

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

związków metali przy produkcji i przetwarzaniu polichlorku winylu oraz do oceny narażenia pracowników na te szkodliwe dla zdrowia czynniki chemiczne. Ze względu na brak odpowiednich metod pomiarowych, zagadnienia związane z oceną wielkości zagrożeń związkami metalo-organicznymi nie były dotychczas dostatecznie rozpoznane.

Właściwości i zastosowanie PVC

Polichlorek winylu występuje w różnych postaciach. Twardy PVC lub PVC-U nieplastyfikowany jest odporny na korozję, chemikalia, oleje, czynniki atmosferyczne. Jest łatwy do przetwarzania, łączenia, barwienia i drukowania, lekki, odporny na działanie ognia i samogasnący. Ma doskonałe właściwości izolacyjne. Miękki PVC lub PVC-P plastyfikowany ma doskonałą przejrzystość i elastyczność, odporność na rozdzielanie, jest giętki i odporny na wpływy atmosferyczne, nie przepuszcza tlenu i zapachów. Ze sposobu polimeryzacji polichlorku winylu wynikają również zróżnicowane właściwości fizyczne. E-PVC – otrzymywany na drodze polimeryzacji emulsyjnej ma przezroczystość, wodochłonność i właściwości elektroizolacyjne gorsze niż S-PVC i M-PVC – otrzymywanych na drodze polimeryzacji suspensyjnej i polimeryzacji w masie. Zaletą S-PVC jest łatwiejsze przetwórstwo ze względu na większą rozciągliwość i mniejszą podatność na elektryzację statyczną. S-PVC i M-PVC, dzięki metodom otrzymywania, są bardzo czystymi produktami [2].

Ze względu na zróżnicowane właściwości polichlorku winylu tworzywo to znajduje bardzo szerokie zastosowanie. Obecnie istnieje bardzo bogata oferta handlowa dotycząca różnego rodzaju wyrobów z PVC. Z miękkiego PVC produkowane są węże stosowane w przemyśle chemicznym, spożywczym, elektrochemicznym i w medycynie; kształtowniki o różnych przekrojach stosowane w budownictwie (poręcze lub listwy wykończeniowe); folie stosowane jako wykładziny dachowe, uszczelnienia budowlane, odzież ochronna, worki, a po wzmocnieniu tkaniną siatkową – przenośne nadmuchiwane hale, garaże, cieplarnie. Ponadto, z PVC produkowane są wykładziny podłogowe i ścienne. Polichlorek spieniony (twardy) stosowany jest w budownictwie jako materiał dźwiękochłonny oraz do konstrukcji łodzi, a także w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym. PVC spieniony miękki stosowany jest jako materiał tapicerski w meblarstwie i motoryzacji.

Organiczne związki metali stosowane jako stabilizatory PVC

W celu poprawienia właściwości przetworczych tworzywa, zmiany struktury i właściwości użytkowych, stosuje się różnego rodzaju substancje pomocnicze, np. środki antyadhezyjne, antyblokingowe i rozdzielające, które zmniejszają

lepkość i ułatwiają formowanie tworzywa. We wszystkich technologiach otrzymywania i przetwarzania PVC konieczne jest także stosowanie stabilizatorów termicznych, gdyż pozwalają na jego przetwarzanie w podwyższonej temperaturze i nadają tworzywu wiele niezbędnych cech użytkowych.

- Stabilizatory dodawane do tworzyw:
- zapobiegają przedwczesnej polimeryzacji reaktywnych monomerów
 - przeciwdziałają termicznej degradacji, zapobiegają dehydrochloracji polimerów podczas przetwarzania
 - zwiększają trwałość polimeru zapobiegając jego degradacji w czasie użytkowania
 - zapobiegają lub ograniczają utlenianie lub degradację pod wpływem światła i promieniowania nadfioletowego (zapobiegają odbarwieniu, żółknięciu, czernieniu).

