M., Hills B.W., Colvert G.M.: *Health Hazard Evaluation Report No. HETA-89-126-2057*. NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1990 (NIOSH-TIC, RN: 00196017)

[12] Perbellini L., Soave C., Corpelloni M.: *L'inquinamento da solventi nei calzaturifici*. Medi. Lavoro 83 (2), 115, 1992

[13] *Poradnik garbarza*. PWT. Warszawa 1953

[14] Rodziewicz O.: *Podstawy technologii garbarstwa*. WSI. Radom 1984

[15] Bienkiewicz K.J.: *Fizykochemia wyprawy skór*. WNT. Warszawa 1986