Jako stabilizatory stosowane są organiczne związki ołowiu, kadmu, cynku, baru, cyny, pochodne mocznika, związki epoksydowe. W zależności od zastosowanego organicznego związku metalu zawartego w stabilizatorze różna jest jego skuteczność oraz różne właściwości uzyskanego produktu PVC.

Każda większa, światowa firma, specjalizująca się w przetwórstwie PVC, ma swoją ofertę stabilizatorów. W zależności od rodzaju prowadzonej produkcji stosuje związki lub mieszaniny związków niezbędne przy wytwarzaniu danego produktu. Stabilizatory występują na rynku w postaci preparatów handlowych. Zawartość organicznych związków metali w preparatach – produktach handlowych stabilizatorów wynosi maksymalnie 2-3% w stosunku do substancji bazowych (różnego rodzaju olejów) wchodzących w skład samego stabilizatora. Grupy organicznych związków i wybrane organiczne związki metali, najczęściej stosowane jako stabilizatory do konkretnych wyrobów przemysłowych, przedstawiono w tabeli. Organiczne związki cyny i ołowiu, jako związki najbardziej toksyczne, stosowane są do tworzyw używanych w zastosowaniach technicznych (folie, kable) i budowlanych – w dużej mierze w zastosowaniach zewnętrznych, np. jako pokrycia dachowe, czy drzwi. Organiczne związki cynku, wapnia i magnezu stosowane jako stabilizatory uznano za bezpieczne i produkty PCV zawierające te związki dopuszczono do kontaktu z wodą pitną oraz żywnością.

Zagrożenia dla zdrowia pracowników przemysłu

Organiczne związki cyny, kadmu, cynku, wapnia, baru, stosowane jako dodatki i stabilizatory do produkcji PVC, mogą u ludzi narażonych powodować niekorzystne skutki dla zdrowia. Stosowane w przemyśle stearyniany cynku, magnezu, wapnia działają drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę, powodując wiele zmian miejscowych. Oprócz działania podrażniającego mogą wystąpić: uszkodzenie błon śluzowych oraz przewlekłe stany zapalne. Mogą także być przyczyną kaszlu, bólów głowy oraz objawów ze strony układu pokarmowego – mdłości, wymiotów itp. Organiczne związki cyny mogą,

NIKTÓRE Z ORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW METALI I ICH GRUP STOSOWANYCH JAKO STABILIZATORY DO PRODUKTÓW PVC

Some organic metal compounds, and their groups, used as stabilizers in PVC products

Tioester metylowy	Szttywne folie Butelki
Tioester butylowy	Pokrycia dachowe Nieprzezroczyste arkusze Szttywne folie Butelki Rury
Tioester oktylowy	Pokrycia dachowe Szttywne folie Rury Butelki
Siarczek butylowy	Przezroczyste płyty
Tioglikolan Bis-oktylo dioktylowy Tioglikolan Bis-oktylo dibutylowy	Panele ścienne Siding Profile budowlane Profile okienne
Sebacynian dioktylowy Bis-maleinian dioktylowy	Rury ciśnieniowe i kanalizacyjne Różnego rodzaju folie
Octan cynku	Butelki do wody mineralnej
Stearynian wapnia	Butelki do wody mineralnej Bidony na wodę pitną
Stearynian magnezu	Opakowania do żywności Folie do kontaktu z żywnością
Stearynian ołowiu	Profile okienne Drzwi zewnętrzne Kable
Stearynian baru i cynku	Buty Buty sportowe Kalosze (spody) Tapety Materiały dla przemysłu graficznego Filmy Imitacje skór

oprócz wcześniej wymienionych objawów, powodować ostre zatrucia z utratą świadomości i zaburzeniami ze strony układu nerwowego. Niektóre ze związków stosowanych jako stabilizatory, np. stearynian kadmu, są uznane jako związki rakotwórcze [3]. Metale zawarte w tych związkach w postaci organicznych połączeń są znacznie łatwiej wchłaniane do organizmu człowieka nie tylko przez drogi oddechowe, ale i przez nieuszkodzoną skórę. Zawarte w organicznych związkach cyna i ołów przedostają się do narządów, jak: wątroba, płuca, serce, nerki. Metale ciężkie kumulują się w organizmie, a skutki toksycznego działania mogą ujawnić się po wielu latach [5, 6].

Organiczne związki metali, stosowane jako stabilizatory, nie mają w Polsce określonych i ustanowionych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i najwyższych dopuszczalnych stężeń chwilowych. Jedynie dla jednego z organicznych związków ołowiu tetraetylołowiu, ustanowiono wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia i wartość stężenia chwilowego, w powietrzu na stanowiskach pracy, która wynosi odpowiednio 0,05 i 0,1 mg/m³. Wiele innych państw do oceny narażenia zawodowego, podaje w odniesieniu do metali w postaci związków organicznych wartość normatywu higienicznego, niektóre z nich zaproponowały ponadto konieczność stosowania, wartości chwilowych [6, 7, 8]. Wartości normatywów higienicznych dla organicznych związków ołowiu, kadmu, wapnia oraz cynku zaproponowano dla konkretnych związków tych metali. I tak, dla ołowiu są to: tetraetylołów i tetrametylołów, w odniesieniu do których wartości w różnych krajach różnią się i zawierają odpowiednio w przedziałach od 0,005 do 0,1 mg/m³ i od 0,005 do 0,15 mg/m³. Wartości chwilowe dla tych związków ołowiu zawierają się w przedziale od 0,01 do 0,23 mg/m³. Wartości normatywów higienicznych dla organicznych kadmu, wapnia oraz cynku odnoszą się do stearynianów tych metali organicznych i wynoszą odpowiednio od 0,04 do 0,05 mg/m³, 10 mg/m³, od 10 do 15 mg/m³. Przytoczone wartości dotyczą jedynie pojedynczych organicznych związków metali. Natomiast dla organicznych związków cyny najwyższe dopuszczalne stężenie wynoszące 0,1 mg/m³ i dopuszczalne stężenia chwilowe zawierające się w przedziale od 0,1 do 0,3 mg/m³ odnoszą się do wszystkich związków organicznych cyny i nie uwzględniają zróżnicowanej toksyczności poszczególnych grup chemicznych. Organiczne związki baru nie mają określonych wartości normatywów higienicznych.

Przedstawione wartości normatywów dla organicznych związków metali świadczą o uznaniu ich bardzo zróżnicowanej toksyczności. Z punktu widzenia zagrożenia, jakie stwarzają w środowisku pracy poszczególne organiczne związki metali, można stwierdzić, że najbardziej niebezpieczne są organiczne związki cyny, ołowiu i kadmu. Z tego względu ocena narażenia zawodowego na czynniki chemiczne pracowników zatrudnionych w procesach produkcji i przetwor-

stwa PVC powinna obejmować – poza dotychczas wykonywanymi pomiarami stężeń chlorku winylu, węglowodorów aromatycznych, estrów kwasu ftalowego, chlorowodoru i tlenku węgla – również te szkodliwe dla zdrowia substancje.

Występowanie organicznych związków metali na stanowiskach pracy

Badania wstępne prowadzone w CIOP-PIB, dotyczące rozpoznania emisji związków metaloorganicznych i poziomu ich stężeń występujących przy produkcji i przetwórstwie PVC [9], wykazały obecność tych związków w powietrzu na stanowiskach pracy. Przeprowadzono je w wybranych procesach produkcji i przetwarzania PVC, takich jak: synteza stabilizatora metaloorganicznego, wytłaczanie paneli z PVC typu siding, proces kalandrowania bezbarwnej i barwionej folii technicznej z PVC, w których stosowano różne organiczne związki cyny. Wyniki badań wykazują, że wielkość oznaczanych stężeń była dość zróżnicowana, najmniejsze stężenia od 0,02 do 0,06 mg/m³ obserwowano w procesie tłoczenia sidingu oraz produkcji katalizatora cynoorganicznego – w przedziale od 0,02 do 0,09 mg/m³. Większe stężenia – od 0,02 do 0,21 mg/m³ stwierdzono na stanowiskach kalandrowania folii kolorowej, a w przypadku folii technicznej stężenia organicznych związków cyny zawierały się w przedziale od 0,01 do 0,34 mg/m³. Badania przeprowadzone w przemyśle, w warunkach rzeczywistych, umożliwiły wstępne rozpoznanie wielkości oraz rozkładu emisji związków metaloorganicznych w czasie prowadzenia procesu. Badania związane z emisją organicznych związków metali w środowisku pracy będą kontynuowane w przemyśle i obejmą działy przetwórstwa PVC, w których produkowane są różne produkty przemysłowe.

Podsumowanie

Prace prowadzone obecnie w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym zmierzają do opracowania metody oznaczania organicznych związków metali zawartych w powietrzu na stanowiskach pracy oraz oceny narażenia na te związki metali, które mogą występować na stanowiskach pracy w przemysłowych procesach otrzymywania i przetwarzania PVC. Złożony charakter próbek powietrza, pobranych ze stanowisk pracy przy przetwarzaniu PVC, jest spowodowany zawartością różnych związków pochodzących z tworzywa i wszystkich wprowadzanych dodatków uszlachetniających, jak również innych substancji wchodzących w skład samego stabilizatora. Z tego względu jest konieczne dostosowanie obecnie stosowanych procedur pobierania próbek powietrza oraz procedur analitycznych do oznaczania organicznych związków cyny w innych niż dotychczas badane, procesach przetwarzania PVC. Planowane prace zmierzają do wytypowania układów sorpcyjnych (zestawu sorbentów) zapewniających całkowite pochłó-

nięcie organicznych związków metali zawartych w powietrzu w różnych procesach produkcyjnych oraz parametrów przepływu powietrza i jego objętości. Ponadto, niezbędne jest opracowanie metod oznaczania dla organicznych związków innych metali stosowanych jako stabilizatory podczas produkcji i przetwarzania PVC.

Do badań eksperymentalnych wytypowano szereg procesów produkcyjnych, a w szczególności produkcję folii technicznej i profili budowlanych przeznaczonych dla budownictwa, produkcję rur kanalizacyjnych i kabli. Wyniki pomiarów stężeń tych związków w powietrzu będą stanowiły podstawę do oceny narażenia zawodowego pracowników przetwórstwa i produkcji PVC.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Pośniak M., *Plastyfikowany polichlorek winylu – narażenie na szkodliwe substancje chemiczne w poroście przetwórstwa*. W: *Zagrożenia chemiczne w wybranych procesach technologicznych*. Pod red. M. Pośniak, CIOP, Warszawa 1999
- [2] *Tworzywa sztuczne*. Poradnik. Wyd. V. WNT, Warszawa 2000
- [3] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej 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, zm. DzU z 2005 r. nr 212, poz. 1769)
- [4] *Toksykologia*. Pod red. W. Seńcuka, PZL, Warszawa 2002
- [5] *Genium's Handbook of Safety, Health, and Environmental Data for common hazardous substances*. Genium Publishing Corporation, McGraw-Hill, 1999
- [6] *ACGIH Documentation of The Threshold Limit Values and Biological Exposure Ind., Sixth Edition, Volume 1, Tin, Organic Compounds, 2002*
- [7] *Occupational Exposure Limits for Airborne Toxic Substances*. International Labour Office, Geneva 1991
- [8] *Pocket Guide to Chemical Hazards (CD)*, Department of Health and Human Services, DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-151, September 2005
- [9] Surgiewicz J. *Analiza specyjalna organicznych związków cyny w wybranych procesach produkcyjnych*. Praca niepublikowana, CIOP-PIB, Warszawa 2003

Publikacja opracowana na podstawie badań prowadzonych w ramach programu wieloletniego pn. „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowanego w latach 2005–2007 w zakresie badań naukowych przez Ministerstwo Edukacji i Nauki. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy