



Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

Praca naukowo-badawcza
z zakresu prewencji wypadkowej

**Ocena zagrożeń substancjami chemicznymi w małych
i średnich zakładach przetwórstwa tworzyw
sztucznych oraz opracowanie zaleceń do oceny**

zrealizowana na podstawie

umowy nr TZ/370/35/09/P/1 z dnia 28.07.2009 r. zawartej pomiędzy ZUS i CIOP-PIB

Wykonawcy:

dr Krzysztof M. Benczek

dr inż. Wojciech Zatorski

Warszawa, grudzień 2009 r.

SPIS TREŚCI

1	WPROWADZENIE	2
1.1	Żywyce epoksydowe.....	4
1.2	Aminoplasty	5
2	IDENTYFIKACJA NIEBEZPIECZNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH EMITOWANYCH W TRAKCIE SYNTEZY I PRZETWÓRSTWA TWORZYW EPOKSYDOWYCH I AMINOPLASTÓW	10
2.1	Tworzywa epoksydowe.....	10
2.2	Aminoplasty	17
3	BADANIA IDENTYFIKACYJNE SUBSTANCJI CHEMICZNYCH EMITOWANYCH Z SUROWCÓW BAZOWYCH ORAZ DODATKÓW STOSOWANYCH W CELU MODYFIKACJI I OTRZYMYWANIA TWORZYW EPOKSYDOWYCH.	19
3.1	Warunki pobierania próbek i prowadzenia analizy identyfikacyjnej.....	19
3.2	Wyniki badań identyfikacyjnych.....	20
4	BADANIA IDENTYFIKACYJNE SUBSTANCJI CHEMICZNYCH EMITOWANYCH Z SUROWCÓW BAZOWYCH ORAZ DODATKÓW STOSOWANYCH W CELU MODYFIKACJI I OTRZYMYWANIA AMINOPLASTÓW.....	22
4.1	Warunki pobierania próbek i prowadzenia analizy identyfikacyjnej.....	22
4.2	Wyniki badań identyfikacyjnych.....	24
5	OCENA NARAŻENIA NA NIEBEZPIECZNE SUBSTANCJE CHEMICZNE EMITOWANE W TRAKCIE PRACY Z TWORZYWAMI EPOKSYDOWYMI I AMINOPLASTAMI.	26
5.1	Ocena narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi.....	27
5.1.1	Opis stanowisk pracy	27
5.1.2	Metodyka badań substancji niebezpiecznych na wytypowanych stanowiskach pracy .	32
5.1.3	Wyniki oceny narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi	34
5.2	Ocena narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z aminoplastami	36
5.2.1	Opis stanowisk pracy	36
5.3	Metodyka badań substancji niebezpiecznych na wytypowanych stanowiskach pracy	39
5.3.1	Wyniki oceny narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z aminoplastami	40
6	WYTYCZNE DO OCENY I OGRANICZANIA RYZYKA ZAWODOWEGO ZWIĄZANEGO Z WYSTĘPOWANIEM NIEBEZPIECZNYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH W PROCESACH PRODUKCJI I PRZETWÓSTWA ŻYWIC EPOKSYDOWYCH ORAZ AMINOPLASTÓW.	42
6.1	Procedura oceny ryzyka zawodowego	44
6.2	Ograniczanie ryzyka zawodowego	48
7	WYTYCZNE DOTYCZĄCE BEZPIECZNEJ PRACY Z WYKORZYSTANIEM TWORZYW SZTUCZNYCH DLA PRACOWNIKÓW MAŁYCH I ŚREDNICH PRZEDSIĘBIORSTW	59
8	PODSUMOWANIE	66
9	BIBLIOGRAFIA.....	67
10	ANKIETA DLA PRACODAWCÓW WDRAŻAJĄCYCH OPRACOWANE ROZWIĄZANIA	70

1 Wprowadzenie

Coraz powszechniejsze zastosowanie tworzyw sztucznych w skali świata powoduje rosnący w postępie geometrycznym wzrost produkcji w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. W latach 1950-2007 r. odnotowano 9% średnioroczny wzrost zarówno produkcji, jak i zużycia tworzyw sztucznych: z 1,5 mln ton na początku tego okresu do 260 mln ton w 2007 r.

Jednym z największych producentów i konsumentów tworzyw sztucznych jest Unia Europejska. Jej udział w produkcji światowej, szacowanej w 2007 r. na 260 mln ton, wynosi ok. 25 %. Wartość unijnej produkcji tych artykułów w 2007 r. wyniosła 123 mld Euro i była o blisko 7 % większa niż w roku 2006. Wzrost produkcji zaobserwowano we wszystkich, poza dwoma, krajach członkowskich UE. Najwyższą dynamikę odnotowały: Słowacja (wzrost o 65%), Rumunia (o prawie 50%), Łotwa (o 34%), Polska i Czechy (o 24%). Z kolei najgłębszy, prawie 5 % spadek wystąpił w Danii. Natomiast wartość przetwórstwa i produkcji tworzyw sztucznych ocenia się na około 300 mld Euro, a liczba osób zatrudnionych w Europie w tych branżach na ponad 1,6 mln osób. Kraje, które przed ponad czterema laty weszły do Unii Europejskiej, reprezentują zdecydowanie mniejszy potencjał. Wśród nich największym producentem wyrobów z tworzyw sztucznych jest Polska. Przypada na nią ponad 4 % łącznej produkcji unijnej, (co daje Polsce 6 miejsce wśród wszystkich krajów Unii Europejskiej) i niemal połowa produkcji nowych państw UE.

Według PlasticsEurope, nowe kraje unijne łącznie zużywają ok. 5 mln ton tworzyw sztucznych, a więc ponad 6-krotnie mniej niż UE-15. Co prawda 10 nowych członków Unii ma 4-krotnie mniej mieszkańców niż stara Piętnastka, ale i tak zużycie tworzyw sztucznych jest w niej per capita ponad 2-krotnie mniejsze.

Największy udział w zużyciu tworzyw sztucznych, liczący ok. 2,5 mln ton rocznie, w nowych krajach członkowskich Unii Europejskiej ma Polska.

Polski przemysł chemiczny jest największym rynkiem spośród wszystkich nowych krajów unijnych. Pod względem zużycia tworzyw sztucznych przez przetwórców w krajach europejskich Polska plasuje się na siódmym miejscu.

Wg GUS produkcja tworzyw sztucznych w 2007 roku w Polsce wygląda następująco:

- tworzywa polimeryzacyjne – 1,14 mln ton rocznie
- tworzywa kondensacyjne – 0,7 mln ton rocznie (w tym żywice epoksydowe i aminoplasty).

Część wytworzonych w Polsce tworzyw sztucznych jest kierowana na eksport. Tonażowo nie jest to znaczna ilość (około 20%). Reszta tworzyw sztucznych jest do Polski importowana (ponad 1 mln ton rocznie).

Najwięcej w Polsce produkuje się poliolefin. W październiku 2005 r. uruchomiono w Płocku dwie światowej skali instalacje do produkcji polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) i polipropylenu (PP). Roczny potencjał produkcyjny nowych zakładów wynosi 400 tys. ton PP na bazie technologii Spheripol, należącej do firmy Basell oraz 320 tys. ton HDPE przy użyciu technologii Hostalen,

także na licencji firmy Basell. Wraz z mocami wytwórczymi instalacji do produkcji polietylenu niskiej gęstości (LDPE), roczna wydajność fabryk Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. wynosi około 820 tys. ton poliolefin. Na uwagę zasługują też duże zdolności produkcyjne kauczuków oraz polistyrenu (Synthos S.A.), politereftalanu etylenu, żywic epoksydowych oraz poliestrowych, polichlorku winylu, oraz monomerów do produkcji poliuretanów.

Z uwagi na kryzys finansowy światowy wzrost produkcji tworzyw sztucznych w 2008 roku był o co najmniej 20% mniejszy niż w 2007 r. Mimo to zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne w takich krajach jak Polska powinno osiągnąć kilkuprocentowy wzrost ze względu na wciąż duże dysproporcje w ich wykorzystaniu. W Europie Zachodniej na jednego mieszkańca przypada przeciętnie 100 kg tworzyw sztucznych rocznie, w Polsce szacuje się ten wskaźnik na ok. 50 - 60 kg rocznie.

Branża przetwórstwa tworzyw w Polsce należy do bardzo rozdrobnionych. Obecnie w krajowym przemyśle tworzyw sztucznych działa ponad 16 tys. zakładów i w większości są to średnie i małe zakłady, które stanowią ok. 93% wszystkich podmiotów rynku. Liczba zakładów dużych i średnich, zatrudniających ponad 250 osób, to ok. 2100 przedsiębiorstw. Produkcją wyrobów dla budownictwa zajmuje się ok. 24% zakładów, 22% produkuje opakowania, 5% to producenci rur, profili i płyt, zaś pozostałe 49% przypada na producentów różnego rodzaju innych wyrobów z tworzyw sztucznych. Krajowy przemysł produkcji i przetwórstwa wyrobów z tworzyw sztucznych zatrudnia ponad 100 tys. osób. Jeśli dodamy do tego osoby zatrudnione w zakładach produkujących polimery i monomery liczba ta osiągnie około 150 tys. osób (tabela 1).

Tabela 1. Przeciętne zatrudnienie w polskim przemyśle chemicznym w latach 2005-2007

Wyszczególnienie	Przeciętne zatrudnienie		
	2005	2006	2007
24 - Produkcja wyrobów chemicznych	96,4	98,3	99,0
24.1 - Produkcja podstawowych chemikaliów	26,0	26,0	28,1
24.3 - Produkcja farb i lakierów	5,1	5,5	5,7
24.4 - Produkcja wyrobów farmaceutycznych	22,6	23,4	23,7
24.5 - Produkcja środków myjących i czyszczących, artykułów kosmetycznych i toaletowych	20,6	21,8	19,1
24.6 - Produkcja wyrobów chemicznych pozostałych	10,2	11,9	11,0
25 - Produkcja wyrobów gumowych i z tworzyw sztucznych	115,8	124,3	136,0
Razem 24 + 25	212,2	222,6	235,0

Źródło. „Nakłady i wyniki 2007” – GUS Kwiecień 2007 r. Szczegółowe dane (w rozbiściu na grupy 24.1-24.6) dostępne są tylko dla średnich i dużych przedsiębiorstw (powyżej 49 zatrudnionych). Dane zbiorcze (dla 24 i 25) obejmują też małe firmy (poniżej 49 zatrudnionych).

1.1 Żywice epoksydowe

W Polsce produkcję żywic epoksydowych rozpoczęto w latach pięćdziesiątych w Sarzynie, w tym czasie żywice te stosowano głównie jako składniki wylewek posadzkowych, kleje, szczególnie do metali, wykładziny, spoiny i w celu wytwarzania odlewów w elektrotechnice. Wg danych GUS krajowa produkcja żywic epoksydowych wyniosła około 18 tysięcy ton rocznie w roku 2008. Skala ich faktycznego zastosowania nie jest znana ze względu na duży import oraz eksport tworzyw epoksydowych. Szacuje się jednak, że w Polsce rocznie przetwarza się kilkanaście tysięcy ton żywic epoksydowych.

Dotychczas przeprowadzono bardzo wiele badań, głównie uczulającego działania, substancji do produkcji żywic epoksydowych [1-26].

Substancje te są szczególnie szkodliwe w kontakcie ze skórą, jednak charakteryzują się niskimi prężnościami par, toteż emisja ich do powietrza jest niska i dotychczas poświęcano jej stosunkowo mało uwagi, a doniesienia o zanieczyszczeniach powietrza są nieliczne [27-28].

Żywice epoksydowe są cieczami lub ciałami stałymi o ciężarze cząsteczkowym zazwyczaj nieprzekraczającym 4 000. Cząsteczki tych żywic zawierają, co najmniej dwie grupy epoksydowe. Charakterystyczną grupą zawartą we wszystkich epoksydach jest pierścień heterocykliczny zawierający tlen i dwa atomy węgla. Pierścień ten nazywany jest pierścieniem epoksydowym, oksiranowym lub oksacyklopropanowym. Ulega on łatwo przekształceniom przyłączając grupy zawierające aktywny wodór, takie jak aminowe, karboksylowe, alkoholowe, tiolowe, fenolowe i inne i ulegając polimeryzacji wg mechanizmu kationowego lub anionowego. W takich przypadkach pierścień epoksydowy zostaje otwarty, wytwarzając wiązanie aminowe, estrowe, eterowe lub tioeterowe. W przypadku stosowania związków zawierających wiele grup funkcyjnych tworzą się usieciowane polimery charakteryzujące się znaczną wytrzymałością mechaniczną, dobrą właściwością elektroizolacyjną i silną adhezją do związków polarnych. Reakcje te przebiegają łatwo nawet w stosunkowo niskich temperaturach, co jest jednym z powodów szerokiego zastosowania żywic epoksydowych, które poprzez dodatki rozcieńczalników, wypełniaczy, środków uelastyczniających umożliwiają otrzymywanie tworzyw o pożądanych właściwościach użytkowych. Najpopularniejsze żywice epoksydowe są pochodnymi 2,3-epoksypropylowymi (pochodne glicydylowe), w których grupa ta znajduje się na końcu łańcucha. Najczęściej żywice epoksydowe otrzymuje się w reakcji epichlorohydryny i bisfenolu A [bis(4-hydroksyfenylo)dimetyloetanu] w środowisku silnie alkalicznym [29-31].

Substancje sieciujące i utwardzające powłokę można podzielić na dwie podstawowe kategorie:

- katalizatory, które inicjują reakcje homopolimeryzacji cząsteczek żywicy
- wielofunkcyjne substancje utwardzające reagujące z cząsteczkami żywicy i wspólnie z nimi tworzące powłokę.

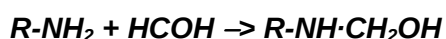
Sieciowanie żywic epoksydowych przebiega w wyniku reakcji grup epoksydowych i/lub hydroksylowych. Zazwyczaj jest to egzotermiczna reakcja addycji. Może ona przebiegać pod wpływem amin pierwszorzędowych lub amin drugorzędowych. Aminy alifatyczne stosowane jako utwardzacze są silnymi alergenami i w wyniku silnego odczynu zasadowego wykazują właściwości żrące. Techniczną wadą takich utwardzaczy jest to, że wiążąc CO₂ i wodę z powietrza, ulegają dezaktywacji. Jako utwardzacze żywic epoksydowych mogą być stosowane również żywice fenolowe. W początkowym etapie fenol reaguje z aldehydem (np. formaldehydem) tworząc alkohole fenolowe, które następnie w wyniku odszczepienia wody i formaldehydu ulegają polimeryzacji. Wzajemne łączenie żywic fenolowych i epoksydowych następuje w procesie eteryfikacji analogicznej jak w przypadku zasad Lewisa. Podobne reakcje zachodzą z udziałem grup hydroksylowych żywic poliestrowych lub akrylowych.

1.2 Aminoplasty

Aminoplasty to polimery melaminowo-formaldehydowe i mocznikowo-formaldehydowe. Otrzymuje się je w wyniku reakcji polikondensacji melaminy lub mocznika z formaldehydem.

Aktualne dane o produkcji aminoplastów w Polsce wskazują na ich bardzo powszechne użycie. W roku 2008 łącznie wszystkich produktów na bazie aminoplastów wyprodukowano ponad 828 tysięcy ton. Wiodącą rolę pełnią aminoplasty na bazie mocznika. Szacuje się, że większą część ich wolumenu produkcji stanowią kleje dla przemysłu drzewnego. W Polsce w roku 2008 wg danych GUS wyprodukowano około 700 tysięcy ton aminoplastów na bazie mocznika. Pozostałe produkty to - aminoplasty melaminowe (115,4 tysięcy ton) oraz aminoplasty na bazie innych surowców (głównie aminowe - 2 300 ton).

W wyniku reakcji związków aminowych z aldehydami (głównie formaldehydem) następuje przyłączenie cząsteczki aldehydu do atomu azotu grupy aminowej z równoczesnym przegrupowaniem atomu wodoru do atomu tlenu grupy aldehydowej. W przypadku użycia formaldehydu powstają związki zawierające struktury metyloaminowe [33]:



Reakcja otrzymywania pochodnych metyloolowych (hydroksymetylowych) przebiega w środowisku wodnym i jest katalizowana zarówno przez jony wodorowe jak i wodorotlenowe. Wartość pH decyduje też o szybkości reakcji mocznika z aldehydem mrówkowym. Procesy te przebiegają wolno w zakresie pH 4-8, zwiększenie pH do wartości powyżej 8 lub obniżenie do zakresu dużej ilości kationów protonowych (poniżej 4) znacznie przyspieszają procesy polikondensacji. Powstałe ugrupowania metyloolowe ulegają dalszej polikondensacji.

Główne substraty do produkcji aminoplastów

Mocznik

Mocznik, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ otrzymuje się metodą ciągłą z ciekłego amoniaku i ciekłego dwutlenku węgla pod ciśnieniem 100-400 atmosfer, w temperaturze 140-200°C. Zwykle produkcja mocznika odbywa się w dużych zakładach chemicznych, gdzie jako surowiec wyjściowy do otrzymywania dwutlenku węgla i amoniaku służy gaz ziemny, powietrze i woda.

Melamina

Melamina, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, jest produktem w postaci białego proszku otrzymywanym w dwuetapowym procesie termicznego rozkładu mocznika do kwasu izocyjanowego z następującą konwersją katalityczną do melaminy lub w procesie wysokociśnieniowej konwersji bez użycia katalizatora. Melamina jest produktem nietoksycznym i niepalnym.

Jedynym producentem melaminy są w kraju Zakłady Azotowe Puławy z możliwościami produkcyjnymi wielkości około 100 tysięcy ton rocznie.

Melamina służy do wyrobu szerokiego asortymentu żywic syntetycznych mających zastosowanie w procesach wytwarzania laminatów dekoracyjnych, płyt drewnopochodnych, klejów, farb i lakierów. Podstawowymi kierunkami zastosowań jest przede wszystkim wytwarzanie laminatów, klejów do drewna i materiałów do formowania (tłoczywa). Najwyższy wzrost zużycia melaminy odnotowujemy się w zastosowaniach niskotonażowych, w produkcji tworzyw sztucznych termoutwardzalnych, klejów, środków zmniejszających palność oraz upłynniaczy do betonów.

Inne aminy i amidy nie mają znaczenia w przemysłowej produkcji aminoplastów.

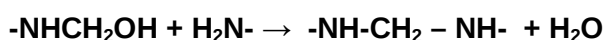
Formaldehyd

W warunkach normalnych formaldehyd jest gazem o charakterystycznej, duszącej woni. Jego temperatura topnienia wynosi -113°C, a temperatura wrzenia 21°C. Dobrze rozpuszcza się w wodzie, do około 40 % wagowych. Roztwór ma słabo kwasowe pH. W handlu najczęściej spotyka się 35-40 % roztwór formaldehydu w wodzie tzw formalinę.

Formaldehyd powstaje podczas niepełnego spalania substancji zawierających węgiel. Otrzymuje się go poprzez utlenianie i odwodornianie metanolu na katalizatorze tlenkowym (molibdeniany żelaza lub bizmutu) lub srebrnym. Stosowany do wyrobu żywic syntetycznych (fenoplastów i aminoplastów), włókien chemicznych, barwników i jako środek odkażający. Jest stosowany również jako środek konserwujący

Metody otrzymywania żywic mocznikowo – formaldehydowych i melaminowo - formaldehydowych

Żywice mocznikowo – formaldehydowe otrzymuje się w wyniku kondensacji mocznika z formaldehydem zawartym w formalinie. Niezależnie od warunków reakcji najpierw powstają grupy hydroksymetylowe. Reakcje tworzenia hydroksymetylomoczników są odwracalne. Mocznik posiada w swojej strukturze 4 aktywne wodory w wyniku, czego może przyłączyć 4 atomy formaldehydu. Jednak w rzeczywistości najczęściej przyłącza się od 1 do 3 cząstek formaldehydu, ponieważ po częściowym podstawieniu kolejne atomy wodoru stają się mniej reaktywne. Powstałe ugrupowania hydroksymetylowe zapewniają żywicom mocznikowym dobrą rozpuszczalność w wodzie. Grupy te są najbardziej trwałe w środowisku obojętnym lub słabo alkalicznym. Przy niższym pH (<7) zachodzi kondensacja grup hydroksymetylowych z utworzeniem wiązań metylowych [34 -37] wg reakcji podanej poniżej.



W środowisku zasadowym mocznik łączy się w mostki dimetylenomocznikowe wg reakcji:



Te dwie reakcje mają podstawowe znaczenie w procesie otrzymywania żywic mocznikowych, przy czym liczba utworzonych mostków metylenowych jest znacznie większa od liczby mostków dimetylenoeterowych. Zbadane stałe szybkości reakcji wskazują, że najbardziej prawdopodobne jest powstawanie kondensatów liniowych, bez pozostawiania wolnych grup aminowych w głównych łańcuchach makrocząsteczki. Szybkość kondensacji jest wprost proporcjonalna do stężenia jonów wodorowych.

Możliwość prowadzenia w odpowiedni sposób reakcji kondensacji jest uwarunkowana uprzednim przereagowaniem dostatecznej ilości formaldehydu z mocznikiem na powstające metylolomoczniki. Dlatego reakcję prowadzi się początkowo w środowisku o pH 7 lub zbliżonym do obojętnego, gdy szybkość kondensacji jest minimalna. Aby metylolomoczniki nie wytrącały się wskutek ograniczonej rozpuszczalności, procesy powinny być prowadzone w podwyższonej temperaturze. Wyższa temperatura jest również celowa z powodu zwiększenia szybkości reakcji. Powstanie dostatecznej ilości grup metylolowych podczas kondensacji sprzyja możliwości przyśpieszenia reakcji - co dokonuje się przez obniżenie pH (zakwaszenie) mieszaniny reakcyjnej. Czas upływający od chwili startu reakcji w środowisku alkalicznym (lub obojętnym) do chwili zakwaszenia jest uwarunkowany jedynie koniecznością utworzenia wymaganej ilości metylolomoczników. Jeśli szybkość ubywania grup metylolowych wskutek reakcji kondensacji, przewyższy szybkość ich powstawania wskutek reakcji addycji (np. przy zbyt niskim pH), a mocznik podstawiony grupami metylowymi, aby różnica mogła być pokryta z zasobu istniejących grup metylolowych, to nastąpi wytrącanie się hydrofobowego polimeru pozbawionego całkowicie

lub częściowo grup hydrofilowych. Wytrącaniu sprzyja także obecność w roztworze nieprzereagowanego mocznika, którego grupy aminowe są w reakcji kondensacji najbardziej reaktywne.

Żywice mocznikowo – formaldehydowe otrzymuje się zwykle przy dużych stężeniach reagentów i przy zmiennych wartościach pH. W środowisku kwaśnym reakcja przebiega do uzyskania żadanego stopnia polikondensacji. Kierunek i szybkość przebiegu reakcji można regulować kształtując pH panujące w mieszaninie reakcyjnej.

W niemodyfikowanych żywicach mocznikowych otrzymywanych w przemyśle stosunek molowy formaldehydu do mocznika wynosi najczęściej od 1,5 do 3. Kondensację prowadzi się dwustopniowo. W pierwszym etapie powstają prekondensaty zbudowane z monomerycznych hydroksymetylomoczników. W drugim etapie w środowisku o pH poniżej 7 kosztem grup hydroksymetylowych tworzą się mostki metylenowe, przy czym ze wzrostem stopnia kondensacji wzrasta hydrofobowość żywic.

W wyniku równowagowej reakcji melaminy ze zubożoną formaliną w temperaturze 80-100°C powstaje mieszanina rozpuszczalnych w wodzie hydroksymetyloamin. Liczba grup hydroksymetylowych przypadająca na 1 cząsteczkę melaminy w tych produktach zależy od stosunku molowego formaldehydu do melaminy. Cząsteczka melaminy może przyłączyć maksymalnie 6 cząsteczek z utworzeniem heksahydroksymetylomelaminy.

Jednak produkty o dobrych właściwościach można już otrzymać przy stosunku molowym formaldehydu do melaminy wynoszącym 2,5-3. Szybkość reakcji hydroksymetylowania wzrasta ze wzrostem pH reakcji. Hydroksymelaminy są słabszymi zasadami niż melamina i zasadowość ich maleje ze wzrostem grup hydroksymetylowych w cząsteczce. Dalsze ogrzewanie wodnego roztworu hydroksymetyloamin powoduje ich polikondensację i wzrost hydrofobowości. Szybkość polikondensacji zależy od pH i jest najmniejsza w zakresie pH = 10-10,5, a poza tym zakresem szybko wzrasta. Podczas polikondensacji w utworzonej żywicy powstają mostki dimetylenoeterowe:



lub metylenowe



gdzie Mel – oznacza resztę melaminy lub hydroksymetylomelaminy.

W środowisku obojętnym lub słabo zasadowym przeważa tworzenie mostków dimetylenoeterowych, natomiast przy pH<7 tworzą się wyłącznie mostki metylenowe, natomiast istniejące już grupy dimetylenoeterowe przechodzą w metylenowe z wydzielaniem formaldehydu. Reakcje polikondensacji tych żywic mogą być przyspieszane przez użycie do syntezy zanieczyszczonej melaminy, produktów jej hydrolizy lub dezaminacji.

Żywice melaminowo-formaldehadowe mają ograniczoną stabilność podczas przechowywania w temperaturze pokojowej. Na trwałość tych żywic wpływa wiele czynników,

takich jak: stosunek molowy reagentów, stopień przereagowania, obecność zanieczyszczeń oraz kwasowość systemu żywicy. Także, podczas przechowywania obserwuje się najpierw odwracalne mętnienie roztworu żywicy, które znika po ogrzaniu. Potem następuje nieodwracalne zmętnienie, następnie wydziela się osad i żywice zaczynają żelować.

Z żywic tych otrzymuje się szereg produktów z grupy aminoplastów:

- tworzywa spienione;
- kleje;
- tłoczywa;
- lakiery.

2 Identyfikacja niebezpiecznych substancji chemicznych emitowanych w trakcie syntezy i przetwórstwa tworzyw epoksydowych i aminoplastów

Analiza procesów technologicznych, stosowanych substancji i preparatów chemicznych oraz dostępnych kart charakterystyk stanowiła podstawę ustalenia niebezpiecznych substancji chemicznych, które występują podczas produkcji i przetwarzania żywic epoksydowych.

Zgodnie z zaleceniami Ministra Zdrowia i Dyrektywy 98/24/WE identyfikacja to objęła substancje chemiczne, które stanowią zagrożenie dla zdrowia pracowników i z tego względu powinny być uwzględnione podczas dokonywania oceny ryzyka zawodowego. Są to czynniki chemiczne sklasyfikowane jako substancje lub preparaty niebezpieczne, z wyjątkiem niebezpiecznych wyłącznie dla środowiska, a więc do co najmniej jednej z 14 ustalonych na podstawie zagrożeń dla zdrowia i właściwości fizykochemicznych następujących kategorii:

- bardzo toksyczna
- toksyczna
- szkodliwa
- żrąca
- drażniąca
- uczulająca
- rakotwórcza
- mutagenna
- działające szkodliwie na rozrodczość
- wybuchowa
- utleniająca
- skrajnie łatwo palna
- wysoce łatwo palna
- łatwo palna.

Przez pojęcie niebezpiecznej substancji chemicznej należy rozumieć także każdy czynnik chemiczny oraz pył, dla którego są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r., Dz. U. nr 217, poz. 1833 ze zm.

2.1 Tworzywa epoksydowe

Identyfikację niebezpiecznych substancji chemicznych emitowanych z tworzyw epoksydowych przeprowadzono dla preparatów produkowanych przez Zakłady Chemiczne Organika-Sarzyna S.A.

Żywice epoksydowe - diany

Podstawowymi składnikami tworzyw epoksydowych są epidiany. **EPIDIAN 5**, **EPIDIAN 6** i **EPIDIAN 57** są to żywice epoksydowe otrzymane z bisfenolu i epichlorohydryny. **EPIDIAN 624** i **EPIDIAN 630** oprócz tych podstawowych składników zawierają dodatek eteru alkilowoglicydowego, **EPIDIAN 6011** zawiera dodatki eteru krezyłowoglicydowego i alkoholu benzylowego.

Żywice epoksydowe otrzymuje się głównie przez kondensację dwuhydroksydwufenylopropanu z epichlorohydryną w środowisku alkalicznym lub w tzw. metodzie pośredniej zwanej również metodą stopową. Są niemodyfikowanymi żywicami stuprocentowymi (bez dodatków, tj. rozpuszczalników, rozcieńczalników, wypełniaczy itp.). W zależności od stosunków molowych substratów oraz parametrów kondensacji powstają poszczególne typy żywic różniące się między sobą wielkością cząsteczki oraz ilością reaktywnych grup epoksydowych i hydroksylowych. Wielkością charakterystyczną dla żywic epoksydowych jest tzw. liczba epoksydowa, która określa zawartość grup epoksydowych w 100g żywicy i ma zasadnicze znaczenie dla ustalenia właściwej ilości utwardzacza.

Utwardzone żywice epoksydowe odznaczają się następującymi cennymi właściwościami:

- minimalnym skurczem podczas utwardzania,
- możliwością utwardzania w temperaturze pokojowej,
- doskonałą przyczepnością do większości materiałów takich jak: metale, szkło, ceramika, drewno itp,
- dobrymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na działanie wielu czynników chemicznych,
- doskonałymi właściwościami dielektrycznymi.

Podstawowe żywice epoksydowe dzięki tak korzystnemu zespołowi właściwości znalazły wiele zastosowań w formie niemodyfikowanej, jak również dzięki możliwościom modyfikacji stanowią bazę do przerobu na różne kompozycje, jak: kleje, kity i szpachlówki, lakiery, kompozycje do zalewania i impregnacji, wylewki posadzkowe.

Przykładowo **Epidian 5** i **Epidian 6** są stosowane do wytwarzania:

- różnego rodzaju chemoodpornych lakierów i emalii bezrozpuszczalnikowych,
- spoiw i syciw,
- klejów utwardzanych na zimno przeznaczonych do: łączenia szkła, metali, ceramiki i tworzyw termoutwardzalnych,
- zalewania i impregnacji,
- kompozycji epoksydowych mających zastosowanie przy wytwarzaniu laminatów epoksydowo — szklanych do celów elektroizacyjnych i konstrukcyjnych, do wytwarzania mas posadzkowych.

Epidiany są produktami drażniącymi. Działają drażniąco na oczy i skórę. Mogą powodować uczulenie w kontakcie ze skórą. Dla Epidianów 624 i 630 występują ograniczone dowody działania rakotwórczego ze względu na zawartość eteru butylowo-glicydylowego zaliczonego do substancji rakotwórczych kategorii 3. Są niebezpieczne dla środowiska. Działają toksycznie na organizmy wodne, mogą powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. Natomiast Epidian 6011 ze względu na zawartość w swoim składzie eteru krezyłowoglicydowego (mutagenny kat. 3) jest sklasyfikowany jako produkt szkodliwy, który może powodować niedwracalne zmiany w stanie zdrowia człowieka. Klasyfikację i zwroty charakteryzujące zagrożenia przykładowych epidianów podano w tabeli 2.

Tabela 2. Klasyfikacja i zwroty zagrożeń przykładowych epidianów.

Nazwa preparatu	Klasyfikacja, zwroty zagrożenia
Epidian 6011	Xn - produkt szkodliwy N - produkt niebezpieczny dla środowiska R 36/38 - działa drażniąco na oczy i skórę R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą R 51/53 - działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. R 68 - możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia człowieka
Epidian 5	Xi – produkt drażniący N – produkt niebezpieczny dla środowiska R 36/38 - działa drażniąco na oczy i skórę R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą R 51/53 - działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
Epidian 6	Xi – produkt drażniący N – produkt niebezpieczny dla środowiska R 36/38 - działa drażniąco na oczy i skórę R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą R 51/53 - działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
Epidian 57	Xi - produkt drażniący N - produkt niebezpieczny dla środowiska R 36/38 - działa drażniąco na oczy i skórę R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą R 51/53 - działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym

Główne niebezpieczne substancje chemiczne stosowane w procesie produkcji epidianów podano w tabeli 3.

Tabela 3. Główne niebezpieczne substancje chemiczne stosowane w procesie produkcji epidianów.

Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]	Symbole i zwroty R
Epichlorohydryna	1	8	Substancja toksyczna, rakotw. Kat.2 R 45 - może powodować raka R 10 - produkt łatwo palny R 23/24/25 - działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu

			Substancja żrąca R 34 - powoduje oparzenia R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą
Bisfenol A,	5	10	Substancja drażniąca, Repro. Kat.3 R62 – możliwe ryzyko upośledzenia płodności R37 – działa drażniąco na drogi oddechowe R41- ryzyko poważnego uszkodzenia oczu R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą
Eter krezyłowoglicydowy	-	-	Substancja szkodliwa, drażniąca, Muta. Kat.3 R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą R 38 - działa drażniąco na skórę R 51/53 - działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym. R 68 - możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia człowieka
Alkohol benzyłowy	240	-	Substancja szkodliwa R20/22 - działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu

Utwardzacze

Utwardzacze do żywic epoksydowych są związkami chemicznymi, które w wyniku reakcji chemicznych powodują przestrzenne usieciowanie żywic, nadając jej cechy kleju, syciwa lub tworzywa chemoutwardzalnego. Utwardzacze typu: pierwszorzędowe i drugorzędowe dwuaminy, wieloaminy alifatyczne i aromatyczne, polimerkaptany zawierające aktywne atomy wodoru reagują tylko z grupami epoksydowymi. Natomiast bezwodniki kwasowe reagują także z grupami wodorotlenowymi, dzięki czemu gęstość usieciowania utwardzonej żywicy jest znacznie większa. Do utwardzania żywic epoksydowych stosuje się także utwardzacze nie zawierające czynnych atomów wodoru, które powodują polimeryzację jonową. Są to kwasy i zasady typu Lewisa, np.: fluorek boru i aminy trzeciorzędowe. Utwardzacze stosowane do utwardzania żywic epoksydowych można podzielić na następujące grupy:

- aminowe
- poliamidowe
- bezwodnikowe
- typu kwasów i zasad Lewisa

Najczęściej stosowane są utwardzacze aminowe. Większość utwardzaczy to modyfikowane roztwory trietylenotetraaminy (CAS 112-24-3 i WE 203-950-6) w węglowodorach aromatycznych takie jak:

- utwardzacz **Z-1**,
- utwardzacz **ET**,
- utwardzacz **PAT**,
- utwardzacz **TFF** zawierający dodatek fenolu,
- utwardzacz **IDA**, będący pochodną izofofonodiaminy,
- utwardzacz **PF** będący mieszaniną poliaminoamidu i zasad Mannicha.

Główne niebezpieczne substancje chemiczne wchodzące w skład wyżej wymienionych utwardzaczy podano tabeli 4.

Tabela 4. Niebezpieczne substancje chemiczne wchodzące w skład utwardzaczy aminowych.

Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]	Symbole i zwroty R
Trietylenotetraamina	1	3	Substancja toksyczna, szkodliwa, produkt żrąca R 21 - działa szkodliwie w kontakcie ze skórą R 23/24/25 - działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu R 34 - powoduje oparzenia R 40 - ograniczone dowody działania rakotwórczego R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą R 48/20/21/22 - działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia R 52/53 - działa szkodliwie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym R 68 - możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
Alkohol benzyłowy	240	-	Substancja szkodliwa R20/22 - działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
Fenol	7,8	-	Substancja toksyczna, szkodliwa, żrąca, Muta. Kat. 3; R68 R23/24/25 – działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu. R34 – powoduje oparzenia. R48/20/21/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia. R68 – Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
Izoforonodiamina	-	-	Substancja szkodliwa, żrąca R20/22 – działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą R34 – powoduje oparzenia. R 43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą

Rozcieńczalniki

Lepkość ciekłych żywic bisfenolowych (dianowych) w temperaturze pokojowej jest zbyt wysoka, dlatego konieczne jest stosowanie rozcieńczalników. Rozcieńczalniki dzielą się na nieaktywne, które nie reagują z żywicą ani utwardzaczem w trakcie sieciowania, oraz aktywne, które posiadają grupy epoksydowe i reagując z utwardzaczami wbudowują się w sieć polimeru. Jako rozcieńczalniki nieaktywne stosuje się związki o niedużej lotności. W tabeli 5 przedstawiono rozcieńczalniki nieaktywne.

Tabela 5. Rozcieńczalniki nieaktywne

Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]	Charakterystyka zagrożeń
4-tert-Butylotoluen	30	-	substancja wysoce łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową i w przypadku spożycia. Jest wchłaniana przez skórę i działa na nią

Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]	Charakterystyka zagrożeń
			drażniąco
Dietylobenzen	100	400	jest to substancja wysoce łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową, i w przypadku spożycia. Jest wchłaniana przez skórę i działa na nią drażniąco
Etylobenzen	100	350	jest to substancja wysoce łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową, i w przypadku spożycia. Jest wchłaniana przez skórę i działa na nią drażniąco
Etylotoluen	100	-	jest to substancja wysoce łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową, i w przypadku kontaktu ze skórą
Ftalan dibutyli	5	10	Substancja toksyczna: może działać szkodliwie na płód (rozrodczość kat. 2). Może wywoływać upośledzenie płodności (rozrodczość kat. 2)
Ftalan dietylu	5	15	Substancja toksyczna, może działać szkodliwie na płód
Ftalan dimetylu	5	10	Substancja toksyczna, może działać szkodliwie na płód
Ftalan bis(2-etyloheksylu)	1	5	Substancja toksyczna, może działać szkodliwie na płód (rozrodczość kat. 2).
Ksilen	100	350	Substancja wysoce łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową. Jest wchłaniana przez skórę i działa na nią drażniąco. Może działać szkodliwie na płód
Metakrylan butylu	100	300	Substancja łatwopalna, działa drażniąco na oczy, układ oddechowy i skórę. Może powodować uczulenie w kontrakcie ze skórą
Metakrylan metylu	10	300	Substancja wysoce łatwopalna, działa drażniąco na oczy, układ oddechowy i skórę. Może powodować uczulenie w kontrakcie ze skórą. Może działać szkodliwie na płód NDS
Octan winylu	10	30	Substancja toksyczna, może działać szkodliwie na płód
Styren	100	350	Substancja łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową. Działa drażniąco na oczy. Jest wchłaniana przez skórę i działa na nią drażniąco. Może działać szkodliwie na płód
Toluen	100	350	Substancja wysoce łatwopalna, działająca szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową. Jest wchłaniana przez skórę. Może działać szkodliwie na płód
Trimetylobenzen	100	170	Substancja łatwopalna, działająca drażniąco na układ oddechowy
Winylotoluen	100	300	Substancja szkodliwa w przypadku narażenia drogą oddechową

Niektóre rozcieńczalniki nieaktywne o silnych właściwościach polarnych takie jak ftalan dibutyli, tetrachloroetylen, 1-fenilo-2,4-dioksan itp. wpływają na właściwości żywicy po utwardzeniu, działając jako antyplastyfikatory, to jest zwiększając moduł sprężystości, twardość i odporność na ściskanie, rozciąganie i zginanie. Działanie antyplastyfikujące przypisuje się

wzajemnym oddziaływaniom grup polarnych zawartych w rozcieńczalniku i żywicy lub wypełnieniu swobodnej przestrzeni w sieci polimeru.

Kolejna grupa rozcieńczalników to rozcieńczalniki aktywne. Przykłady podano w tabeli 6.

Tabela 6. Rozcieńczalniki aktywne.

Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]	Charakterystyka zagrożeń
Eter allilowo-glicydowy	-	-	Substancja łatwopalna, szkodliwa w przypadku narażenia drogą oddechową i w przypadku spożycia. Są ograniczone dowody działania rakotwórczego (kat. 3), może wykazywać działanie mutagenne (kat. 3). Możliwe ryzyko upośledzenia płodności i szkodliwego działania na płód. W przypadku kontaktu ze skórą działa na nią drażniąco i może wywoływać uczulenia. Istnieje poważne ryzyko uszkodzenia oczu
Eter butylowo-glicydowy	-	-	Substancja łatwopalna, szkodliwa w przypadku narażenia drogą oddechową i w przypadku spożycia. Są ograniczone dowody działania rakotwórczego (kat. 3), może wykazywać działanie mutagenne (kat. 3). Możliwe ryzyko upośledzenia płodności i szkodliwego działania na płód. W przypadku kontaktu ze skórą działa na nią drażniąco i może wywoływać uczulenia. Istnieje poważne ryzyko uszkodzenia oczu.
Tlenek styrenu (fenylooksiran)	-	-	Substancja szkodliwa, wykazująca działanie rakotwórcze (kat. 2). Działa silnie drażniąco na oczy.
Eter fenylo-glicydowy	0,6	3	Substancja szkodliwa w przypadku narażenia drogą oddechową i w przypadku spożycia. Wykazuje działanie rakotwórcze (kat. 2), może wykazywać działanie mutagenne (kat. 3). W przypadku kontaktu ze skórą działa na nią drażniąco i może wywoływać uczulenia.
Eter diglicydowy 1,4-butanodiolu	-	-	Substancja szkodliwa, działa szkodliwie w przypadku narażenia drogą oddechową i kontaktu ze skórą. Może wywoływać alergie i działa drażniąco na oczy.

Zasadniczo rozcieńczalniki aktywne zmniejszają twardość żywicy, która staje się znacznie bardziej elastyczna, jednakże ilość rozcieńczalników tego typu, jaką można wprowadzić do żywicy jest ograniczona, gdyż zwiększenie elastyczności prowadzi do obniżenia temperatury zeszklenia i znacznego pogorszenia właściwości wytrzymałościowych. Etery monoglicydylowe wykazują mniejszą lepkość, a więc większe zdolności rozcieńczające przy tej samej ilości w miarę zmniejszaniu cząsteczek. Etery o małych cząsteczkach wykazują wysoką lotność, co jest bardzo niekorzystne ze względu na wysoką szkodliwość tych związków i rzadko są stosowane.

Napełniacze

Napełniacze stosowane są w celu wydłużenia czasu żelowania, zwiększenia stabilności termicznej, ognioodporności, zwiększenia lepkości itp. Napełniacze można podzielić na proszkowe, granulowane i włókniste. Napełniacze proszkowe to najczęściej pył aluminium,

krzemian glinu, koloidalna krzemionka, mączka kwarcowa, sproszkowana miedź, talk itp. Wypełniacze dodaje się w celu otrzymania określonej barwy żywicy, są to najczęściej biel barytowa, biel cynkowa, biel tytanowa, grafit, sadza itp. Napełniacze o budowie włóknistej najczęściej stosowane to: włókna szklane, grafitowe, kwarcowe lub metalowe.

Swoistym rodzajem napełniaczy są tkaniny i maty szklane stosowane przy wytwarzaniu laminatów epoksydowo-szklanych. Napełniacze mogą stanowić zagrożenie wysokimi stężeniami pyłów, np. w trakcie cięcia lub szlifowania wyrobu. Największe zagrożenie związane jest z występowaniem wolnej krystalicznej krzemionki, która w postaci drobnego pyłu może być dodawana do mieszanki.

Środki uelastyczniające

Środki te dodaje się w celu zmniejszenia kruchości, zwiększenia udarności i odporności na szybkie zmiany temperatury [31]. Środki te w znacznym stopniu zmniejszają temperaturę zeszklenia. Z pomocą dodatku takich środków można otrzymać usieciowane żywice o właściwościach elastomerów. Elementami uelastyczniającymi są długie łańcuchy alifatyczne, wiązania eterowe oraz tioeterowe. Środki uelastyczniające mają charakter utwardzaczy reagujących z żywicą, bądź też mogą zawierać grupy epoksydowe i reagować z utwardzaczem tak jak żywica podstawowa. Do utwardzaczy uelastyczniających należą utwardzacze poliamidowe. Do utwardzania na gorąco można stosować polibezwodniki alifatycznych kwasów dikarboksylowych, takich jak polibezwodnik azelainowy i sebacynowy. Polieteroaminy otrzymywane przez amoksydację odpowiednich polieterodioli należą do utwardzaczy reagujących na zimno. Silne właściwości uelastyczniające wykazują polisiarczki reagujące z grupami epoksydowymi poprzez końcowe grupy tiolowe $-SH$.

Jako środki uelastyczniające zawierające grupy epoksydowe można stosować etery glikoli i estry kwasów dikarboksylowych posiadające długie łańcuchy alifatyczne.

Odrębną grupę środków uelastyczniających stanowią ciekłe kauczuki butadienowo-akrylonitrylowe z dwiema końcowymi grupami takimi jak np.: $-OH$; $-COOH$; $-NH_2$ lub epoksydowymi. W utwardzonej żywicy kauczuk jest rozpuszczony w szklistej masie żywicy w postaci mikrokuleczek, dzięki czemu utwardzona żywica wykazuje wysoką udarność i odporność na rozprzestrzenianie się pęknięć.

2.2 Aminoplasty

Jak wspomniano na wstępie aminoplasty są to tworzywa sztuczne będące produktami polikondensacji aldehydów, głównie formaldehydu ze związkami zawierającymi grupy aminowe m.in. z mocznikiem, melaminą, dicyjanodwuamidem, aniliną, guanidyną. Cząsteczki aminoplastów połączone są mostkami metylenowymi ($-NH-CH_2-NH-$) i dimetylenoeterowymi

(-NH-CH₂-O-CH₂-NH-). Aminoplasty znajdują zastosowanie m.in. jako kleje, środki impregnujące, spoiwa do płyt wiórowych, lakiery chemoutwardzalne, produkuje się z nich także artykuły gospodarstwa domowego i elektrotechniczne (łatwo się barwią).

Substancje niebezpieczne występujące podczas produkcji i przetwarzania aminoplastów są to więc głównie substancje bazowe i utwardzacze. Wykaz tych substancji wraz z ich klasyfikacją i charakterystyka zagrożeń przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Substancje niebezpieczne występujące podczas produkcji i przetwarzania aminoplastów.

Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSch [mg/m ³]	Klasyfikacja i zwroty R
Substancje bazowe			
Formaldehyd	0,5	1	Rakotw. Kat. 3 R 40 - ograniczone dowody działania rakotwórczego R23/24/25 - działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu R43 - może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą
Melamina	-	-	Nie sklasyfikowana
Mocznik	-	-	Nie sklasyfikowana
Utwardzacze			
Chlorek amonu	10	20	Substancja szkodliwa R 22- działa szkodliwie po połknięciu; R36 – działa drażniąco na oczy.
Kwas ortofosforowy	1	3	Substancja żrąca R 34 – Powoduje oparzenia
Kwas szczawiowy	1	2	Substancja szkodliwa R 21/22- Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
Azotan amonu (V)	10	-	Substancja utleniająca R8 - Kontakt z materiałami zapalnymi może spowodować pożar R 9 - Grozi wybuchem po zmieszaniu z materiałem zapalnym

Formaldehyd został sklasyfikowany jako substancja toksyczna i żrąca oraz rakotwórcza kategorii 3. W stężeniach powyżej 25-procentowych działa toksycznie w przypadku narażenia drogą oddechową, kontaktu ze skórą i po spożyciu. Wywołuje oparzenia. Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia. Może powodować uczulenia w przypadku kontaktu ze skórą. Objawy zatrucia ostrego: w małych stężeniach, nieco przekraczających stężenia dopuszczalne, wywołuje łzawienie oczu, zaczerwienienie spojówek; w większych (ok. 15 g/ml) - kaszel, ból głowy, uczucie duszności, kołatanie serca. Może spowodować skurcz oskrzeli. W dużych stężeniach, przekraczających 60 mg/ml, może nastąpić skurcz głośni, obrzęk krtani lub obrzęk płuc. Następstwem może być zapalenie płuc. Skażenie skóry roztworem wodnym (formaliny) wywołuje ból, zaczerwienienie i oparzenie chemiczne. Skażenie oczu powoduje ostry stan zapalny spojówek z ryzykiem uszkodzenia rogówki. Drogą pokarmową, w postaci formaliny,

wywołuje oparzenie błony śluzowej jamy ustnej i dalszych części przewodu pokarmowego, bóle brzucha z ryzykiem krwawień i perforacji. Dawka śmiertelna formaldehydu wynosi 30 - 60 ml.

Objawy zatrucia przewlekłego: może powodować zapalenie oskrzeli (u osób nadwrażliwych - astmę oskrzelową), świąd skóry i jej podrażnienie oraz wyprysk alergiczny.

W bibliografii światowej pojawia się wiele doniesień na temat toksycznego wpływu formaldehydu na organizm ludzki [38-44].

3 Badania identyfikacyjne substancji chemicznych emitowanych z surowców bazowych oraz dodatków stosowanych w celu modyfikacji i otrzymywania tworzyw epoksydowych.

W celu identyfikacji emitowanych substancji w warunkach laboratoryjnych, próbki pobierano przepuszczając powietrze przez płuczkę zawierającą węgiel aktywny, następnie przez płuczkę o rozwiniętej wewnętrznej powierzchni zawierającą poszczególne składniki, tj. żywicę bez utwardzacza, oraz kolejno różne utwardzacze i przez następną rurkę zawierającą dwie warstwy węgla aktywnego. Płuczkę utrzymywano w termostатовanej kąpeli wodnej w temperaturze 50°C. Czas pobierania próbki wynosił 180 min. Szybkość przepuszczania powietrza wynosiła 30 l/min.

Badano substancje emitowane w trakcie przetwarzania EPIDIANU 5 utwardzanego przy pomocy utwardzaczy: Z-1, PAC, IDA i TFF zawierających rozcieńczalniki, napelniacze i środki uelastyczniające.

3.1 Warunki pobierania próbek i prowadzenia analizy identyfikacyjnej

Do badań identyfikacyjnych związków chemicznych emitowanych z surowców bazowych oraz dodatków stosowanych w celu modyfikacji i otrzymywania tworzyw epoksydowych i aminoplastów wykorzystano technikę chromatografii gazowej sprzężoną ze spektrometrią mas. Do nastrzyku zastosowano technikę odparowania próbki bez dzielenia strumienia - splitless. Do rozdzielania i oznaczania badanych związków organicznych techniką GC/MS stosowano kolumnę HP-5MS o długości 30 m średnicy wewnętrznej 0,25 mm z usieciowanym 5% difenylu 95% dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 0,25 µm.

Próbki powietrza zawierające substancje emitowane pobierane były na rurki z węglem aktywnym. Dłuższa warstwa węgla desorbowana było 0,5 ml disiarczku węgla w czasie 30 min., i poddawana analizie chromatograficznej.

Parametry pracy chromatografu gazowego i spektrometru mas stosowane podczas analiz przedstawiono poniżej.

Chromatograf gazowy

Temperatura pieca programowana:

Przyrost [°C/min]	Temperatura [°C]	Czas grzania [min]
-	50	5
5	200	5

Temperatura komory wstrzykowej 280 °C

Temperatura transfer line 290 °C

Przepływ helu przez kolumnę 1,0 ml/min

Detektor spektrometrii mas

Temperatura źródła jonów: 250°C

Rodzaj jonizacji: jonizacja elektronami (EI)

Energia jonizacji 70 eV

Moduł autosamplera

Płukanie strzykawki przed wstrzyknięciem rozpuszczalnikiem A : disiarczek węgla

Liczba cykli: 6

Płukanie strzykawki po wstrzyknięciu rozpuszczalnikiem A : disiarczek węgla

Liczba cykli: 6

Objętość nastrzyku: 2 µl

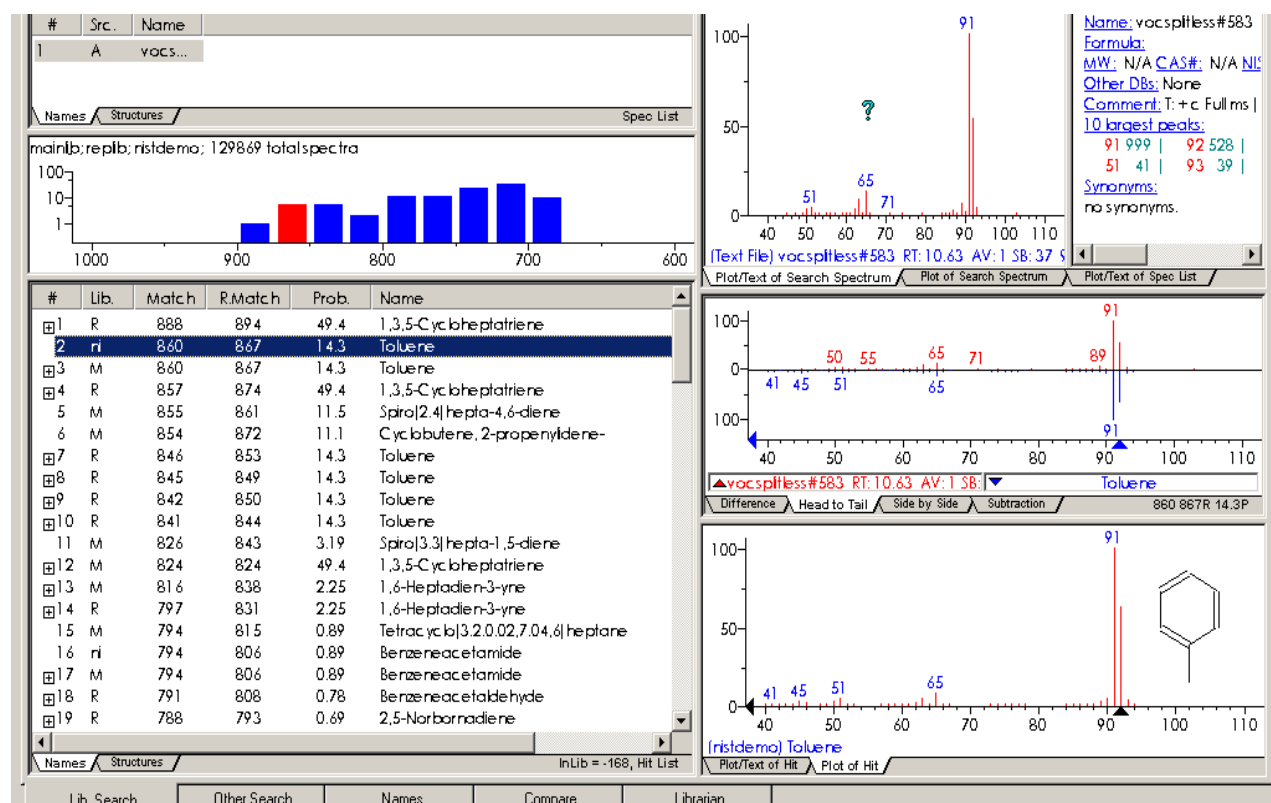
Chromatogramy rejestrowano dla prądu całkowitego TIC dla zakresu jonów od 50 m/z do 550 m/z

3.2 Wyniki badań identyfikacyjnych.

W celu identyfikacji związków wykorzystywano metodę komputerowego określania struktury przez przeszukiwanie biblioteki widm i dopasowanie widma badanego do wzorca z biblioteki. Korzystano z widm referencyjnych zapisanych w dwóch bibliotekach głównych zawierających kilka tysięcy związków: NIST 98 i Wiley 275. We wszystkich przypadkach widma referencyjne zapisane były w formie skrótowej tzn. nazwa związku, masa oraz abundancja odpowiadająca od 5 do 10 największym pikom w widmie, ale zawsze z uwzględnieniem jonu molekularnego. Dopasowania widma dokonywano na podstawie wskaźnika prawdopodobieństwa między widmem nieznanym, a widmem referencyjnym, obliczanego przez system przetwarzania danych. Skala dopasowania była w zakresie od 0, w przypadku braku dopasowania, do 1 lub 100 w przypadku dopasowania idealnego. W niektórych przypadkach obecności zidentyfikowanych związków np.

toluenu, styrenu, ksilenów potwierdzano przez nastrzyknięcie wzorca lub mieszaniny wzorców i porównanie uzyskanych czasów retencji oraz ponownie widm.

Przykładowe okno oprogramowania biblioteki NIST z widmem substancji badanej i referencyjnym widmem toluenu przedstawiono na Rys 1.



Rysunek 1. Okno oprogramowania biblioteki NIST z widmem wzorca toluenu

Zidentyfikowane substancje chemiczne emitowanych z surowców bazowych oraz dodatków stosowanych w celu modyfikacji i otrzymywania tworzyw epoksydowych przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Substancje chemiczne emitowanych z surowców bazowych oraz dodatków stosowanych w celu modyfikacji i otrzymywania tworzyw epoksydowych

Badany preparat	Zidentyfikowane podczas przetwarzania substancje
EPIDIAN	toluen, etylobenzen, m- i p-ksylen.
UTWARDZACZ Z-1	toluen, etylobenzen, alkohol benzylowy Nie stwierdzono obecności trietylenotetraaminy
Utwardzacz PAC	toluen, izomery ksylenu,

Badany preparat	Zidentyfikowane podczas przetwarzania substancje
	alkohol benzylowy Nie stwierdzono obecności trietylenotetraaminy
Utwardzacz IDA	toluen, etylobenzen, izomery ksylenu, alkohol benzylowy. Nie stwierdzono obecności trietylenotetraaminy
Utwardzacz TFF	toluen fenol Nie stwierdzono obecności trietylenotetraaminy
Rozcieńczalniki	W większości przypadków gotowa żywica nie wymaga dodatku rozcieńczalnika, jednakże w przypadku konieczności modyfikowanie lepkości mogą być dodawane następujące substancje: 4-tert-butylotoluen, dietylobenzen, etylotoluen, ftalan dibutyli, ftalan dietylu, ftalan dimetylu, ftalan bis(2-etyloheksylu), metakrylan butylu, metakrylan metylu, octan winylu, styren, trimetylobenzen, winylotoluen itp. Każdorazowo do powietrza emitowane są pary dodawanego rozcieńczalnika.

4 Badania identyfikacyjne substancji chemicznych emitowanych z surowców bazowych oraz dodatków stosowanych w celu modyfikacji i otrzymywania aminoplastów.

Do badań użyto substancji bazowych do produkcji tworzyw melaminowo – formaldehydowej i mocznikowo – formaldehydowej: formaliny, mocznika oraz melaminy oraz komercyjnych klejów na bazie żywic z dodatkami takimi jak utwardzacze (kwas o-fosforowy) i uniepalniaczem (polifosforan amon).

Podczas syntezy aminoplastów nie są wykorzystywane barwniki, ze względu na przezroczystość lub biały kolor tych tworzyw. Często stosuje się wypełniacze, przykładowo: mączka drzewna, mączka ze skorup orzechów, mąka wykowa, włókien itp. Substancje te nie starwarzają zagrożenia podczas stosowania, dlatego nie zostały w opracowaniu poddane analizie.

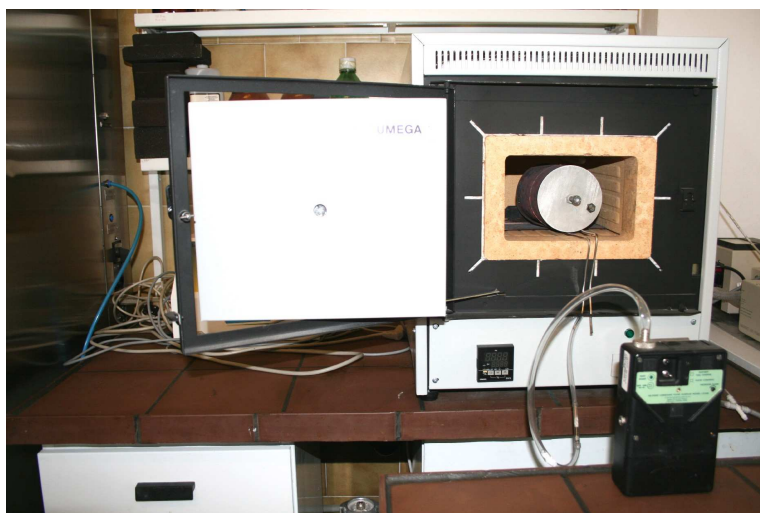
4.1 Warunki pobierania próbek i prowadzenia analizy identyfikacyjnej

Próbki pobrano podczas procesów syntezy prekondensatu oraz momentu gdzie zaczynają się procesy utwardzania prekondensatu pod wpływem temperatury. Badania zostały przeprowadzone dla stosunku molowego formaldehydu do mocznika i melaminy 2:5:1. Taki stosunek molowy bardzo często występuje przy syntezie podstawowych żywic na bazie aminoplastów. Procesy polikondensacji prowadzono w środowisko lekko zasadowym. W trakcie wykonywania pomiarów pobrano dwie próbki podczas syntezy prekondensatów oraz dwie próbki

podczas syntezy w podwyższonej temperaturze. Procesy kondensacji żywic na bazie mocznika prowadzono w temperaturze 60°C a melaminowych w temperaturze 80°C. Czas przygotowania prekondensatów wynosił około 1 godziny. Tak otrzymane prekondensaty żywic do produkcji aminoplastów ogrzewano do wyższej temperatury: 120°C dla prekondensatów mocznikowych, a melaminowych w temperaturze 140°C. Próbki pobierano do rurek z węglem aktywnym przez 20 minut z powietrza komory, gdzie umieszczone były próbki żywic. Obie warstwy węgla aktywnego oddzielnie ekstrahowano disiarczkiem węgla i analizowano metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią masową.

Komora, w której dokonano rozkładu termicznego surowców bazowych (mocznik, melamina) znajdowała się w piecu z możliwością regulacji temperatury do 1100°C.

Próbki powietrza zawierające produkty rozkładu substancji bazowych (mocznik, melamina) pobierano przez 10 minut z powietrza komory, w której panowała temperatura 500°C (rysunek 2).



Rysunek 2. Stanowisko do badania produktów rozkładu termicznego melaminy oraz mocznika.

Do rozdzielania i oznaczania badanych związków organicznych techniką GC/MS stosowano kolumnę HP-1MS o długości 60 m średnicy wewnętrznej 0,25 mm z usieciowanym 5% difenylo 95% dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 0,25 μm .

Parametry pracy chromatografu gazowego i spektrometru mas stosowane podczas analiz przedstawiono poniżej.

Chromatograf gazowy

Temperatura pieca programowana:

Przyrost [°C/min]	Temperatura [°C]	Czas grzania [min]
-	50	2
3	200	5

Temperatura komory wstrzykowej 280 °C

Temperatura transfer line 290 °C

Przepływ helu przez kolumnę 1,0 ml/min

Do nastrzyku zastosowano technikę – splitless

Detektor spektrometrii mas

Temperatura źródła jonów: 250°C

Rodzaj jonizacji: jonizacja elektronami (EI)

Energia jonizacji 70 eV

Moduł autosamplera

Płukanie strzykawki przed wstrzyknięciem rozpuszczalnikiem A : disiarczek węgla

Liczba cykli: 6

Płukanie strzykawki po wstrzyknięciu rozpuszczalnikiem A : disiarczek węgla

Liczba cykli: 6

Objętość nastrzyku: 2 µl

Chromatogramy rejestrowano dla prądu całkowitego TIC dla zakresu jonów od 50 m/z do 550 m/z.

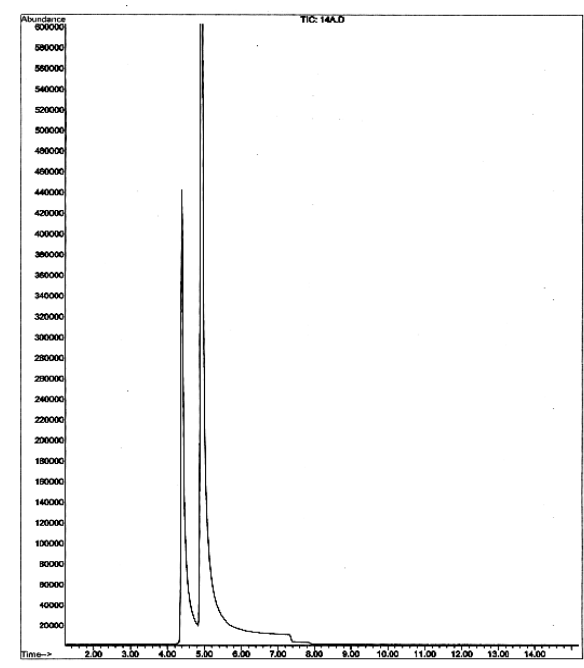
4.2 Wyniki badań identyfikacyjnych.

W celu identyfikacji związków wykorzystywano, podobnie jak w przypadku tworzyw epoksydowych, metodę komputerowego określania struktury przez przeszukiwanie biblioteki widm i dopasowanie widma badanego do wzorca z biblioteki. Korzystano z widm referencyjnych zapisanych w dwóch bibliotekach głównych zawierających kilka tysięcy związków: NIST 98 i Wiley 275.

Zidentyfikowane substancje chemiczne emitowanych podczas przygotowywania prekondensatów żywic mocznikowych, przygotowywania i utwardzania żywic mocznikowo-formaldehydowych, maleinowo-formaldehydowych, oraz rozkładu termicznego głównych surowców do produkcji aminoplastów przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Zidentyfikowane substancje chemiczne

Badany preparat	Zidentyfikowane substancje
żywica mocznikowa - przygotowywanie prekondensatów w temperaturze 60°C	dimetoksymetan; 1,2-propanodiol; 2-metoksy etanol; dimetyloamina; aldehyd octowy; 1,2-epoksyetan.
żywica mocznikowo - formaldehydowych utwardzanie	propan; 1,2-propanodiol; aldehyd octowy; 2-metoksyetanol; dimetyloamina, 1,2-epoksyetan; formaldehyd
żywica melaminowo - formaldehydowych przygotowywanie	dimetoksymetan; ditlenek węgla; aldehyd octowy; 1,2-epoksyetan; Metylododekanol; formaldehyd
żywica melaminowo formaldehydowych utwardzanie	dimetoksymetan; dimetyloamina; 1,2-propanodiol; 1,2-epoksyetan; oktanal, formaldehyd
żywice mocznikowo – formaldehydowych spienianie	<i>ditlenek węgla;</i> <i>etylobenzen;</i> <i>izomery dimetylobenzenu</i> <i>2,4,6,8 - tetrametyloundekan; ester undekanowy</i> <i>kwasu benzoesowego,</i> <i>pochodne chinoliny</i>
żywice mocznikowo – formaldehydowych aplikacja klejów	tiotlenek węgla; 2 – formylohistamina; toluen; tetrachloroetylen; 5,6-dimetylo-6-hydroksytetrawodro-1,3-tiazyno-2-tion, etylobenzen; 1,3-dimetylobenzen; dimetoksymetan; decylohydroksyloamina
żywice mocznikowo – formaldehydowych aplikacja klejów z niepalniaczem polifosforanem amonu	tiotlenek węgla; etylobenzen; 1,3 - dimetylobenzen; p – ksilen; decylohydroksyloamina.
żywice melaminowo - formaldehydowych	azot, acetonitryl
mocznika i melaminy - rozkład termiczny surowców do produkcji aminoplastów (rysunek 3)	Azot, tlenki azotu, amoniak



Rysunek 3. Przykładowy chromatogram uzyskany w trakcie rozkładu termicznego mocznika w temperaturze 500 °C.

5 Ocena narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi i aminoplastami.

Podstawą oceny narażenia na stanowiskach pracy, na których występują szkodliwe substancje chemiczne jest przeprowadzenie pomiarów stężeń tych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, obliczenie na podstawie uzyskanych wyników pomiarów odpowiednich wskaźników narażenia i porównanie ich z wartościami normatywów higienicznych. Dla substancji chemicznych istnieją poziomy stężenia, poniżej których nie będą występowały zmiany w stanie zdrowia pracownika i jego przyszłych pokoleń, nawet, jeżeli wystąpią na stanowisku pracy. Określane są one jako najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS, NDSCh, NDSP).

Pojęcia najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS), najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh), a także najwyższego dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP) określają definicje:

- **Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)** – wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika, w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, określonego w Kodeksie pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń.

- **Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch)** - wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina.
- **Najwyższe Dopuszczalne Stężenie Pułapowe (NDSP)** – wartość stężenia, które ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie.

5.1 Ocena narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi

Ocenę narażenia w warunkach rzeczywistych prowadzono przy stosowaniu żywic epoksydowych na siedmiu stanowiskach:

- nawijania masztów
- wytwarzania taśmy epoksydowo-szklanej
- wytwarzania klinów ciągłych
- przygotowania żywic
- produkcji tłoczywa ciętego
- wytwarzania odgromników
- nawijania rur RSE.

5.1.1 Opis stanowisk pracy

Stanowisko nawijania masztów - stanowisko 1

Stanowisko nawijania masztów przedstawiono na rysunkach 4- 5.



Rysunek 4. Stanowiska nawijanie masztów



Rysunek 5. Stanowisko nawijanie masztów

Na tym stanowisku na metalowy rdzeń pokryty czynnikiem antyadhezyjnym (QZ-13) nawija się włókno szklane nasyczone żywicą Epidian 6 z utwardzaczem PMDA i talkiem, a następnie utwardza w suszarce w temperaturze 120°C. Nad urządzeniem do nawijania włókna jest rozciągnięty drut bezpieczeństwa umożliwiający jego awaryjne zatrzymanie. Pomieszczenie wyposażone jest w wentylację ogólną nawiewno-wyciągową, natomiast suszarka nie posiada oddzielnej wentylacji. Stanowisko wykorzystywane jest sporadycznie – ok. 1,5 miesiąca na rok.

Stanowisko wytwarzania taśmy szkło-epoksydowej (TSE)- Stanowisko 2

Na stanowisku wytwarzania taśmy szkło-epoksydowej (TSE) włókno szklane nasyczone żywicą Epidian 6 nawija się na szpule bez utwardzenia. Pomieszczenie wyposażone jest w wentylację ogólną nawiewno-wyciągową.

Stanowisko wytwarzania klinów ciągłych – Stanowisko 3

Stanowisko wytwarzania klinów ciągłych przedstawiono na rysunkach 6, 7.

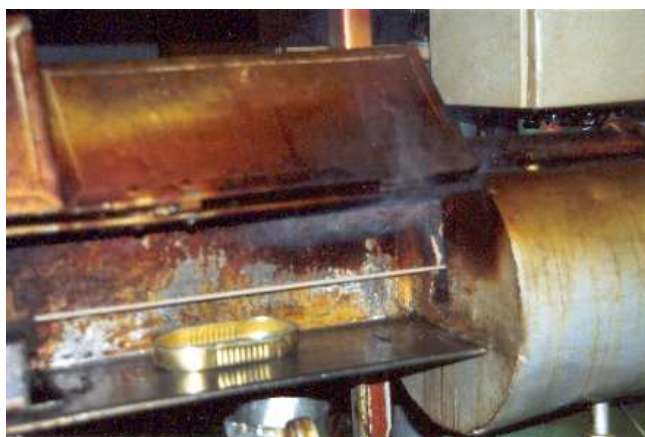


Rysunek 6. Stanowisko wytwarzania klinów ciągłych.



Rysunek 7. Stanowisko wytwarzania klinów ciągłych.

Na stanowisku tym włókno szklane nasycane żywicą Epidian 6 i Epidian 2 z utwardzaczem PMDA i talkiem, utwardzaczem HY 918 i przyspieszaczem DY 062 (skład zależy od rodzaju profilu) formuje się i utwardza w formach metalowych i tunelach grzewczych w temperaturze 260÷300°C. Pomieszczenie wyposażone jest w wentylację ogólną nawiewno-wyciągową, oraz okapowy wyciąg wentylacji miejscowej (rysunek 8).



Rysunek 8. . Stanowisko klinów ciągłych – wylot z tunelu.

Stanowisko do przygotowania żywic – Stanowisko 4

Stanowisko do przygotowania żywic przedstawiono na rysunkach 9, 10.



Rysunek 9. Stanowisko do przygotowania żywic.



Rysunek 10. Stanowisko do przygotowania żywic.

Na stanowisku tym składniki żywic są grzane i mieszane. Czynności te odbywają się w sposób automatyczny. Pomieszczenie wyposażone jest w wentylację ogólną nawiewno-wyciągową.

Stanowisko wytwarzania tłoczywa ciętego- Stanowisko 5

Na stanowisku wytwarzania tłoczywa ciętego włókno szklane nasycone żywicą Epidian 5 i Epidian 2 z utwardzaczem PMDA, acetonem i talkiem, formuje się i utwardza wstępnie w tunelach grzewczych w temperaturze $100\div 150^{\circ}\text{C}$, następnie chłodzi i tnije na drobne elementy. Pomieszczenie wyposażone jest w wentylację ogólną nawiewno-wyciągową, piec do wstępnego utwardzania jest zamknięty i wentylowany.

Stanowisko montażu odgromników – Stanowisko 6

Stanowisko montażu odgromników przedstawiono na rysunku 11, 12.



Rysunek 11. Stanowisko montażu odgromników – dozownik żywicy.



Rysunek 12. Stanowisko montażu odgromników automatyczna linia.

Na stanowisku tym ręcznie składa się elementy odgromnika, które taśmowo podawane są do automatycznego napełniania żywicą epoksydową z utwardzaczem, następnie końcówki odgromnika są ręcznie lutowane na stanowisku wyposażonym w wentylację miejscową, odgromniki są automatycznie sprawdzane i pakowane.

Stanowisko nawijania rur RSE – Stanowisko 7

Stanowisko nawijania rur RSE przedstawiono na rysunku 13.



Rysunek 13. Stanowisko nawijania rur RSE.

Na stanowisku tym na metalowy rdzeń pokryty czynnikiem antyadhezyjnym własnej produkcji złożonym z wosku, olejów i silikonu, nawija się włókno szklane nasyczone żywicą Epidian 6 z utwardzaczem HY 918 (bezwodnik dikarboksylowy), a następnie utwardza, mechanicznie obrabia końcówki, zaciska okucia i przekazuje do nałożenia poprzez wtrysk pokrycia z silikonu. Nad urządzeniem do nawijania włókna jest rozciągnięty drut bezpieczeństwa umożliwiający jego awaryjne zatrzymanie.

5.1.2 Metodyka badań substancji niebezpiecznych na wytypowanych stanowiskach pracy

Węglowodory aromatyczne

Węglowodory aromatyczne oznaczano na chromatografie gazowej firmy Hewlett Packard model HP 6890 z kwadropulowym detektorem spektrometrii mas (MSD).

Parametry pracy chromatografu gazowego i spektrometru mas stosowane podczas analiz przedstawiono poniżej.

- Kolumna: HP-1 o długości 50 m średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym 100%dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 1 µm.
- Temperatura pieca programowana:

Przyrost [°C/min]	Temperatura [°C]	Czas grzania [min]
-	50	5
5	200	5

- Temperatura komory wstrzykowej 150°C
- Przepływ gazu nośnego 1,5 ml/min

Detektor spektrometrii mas

- Temperatura źródła jonów: 250°C
- Rodzaj jonizacji: jonizacja elektronami (EI)
- Energia jonizacji 70 eV

Moduł autosamplera

- Płukanie strzykawki przed wstrzyknięciem rozpuszczalnikiem A : disiarczek węgla
- Liczba cykli: 6
- Płukanie strzykawki po wstrzyknięciu rozpuszczalnikiem B : metanol
- Liczba cykli: 6
- Objętość nastrzyku: 2 µl

Epichlorohydryna

Oznaczanie stężeń epichlorohydryny przeprowadzono zgodnie z normą PN-81/Z-04029.01 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości epichlorohydryny. Oznaczanie epichlorohydryny na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbek.

Oznaczanie tego związku w roztworach po desorpcji z węgla aktywnego disiarczkiem węgla wykonano na chromatografie gazowym firmy Hewlett Packard z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, z oprogramowaniem sterującym Chemistation i autosamplerem w następujących warunkach:

- Kolumna: HP-1 o długości 50 m średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym 100%dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 1 μ m.
- Temperatura pieca 90 °C
- Temperatura komory wstrzykowej 175°C
- Przepływ gazu nośnego 1,5 ml/min
- Temperatura detektora FID 220°C
- Dzielnik próbki 10 : 1
- Objętość nastrzyku: 1 μ l

Ftalan dibutyłu

Oznaczanie stężeń ftalanu dibutyłu wykonano zgodnie z normą PN-89/Z-04208/04 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości estrów kwasu ftalowego. Oznaczanie ftalanu dwubutyłu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej.

Oznaczanie tego związku w roztworach po desorpcji z żelu krzemionkowego etanolem wykonano na chromatografie gazowym firmy Hewlett Packard z oprogramowaniem sterującym Chemistation i autosamplerem w następujących warunkach:

- Kolumna: HP-1 o długości 50 m średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym 100%dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 1 μ m.
- Temperatura pieca 250 °C
- Temperatura komory wstrzykowej 285°C
- Przepływ gazu nośnego 1,5 ml/min
- Temperatura detektora FID 300°C
- Dzielnik próbki 20 : 1
- Objętość nastrzyku: 1 μ l

Trietylenotetraamina

Oznaczanie stężeń trietylenotetraaminy wykonano zgodnie z normą PN-91/Z-04220/02 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości trójetylenoczteroaminy. Oznaczanie trójetylenoczteroaminy na stanowiskach pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

Oznaczanie trietylenotetraaminy wykonano na chromatografie cieczowej firmy Gynkotek z detektorem UV i autosamplerem, kolumną Spherisorb 5 ODS

Warunki pracy chromatografu były następujące:

- przepływ fazy ruchomej 1,5 ml/min
- temperatura kolumny temperatura otoczenia
- długość fali analitycznej detektora UV 250 nm

- dozowanie próbki (autosampler) 50 µl
- faza ruchoma o składzie acetonitryl/woda w stosunku 90:10

4,4'-diaminodifenylometan

Oznaczanie stężeń 4,4'-diaminodifenylometanu przeprowadzono zgodnie z metodą NIOSH 5029.

Oznaczanie 4,4'-diaminodifenylometanu wykonano na chromatografie cieczowym firmy Gynkotek z detektorem UV i autosamplerem, kolumną SUPELCOSIL™ LC-18 wraz prekolumną.

Warunki pracy chromatografu były następujące:

- przepływ fazy ruchomej 1,0 ml/min
- temperatura kolumny temperatura otoczenia
- długość fali analitycznej detektora UV 254 nm
- dozowanie próbki (autosampler) 50 µl
- faza ruchoma o składzie 0,1 N roztwór octanu sodu w mieszaninie acetonitryl/woda w stosunku 30:70

5.1.3 Wyniki oceny narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi

Wyniki oceny narażenia na czynniki chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki oceny narażenia na czynniki chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z tworzywami epoksydowymi

Ocena zgodności warunków pracy z NDS					
Badane stanowisko	Badana substancja chemiczna	Wskaźnik narażenia średnie stężenie ważone Cw (mg/m ³)	Czas poboru próbki t _n (min)	NDS (mg/m ³)	Krotność NDS
Stanowisko 1	toluen	p.o.m	360	100	-
	etylobenzen	nw	360	100	-
	ksyleny	p.o.m	360	100	-
	epichlorohydryna,	nw	360	1	-
	4,4'- diaminodifenylometan	nw	360	-	-
Stanowisko 2	toluen	nw	360	100	-
	etylobenzen	nw	360	100	-
	ksyleny	nw	360	100	-

Ocena zgodności warunków pracy z NDS					
Badane stanowisko	Badana substancja chemiczna	Wskaźnik narażenia średnie stężenie ważone C _w (mg/m ³)	Czas poboru próbki t _n (min)	NDS (mg/m ³)	Krotność NDS
	epichlorohydryna	nw	360	1	-
Stanowisko 3	toluen	p.o.m	360	100	-
	etylobenzen	p.o.m	360	100	-
	ksyleny	p.o.m	360	100	-
	epichlorohydryna	nw	360	1	-
	ftalany dibutyłu*	2,5	360	5	0,5
Stanowisko 4	toluen	nw	360	100	-
	etylobenzen	nw	360	100	-
	ksyleny	nw	360	100	-
	epichlorohydryna	nw	360	1	-
	trietylenotetraamina	nw	360		-
Stanowisko 5	toluen	nw	360	100	-
	etylobenzen	p.o.m	360	100	-
	ksyleny	nw	360	100	-
	epichlorohydryna	nw	360	1	-
	trietylenotetraamina	nw	360	1	-
	aceton	58	360	600	0,096
Stanowisko 6	toluen	nw	360	100	-
	etylobenzen	nw	360	100	-
	ksyleny	nw	360	100	-
	epichlorohydryna	nw	360	1	-
	trietylenotetraamina	nw	360	1	-
Stanowisko 7	toluen	p.o.m	360	100	-
	etylobenzen	p.o.m	360	100	-
	ksyleny	p.o.m	360	100	-
	epichlorohydryna	nw	360	1	-
	trietylenotetraamina	nw	360	1	-

p.o.m – poniżej oznaczalności metody; nw - nie wykryto, *W próbce 15 min oznaczone stężenie wyniosło 27,1 mg/m³, co stanowi 2,71 wartości NDSch.

Na badanych stanowiskach w powietrzu mogą występować następujące szkodliwe substancje: aceton, benzen, toluen, kumen itp. rozpuszczalniki organiczne oraz epichlorohydryne, ftalanu dibutyli, trietylenotetraamine, 4,4'-diaminodifenylometanu (PMDA), pochodzące ze stosowanych żywic i utwardzaczy. W wyniku przeprowadzonych analiz czystości powietrza nie stwierdzono występowania stężeń czynników chemicznych i pyłów przekraczających 0,5 NDS. Na stanowisku wytwarzania klinów ciągłych stwierdzono przekroczenie NDSC dla ftalanu dibutyli. Wysokie stężenie ftalanu dibutyli występowało jedynie w jednym przypadku u jednego pracownika, u dwóch pozostałych pracowników wykonujących analogiczne czynności wysokich stężeń ftalanu nie stwierdzono. Może to być przypadkowe. Należy przeanalizować sposób postępowania pracowników, gdyż być może przy prawidłowym wykonywaniu czynności tak wysokie stężenia ftalanów nie powinny występować. Jeżeli wysokie stężenie wynika z przyjętego sposobu postępowania, należy ten sposób zmodyfikować, aby ograniczyć emisję tego związku do powietrza.

5.2 Ocena narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z aminoplastami

Ocenę narażenia prowadzono przy zastosowaniu aminoplastów na pięciu stanowiskach:

- wytwarzania spienionych aminoplastów
- formowania i prasowania płyt wiórowych
- produkcji elementów drewnopochodnych
- produkcji prekondensatów na bazie aminoplastów
- produkcji tłoczyw na bazie aminoplastów.

5.2.1 Opis stanowisk pracy

Stanowisko wytwarzania spienionych aminoplastów – Stanowisko 1

Stanowisko do spienienia pianek na bazie żywic mocznikowo - formaldehydowych jest najczęściej mobilne. Składa się ono ze zbiorników na reagenty (żywica, utwardzacz), kompresora dzięki, któremu wtłacza się pomiędzy reagenty powietrze (jako środek spieniający) oraz agregatu z głowicą mieszającą. Główne zastosowania to: wtryskowe ocieplanie budynków mieszkalnych przemysłowych, gospodarczych. Tworzywa te często także stosowane są w górnictwie i rolnictwie. Natrysk pianki krylaminowej pokazuje rysunek 14.



Rysunek 14. Natrysk stropodachu pianką krylaminową.

Stanowisko formowania i prasowania płyt wiórowych – Stanowisko 2

Płyty wiórowe są sklejane w procesach prasowania przez różnego typu kleje zawierające formaldehyd, jak: mocznikowo – formaldehydowe, melaminowo – formaldehydowe, mieszane (melaminowo – mocznikowo formaldehydowe) oraz fenolowo – formaldehydowe. Prasowanie zachodzić w sposób jednostopniowy, dwustopniowy lub ciągły. Na rysunku 15 przedstawiono stanowisko wstępnego formowania płyty wiórowej natomiast na rysunku 16 linię technologiczną do produkcji płyt prasowanych.



Rysunek 15. Proces wstępnego formowania płyt w formach i na blachach obiegowych



Rysunek 16. Linia technologiczna produkcji płyt wiórowych.

Stanowisko produkcji elementów drewnopochodnych - Stanowisko 3

Stanowisko obejmuje pracowników pracujących przy produkcji:

- forniru (rysunek 18)
- sklejk
- laminowanego drewna (płyty)
- płyty MDF (rysunek 17)
- oraz paneli drewnianych.

Używane aminoplasty to kleje zawierające formaldehyd jak: moczniowo – formaldehydowe, melaminowo – formaldehydowe, mieszane (melaminowo – moczniowo formaldehydowe).



Rysunek 17. Linia technologiczna produkcji płyt MDF.



Rysunek 18. Proces fornirowania płyty wiórowej.

Stanowisko produkcji prekondensatów na bazie aminoplastów - Stanowisko 4

Opisane stanowiska obejmują pracowników zatrudnionych przy produkcji prekondensatów z żywic mocznikowo – formaldehydowych oraz melaminowo – formaldehydowych.

Stanowisko produkcji tłoczyw na bazie aminoplastów - Stanowisko 5

Opisane stanowiska obejmują pracowników zatrudnionych przy produkcji tłoczyw z żywic mocznikowo – formaldehydowych oraz melaminowo – formaldehydowych. Są to operatorzy wtryszakrek oraz pras do produkcji tłoczyw.

5.3 Metodyka badań substancji niebezpiecznych na wytypowanych stanowiskach pracy

Formaldehyd

Oznaczanie formaldehydu w powietrzu przeprowadzono zgodnie z metodą zalecaną, opublikowaną w Podstawach i Metodach Oceny Środowiska Pracy z 1999, nr 22, s. 96-100.

Oznaczanie formaldehydu wykonano na chromatografie cieczowym firmy Merck Hitachi z detektorem UV i autosamplerem, kolumną Resteck Ultra C18 (150 x 4,6 mm) wraz z prekolumną.

Warunki pracy chromatografu były następujące:

- przepływ fazy ruchomej 2,0 ml/min
- temperatura kolumny temperatura otoczenia
- długość fali analitycznej detektora UV 360 nm
- dozowanie próbki (autosampler) 50 µl
- faza ruchoma o składzie acetonitryl/woda w stosunku 55:45

Węglowodory aromatyczne

Węglowodory aromatyczne oznaczano na chromatografie gazowym firmy Hewlett Packard

model HP 6890 z kwadropulowym detektorem spektrometrii mas (MSD).

Parametry pracy chromatografu gazowego i spektrometru mas stosowane podczas analiz przedstawiono poniżej.

- Kolumna: HP-1 o długości 50 m średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym 100%dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 1 µm.
- Temperatura pieca programowana:

Przyrost [°C/min]	Temperatura [°C]	Czas grzania [min]
-	50	5
5	200	5

- Temperatura komory wstrzykowej 150°C
- Przepływ gazu nośnego 1,5 ml/min

Detektor spektrometrii mas

- Temperatura źródła jonów: 250°C
- Rodzaj jonizacji: jonizacja elektronami (EI)
- Energia jonizacji 70 eV

Moduł autosamplera

- Płukanie strzykawki przed wstrzyknięciem rozpuszczalnikiem A : disiarczek węgla
- Liczba cykli: 6
- Płukanie strzykawki po wstrzyknięciu rozpuszczalnikiem B : metanol
- Liczba cykli: 6
- Objętość nastrzyku: 2 µl

5.3.1 Wyniki oceny narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z aminoplastami

Wyniki oceny narażenia na czynniki chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z aminoplastami przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Wyniki oceny narażenia na czynniki chemiczne emitowane w warunkach przemysłowych w trakcie pracy z aminoplastami

Ocena zgodności warunków pracy z NDS					
Badane stanowisko	Badana substancja chemiczna	Wskaźnik narażenia średnie stężenie ważone C _w (mg/m ³)	Czas poboru próbki t _n (min)	NDS (mg/m ³)	Krotność NDS
Stanowisko 1	toluen	p.o.m	360	100	-
	etylobenzen	nw	360	100	-
	ksyleny	p.o.m	360	100	-
	formaldehyd	0,1	360	0,5	0,2
Stanowisko 2	toluen	p.o.m	360	100	-

Ocena zgodności warunków pracy z NDS					
Badane stanowisko	Badana substancja chemiczna	Wskaźnik narażenia średnie stężenie ważone C _w (mg/m ³)	Czas poboru próbki t _n (min)	NDS (mg/m ³)	Krotność NDS
	etylobenzen	p.o.m	360	100	-
	ksyleny	p.o.m	360	100	-
	formaldehyd	1,58	360	0,5	3,16
Stanowisko 3	toluen	nw	360	100	-
	etylobenzen	nw	360	100	-
	ksyleny	nw	360	100	-
	formaldehyd	0,42	360	0,5	0,85
Stanowisko 4	toluen	p.o.m	360	100	-
	etylobenzen	p.o.m	360	100	-
	ksyleny	p.o.m	360	100	-
	formaldehyd	0,56	360	0,5	1,12
Stanowisko 5	toluen	nw	360	100	-
	etylobenzen	p.o.m	360	100	-
	ksyleny	nw	360	100	-
	formaldehyd	0,1	360	0,5	0,2

p.o.m – poniżej oznaczalności metody
nw- nie wykryto

W wyniku przeprowadzonych pomiarów na stanowiskach pracy z aminoplastami stwierdzono obecność formaldehydu w stężeniach przekraczających wartość NDS (0,5 mg/m³).

W przypadku **stanowisk 1- 5** ekspozycję na formaldehyd determinują:

- rodzaj użytej żywicy, stosunek molowy substratów w stosunku do formaldehydu,
- warunki prowadzenia procesu, temperatura otoczenia, rodzaj agregatu spieniającego, gęstość pianki,
- miejsce wykonania natrysku (strefa zamknięta czy otwarta)
- systemy wentylacji miejscowej i ogólnej.

6 Wytyczne do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w procesach produkcji i przetwórstwa żywic epoksydowych oraz aminoplastów.

Różnorodność stosowanych substancji i preparatów chemicznych w procesach produkcji i przetwarzania tworzyw sztucznych, w tym żywic epoksydowych i aminoplastów stwarza potrzebę prowadzenia właściwego nadzoru nad bezpieczeństwem i higieną pracy przy stosowaniu tych czynników, często niebezpiecznych dla zdrowia człowieka. Higieniczny nadzór nad warunkami środowiska pracy i ocena narażenia zawodowego na substancje chemiczne należą do najważniejszych działań na rzecz ochrony zdrowia pracowników. Znajomość zagrożeń stwarzanych przez te czynniki pozwala, przewidywać skutki zdrowotne, a także odpowiednio wcześniej stosować środki profilaktyczne w celu poprawy warunków pracy. Dlatego też najważniejszym obowiązkiem pracodawcy jest systematyczne przeprowadzanie oceny ryzyka zawodowego związanego z czynnikami chemicznymi występującymi w środowisku pracy w zakładach produkujących i przetwarzających tworzywa sztuczne.

Ocena ryzyka zawodowego, w tym ryzyka stwarzanego przez czynniki chemiczne jest obowiązkiem każdego pracodawcy, zgodnie z wymaganiami przepisów prawa polskiego, jak również zaleceń Dyrektyw UE.

Ocena ryzyka zawodowego związanego z czynnikami chemicznymi jest to proces identyfikowania czynników stwarzających zagrożenie dla zdrowia pracowników, a także badania warunków, w jakich z nimi pracują. Podstawowym jej celem jest dokładne poznanie swoistych właściwości czynników chemicznych mogących potencjalnie spowodować szkodę oraz podejmowanie przez pracodawcę odpowiednich działań ukierunkowanych na ograniczenie ryzyka.

Zgodnie z wymaganiami rozporządzenia Ministra Zdrowia *w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych*, jak również Dyrektywy 98/24/WE *w sprawie bezpieczeństwa pracowników oraz ochrony ich zdrowia przed ryzykiem związanym z czynnikami chemicznymi podczas pracy*, pracodawcy są zobowiązani do ustalenia, jakie czynniki chemiczne stwarzające zagrożenie dla pracowników występują w środowisku pracy oraz do dokonywania i udokumentowania oceny ryzyka zawodowego powodowanego przez te czynniki.

Dokumenty te przy ustalaniu dopuszczalności ryzyka stwarzanego przez stosowane podczas wykonywania czynności zawodowych czynniki chemiczne nakazują uwzględnić:

- niebezpieczne właściwości czynnika chemicznego

- informacje dotyczące efektów szkodliwych dla zdrowia człowieka i środowiska oraz zaleceń bezpiecznego stosowania czynnika chemicznego, przede wszystkim informacje zawarte w kartach charakterystyk
- drogi przedostawania się substancji do organizmu pracownika w warunkach narażenia zawodowego (inhalacyjna, dermalna, przez układ pokarmowy)
- wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy i dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym, jeżeli są ustalone
- częstotliwość stosowania substancji
- rzeczywisty czas narażenia pracownika
- efekty stosowania środków ochrony zbiorowej i indywidualnej oraz innych działań zapobiegawczych
- opinie lekarzy przemysłowych i wyniki badań lekarskich pracowników
- warunki pracy przy użytkowaniu czynników chemicznych, z uwzględnieniem ich ilości.

W przypadkach występowania narażenia na kilka czynników chemicznych należy oceniać ryzyko powodowane przez wszystkie czynniki łącznie. Ocena ryzyka zawodowego powinna dotyczyć również okresów pracy o zwiększonym narażeniu, takich jak remonty i naprawy maszyn i urządzeń stosowanych na ocenianych stanowiskach pracy. Powinna być również ponownie przeprowadzana, jeżeli zostały wprowadzone zmiany w składzie stosowanych czynników, procesów technologicznych oraz nastąpił postęp wiedzy medycznej dotyczącej oddziaływania czynnika na zdrowie.

Celem głównym opracowanych wytycznych jest

- przedstawienie podstawowych informacji dotyczących oceny ryzyka zawodowego związanego z czynnikami chemicznymi, w tym również czynnikami występującymi na stanowiskach pracy w zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty
- podanie zasad ilościowej i jakościowej oceny ryzyka zawodowego
- zaproponowanie działań korygujących i zapobiegawczych, których stosowanie w praktyce przyczyni się do ograniczenia ryzyka związanego z niebezpiecznymi substancjami chemicznymi występującymi na stanowiskach pracy w zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty.

Zaproponowane wytyczne skierowane są przede wszystkim do pracodawców oraz zarządzających służb BHP w zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty, a także do pracowników tych firm.

6.1 Procedura oceny ryzyka zawodowego

Procedura oceny ryzyka związanego z występowaniem substancji chemicznych na stanowiskach produkcji i przetwórstwa żywic epoksydowych oraz aminoplastów powinna obejmować następujące podstawowe fazy:

- I. Identyfikacja niebezpiecznych substancji i preparatów chemicznych stosowanych na ocenianym stanowisku pracy i ustalenie potencjalnych zagrożeń
- II. Ocena ryzyka (ilościowa lub jakościowa) stwarzanego przez substancje chemiczne
- III. Określenie działań prewencyjnych.

Identyfikacja. W celu identyfikacji zagrożeń chemicznych należy przeprowadzić analizę określonego procesu, ustalić źródła zagrożeń i uzyskać dane dotyczące składu chemicznego surowców podstawowych i pomocniczych biorących udział w procesie produkcji, ewentualnie ustalić które substancje chemiczne mogą być emitowane w procesie produkcji. Listę substancji ustala się, korzystając z danych zawartych w kartach charakterystyk dostarczonych przez producentów surowców bazowych i dodatków stosowanych przy wytwarzaniu elementów z żywic epoksydowych czy aminoplastów tj. żywic mocznikowo-formaldehydowych lub melaminowo-formaldehydowych. W przypadku produkcji czy przetwarzania tych tworzyw sztucznych wszystkie ich składniki są znane, łatwo jest więc przewidzieć, na jakie szkodliwe dla zdrowia substancje chemiczne może być narażony pracownik. Można również skorzystać z danych literaturowych i wiedzy specjalistycznej, a także wykorzystać informacje podane w rozdziale 2 - 3 niniejszego opracowania. Informacje z tych źródeł pozwolą wybrać substancje chemiczne zagrażające zdrowiu pracownika, które należy uwzględnić podczas oceny ryzyka.

Ocena ryzyka zawodowego w zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty jest zadaniem sprawiającym często trudności pracodawcom i pracownikom odpowiedzialnym za bezpieczeństwo i higienę pracy z uwagi na stosowanie bardzo dużej liczby niebezpiecznych substancji chemicznych, charakteryzujących się różnymi właściwościami toksycznymi i fizykochemicznymi. Wiele z tych substancji nie ma ustalonych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy, które stanowią podstawowe kryterium ilościowej oceny ryzyka zawodowego.

W związku z tym ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych substancji chemicznych w procesach produkcyjnych w tych zakładach powinna być przeprowadzana:

- metodą ilościową – dla substancji chemicznych z ustalonymi wartościami NDS
- metodami jakościowymi dla pozostałych substancji i preparatów chemicznych.

Ilościowa ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w procesach produkcji i przetwórstwa żywic epoksydowych oraz aminoplastów.

Ilościowa ocena ryzyka polega na ustaleniu relacji wskaźników narażenia wyznaczonych na podstawie pomiarów stężeń substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do odpowiednich wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń ustalonych rozporządzeniem ministra pracy i polityki społecznej.

Pomiary stężeń substancji chemicznych w środowisku pracy powinny być wykonywane przez laboratoria akredytowane zgodnie z przepisami o badaniach i certyfikacji. Powinny być stosowane zwalidowane metody oznaczania, charakteryzujące się selektywnością, odpowiednią czułością i precyzją. Mogą to być metody określone w normach polskich i międzynarodowych lub inne równoważne, zgodne z wymaganiami ogólnymi podanymi w normie europejskiej (PN EN 482:2009). Po przeprowadzeniu pomiarów, obliczeniu odpowiednich wskaźników narażenia ustala się ich relację do odpowiednich wartości NDS, NDSCz czy NDSP i na tej podstawie dokonuje się oceny ryzyka.

Można wyróżnić trzy poziomy ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na szkodliwe substancje chemiczne, dla których w krajowym ustawodawstwie są ustalone wartości normatywów higienicznych (tabela 12)

Tabela 12. Ilościowa ocena ryzyka

Poziom ryzyka	Kryteria oceny ryzyka
Ryzyko małe (M)	wyznaczone wskaźniki narażenia do oceny zgodności warunków pracy z wartościami NDS oraz dodatkowo NDSCz lub NDSP są mniejsze niż 0,5 tych wartości
Ryzyko średnie (Ś)	wyznaczone wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,5 wartości dopuszczalnych NDS, NDSCz lub NDSP, ale nie przekraczają tych wartości
Ryzyko duże (D)	wskaźniki narażenia są większe od wartości dopuszczalnych NDS, NDSCz lub NDSP.

Przyjęta zasada oceny ryzyka zawodowego nie dotyczy substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, ponieważ w przypadku tych substancji istnieje możliwość wystąpienia choroby nowotworowej na poziomie NDS z prawdopodobieństwem 10^{-3} lub 10^{-5} .

W razie występowania tych substancji w środowisku pracy ryzyko dla wszystkich pracowników jest zawsze duże, jeżeli wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,1 wartości dopuszczalnych NDS. Natomiast, gdy stężenia w powietrzu są mniejsze od 0,1 NDS, wówczas ryzyko szacuje się jako średnie.

Ze względu na odrębne przepisy regulujące pracę młodocianych oraz kobiet, ocena ryzyka dla tych grup pracowników również odbiega w niektórych przypadkach od przyjętej zasady.

Dotyczy to prac wykonywanych przez młodocianych oraz kobiety w ciąży i w okresie karmienia, zatrudnionych w warunkach narażenia na substancje chemiczne wymienione w wykazach prac wzbronionych tym grupom pracowników. Jeżeli te grupy pracowników pracują w narażeniu, np. na substancje rakotwórcze lub działające szkodliwie na rozrodczość, to ryzyko zawodowe należy oszacować jako duże, niezależnie od poziomu stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy. Ryzyko duże występuje również w razie narażenia kobiet w ciąży i matek karmiących na rozpuszczalniki organiczne, których poziomy stężenie są większe od 1/3 ich wartości NDS.

Dla substancji chemicznych występujących w procesach produkcji i przetwarzania żywic epoksydowych oraz aminoplastów podanych w tabeli 13 wskazane jest przeprowadzenie oceny ryzyka zawodowego na podstawie pomiarów ich stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy i odpowiednich wartości NDS.

Tabela 13. Substancje chemiczne występujące w procesach produkcji i przetwarzania żywic epoksydowych i aminoplastów z ustalonymi wartościami normatywów higienicznych

Żywice epoksydowe		
Niebezpieczna substancja chemiczna	NDS [mg/m ³]	NDSh [mg/m ³]
Epichlorohydryna	1	8
Bisfenol A	5	10
Fenol	7,8	-
Alkohol benzylowy	240	-
4-tert-butylotoluen	30	-
Dietylobenzen	100	400
Etylobenzen	100	350
Etylotoluen	100	350
Ftalan dibutyli	5	10
Ftalan dietyli	5	15
Ftalan dimetyli	5	1
Ftalan bis(2-etyloheksyli)	1	5
Ksilen	100	350
Merkaptan butyli		
Merkaptan metyli		
Trimetylobenzen	100	170
Winylotoluen	100	300
Aminoplasty		
Formaldehyd	0,5	1
Chlorek amonu	10	20
Kwas ortofosforowy	1	3
Kwas szczawiowy	1	2
Azotan amonu	10	-

Jakościowa ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w procesach produkcji i przetwórstwa żywic epoksydowych oraz aminoplastów

W odniesieniu do czynników chemicznych nie mających ustalonych wartości normatywnych w przepisach krajowych można zastosować uproszczoną ocenę ryzyka zawodowego opracowaną i rekomendowaną przez Komisję Bezpieczeństwa, Higieny i Ochrony Zdrowia w Pracy Europejskiej Komisji Zatrudnienia i Spraw Socjalnych. Przy dokonywaniu oceny ryzyka tą metodą są uwzględniane trzy zmienne:

- podstawowe zagrożenie daną substancją chemiczną (wyznaczone na podstawie zwrotów R, tzw. zwrotów charakteryzujących zagrożenie),
- skłonność przedostawania się substancji do środowiska (lotność/ tworzenie pyłów),
- ilość substancji użyta w ocenianej operacji.

W zależności od tych zmiennych wyznacza się przewidywany poziom ryzyka zawodowego, stosując określone, przedstawione poniżej, zasady.

Ustalenie zagrożenia dla zdrowia pracowników daną substancją/preparatem chemicznym

Podstawowe zagrożenie daną substancji jest bardzo istotną cechą, która powinna być uwzględniana w ocenie ryzyka zawodowego. Źródłem informacji o zagrożeniach powodowanych przez czynniki chemiczne są etykiety na opakowaniach oraz karty charakterystyk.

Na podstawie zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia (zwroty R), umieszczonych na etykiecie lub podanych w karcie charakterystyki, czynniki chemiczne należy sklasyfikować do 5 kategorii zagrożenia – A, B, C, D i E. Kryteria klasyfikacji do poszczególnych kategorii na podstawie zagrożeń wynikających z właściwości toksycznych czynników chemicznych podano w załączniku I.

Ustalenie skłonności substancji chemicznej do przedostawania się do środowiska

Kolejną zmienną rozpatrywaną przy ocenie ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na czynniki chemiczne jest ich skłonność do przedostawania się do środowiska. Uwzględniając w przypadku cieczy jej lotność i temperaturę roboczą, które definiują zdolność substancji do parowania, a w przypadku ciał stałych – skłonność do tworzenia pyłów, należy dokonać klasyfikacji czynników chemicznych do trzech kategorii: wysoka, średnia lub niska skłonność przedostawania się do środowiska. Dane ułatwiające ustalenie poziomu skłonności przedostawania się substancji do powietrza na ocenianych stanowiskach pracy podano w załączniku II. W przypadku wątpliwości substancje klasyfikowane są do wyższej kategorii.

Ustalenie poziomu ryzyka zawodowego

Wykorzystując trzy powyżej omówione zmienne przewidywany poziom ryzyka w zależności od kategorii zagrożenia, skłonności do przechodzenia do środowiska oraz ilości użytej substancji wyznacza się następnie poziom ryzyka zawodowego stosując zasady podane w załączniku III. Brane są pod uwagę cztery poziomy ryzyka, z których każdy jest połączony z odpowiednią strategią prewencji ryzyka, zawsze znajdującą odniesienie do ogólnych zasad prewencji podanych w Dyrektywie 89/391/EWG.

6.2 Ograniczanie ryzyka zawodowego

Środki ochrony zbiorowej przed zagrożeniami chemicznymi i pyłami

Środki ochrony zbiorowej przed zanieczyszczeniami chemicznymi i pyłami są to przede wszystkim systemy wentylacji mechanicznej - ogólnej oraz miejscowej. Mają one istotny wpływ na poziom stężeń substancji chemicznych i pyłów w powietrzu na stanowiskach pracy i z tego względu powinny być utrzymywane w stanie technicznym, zapewniającym sprawność i niezawodność.

Wymagania ogólne dotyczące funkcjonowania wentylacji w pomieszczeniach i na stanowiskach pracy są podane w polskim ustawodawstwie. W celu uzyskania właściwej czystości powietrza w odniesieniu do substancji chemicznych i pyłów należy utrzymywać instalacje wentylacyjne we właściwym stanie technicznym. Utrzymywanie efektywnego działania systemów wentylacyjnych wymaga prowadzenia kontroli parametrów ich pracy oraz ich systematycznej konserwacji. W przypadku zastosowania wentylacji mechanicznej należy zapewnić odpowiednią konserwację urządzeń w celu niedopuszczenia do awarii.

W pomieszczeniach lub halach produkcyjnych, w których następuje wydzielanie się lub emisja substancji szkodliwych i pyłów zainstalowane systemy wentylacyjne powinny zapewnić taką wymianę powietrza (właściwa krotność wymian powietrza), aby nie były przekraczane wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń tych czynników.

W przypadku stanowisk pracy w zakładach przetwórstwa tworzyw sztucznych, w tym żywic epoksydowych i aminoplastów, z reguły stosuje się obudowy częściowe lub instalacje wentylacji miejscowej wyposażone w ssawki, połączone z instalacją oczyszczającą albo urządzeniem wentylacyjnym wyposażonym w odpowiedni filtr lub sorbent. Stosowanie ssawek (odciągów miejscowych) powinno być wspomagane działaniem wentylacji ogólnej. Rodzaj zastosowanego odciągu miejscowego zależy zarówno od umiejscowienia źródła emisji, jak również od rodzaju wydzielającego się zanieczyszczenia.

Typy ssawek stosowanych do usuwania zanieczyszczeń są bardzo różnorodne. Przy ich projektowaniu muszą być brane pod uwagę zarówno pęd wszystkich cząstek lub cząsteczek gazowych, jak i ich prędkości opadania pod wpływem siły grawitacji oraz oporu ośrodka gazowego.

W celu uzyskania maksymalnej skuteczności działania ssawki, powinna być ona umieszczona na drodze wyrzucanych zanieczyszczeń. Jest to szczególnie istotne w przypadku dużych cząstek aerozoli, których energia kinetyczna może spowodować przemieszczenie zanieczyszczeń poza pole działania ssawki. Skuteczność działania ssawki w dużym stopniu zależy od właściwie dobranej jej odległości od źródła emisji i prędkości porywania zanieczyszczeń. Zasięg skutecznego działania ssawki jest zwykle niewielki i wynosi kilkadziesiąt centymetrów.

Istotnymi elementami instalacji odciągów miejscowych są urządzenia wentylacyjne wyposażone w filtry powietrza lub odpowiednie sorbenty umożliwiające odciąganie zanieczyszczeń u źródła ich emisji. Są one odpowiedzialne za jakość powietrza odprowadzanego lub doprowadzanego przez systemy oczyszczające.

Środki ochrony indywidualnej

W przypadku, gdy zastosowane środki ochrony zbiorowej przed czynnikami chemicznymi i pyłami nie zapewniają wymaganej czystości powietrza na stanowisku pracy należy zastosować odpowiednie środki ochrony indywidualnej, w zależności do rodzaju i poziomu stężeń substancji chemicznych i pyłów. Należy jednak podkreślić, że aby rozwiązania te były właściwe i bezpieczne dla użytkownika konieczny jest prawidłowy dobór typu i skuteczności ochrony.

Głównym zagrożeniem związanym z pracą z tworzywami epoksydowymi jest uczulające i drażniące działanie składników tworzyw w bezpośrednim kontakcie ze skórą, w związku z tym należy zwrócić szczególną uwagę na stosowanie rękawic ochronnych i odzieży ochronnej.

Zaleca się, aby przy kontakcie z substancjami chemicznymi stosować rękawice szczelne wykonane z:

- z gumy z kauczuku naturalnego
- z gumy z kauczuków syntetycznych: polichloroprenowego, butylowego, poliakrylonitrylowego
- tworzyw sztucznych: hypalonu, PCV, PVA, vitonu.

W celu polepszenia właściwości użytkowych i odporności mechanicznej rękawic mogą być one wykonywane na nośniku dzianinowym. Przy doborze rękawic chroniących przed czynnikami chemicznymi należy uwzględnić rodzaj i stężenie substancji, czas kontaktu, rodzaj ekspozycji (np. zachłapanie kroplami substancji lub możliwość wylania na ręce, kontakt z jedną substancją chemiczną lub z wieloma różnymi substancjami czy mieszaninami), rodzaj wykonywanych czynności i związane z tym ryzyko mechanicznych uszkodzeń rękawic.

Wskazane jest stosowanie bezpośrednio na skórę żelów ochronnych chroniących przed działaniem nierozpuszczalnych w wodzie składników żywic, np. żelu ochronnego na bazie (poli)alkoholu winylowego.

Składniki żywic mogą również mieć kontakt ze skórą przenikając poprzez odzież – należy zwrócić uwagę, aby odzież ta, szczególnie na udach, na brzuchu i na rękawach nie była zanieczyszczona składnikami żywic, szczególnie utwardzaczy. W przypadku wystąpienia skażenia odzież należy wymienić na czystą.

Profilaktyka organizacyjna

W zaleceniach organizacyjnych podano propozycje działań, których wprowadzanie do organizacji pracy będzie umożliwiało kształtowanie odpowiednich warunków pracy w zakładach przetwórstwa żywic epoksydowych i aminoplastów

Ze względu na możliwość występowania na wielu stanowiskach pracy w zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty substancji chemicznych o **działaniu drażniącym i żrącym** (np.: trietylenotetraaminy, formaldehydu, epidianów), często w stężeniach przekraczających wartości NDS należy:

- ograniczyć w miarę możliwości liczbę osób oraz czas pracy w warunkach narażenia na czynniki substancje chemiczne
- poinformować pracowników o źródłach narażenia na substancje drażniące, żrące i rakotwórcze/mutagenne/działające szkodliwie na rozrodczość, ryzyku zawodowym oraz rodzaju potencjalnych skutków zdrowotnych i prawdopodobieństwem ich wystąpienia.
- przeszkolić personel w zakresie sposobu postępowania z preparatami chemicznymi
- zapewnić dostęp do naczyń z wodą lub innych rozwiązań umożliwiających natychmiastowe ochłodzenie reagentów w przypadku rozwoju lawinowej, egzotermicznej reakcji polimeryzacji, która może wystąpić w przypadkach dodatku bardzo aktywnych utwardzaczy (np. TFF) lub w przypadku sporządzania większych ilości żywicy z utwardzaczem i niedokładnym wymieszaniu składników; jest to sytuacja awaryjna podczas której następuje znaczna emisja par i szkodliwych aerozoli
- zapewnić bezpieczne gromadzenie i przechowywanie oraz oznakowanie preparatów chemicznych
- zapewnić bezpieczne niszczenie odpadów produkcyjnych
- zapewnić karty charakterystyk niebezpiecznych preparatów chemicznych i udostępnić je pracownikom, szczególnie substancji i preparatów drażniących, żrących i rakotwórczych.

W zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty ze względu na narażenie pracowników na niebezpieczne substancje chemiczne, często jednocześnie na kilka substancji, pracodawcy powinni zapewnić przeprowadzanie badań i okresowych pomiarów tych czynników. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia w *sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy* (Dz. U. Nr 73 z 2005 r., poz. 645) pracodawca, w którego zakładzie pracy występują czynniki szkodliwe dla zdrowia, jest obowiązany do badań i okresowych pomiarów tych czynników (w tym przypadku czynnikami szkodliwymi są różne substancje chemiczne i pyły):

- co najmniej raz w roku – przy stwierdzeniu w ostatnio przeprowadzonym badaniu stężenia substancji szkodliwej powyżej 0,5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia
- co najmniej raz na dwa lata – przy stwierdzeniu w ostatnio przeprowadzonym badaniu, stężenia substancji szkodliwej dla zdrowia powyżej 0,1 do 0,5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia
- w każdym przypadku wprowadzenia zmiany w warunkach występowania czynnika.

Można nie prowadzić okresowych pomiarów stężeń substancji szkodliwych, jeżeli wyniki dwóch ostatnio przeprowadzonych pomiarów nie przekraczały 0,1 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia, a w procesie technologicznym lub w warunkach występowania czynnika nie dokonały się zmiany mogące wpływać na wysokość stężenia tej substancji.

W razie występowania w środowisku pracy substancji o działaniu rakotwórczym (lub mutagennym) pracodawca jest obowiązany do pomiarów stężeń tych substancji:

- co najmniej raz na trzy miesiące – przy stwierdzeniu w ostatnio przeprowadzonym pomiarze stężenia substancji rakotwórczej powyżej 0,5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia
- co najmniej raz na sześć miesięcy – przy stwierdzeniu w ostatnio przeprowadzonym pomiarze stężenia substancji rakotwórczej powyżej 0,1 do 0,5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia określonego w odrębnych przepisach.

Również w przypadku występowania na stanowisku pracy substancji rakotwórczej można nie prowadzić okresowych stężeń pomiarów jej stężeń, jeżeli wyniki dwóch ostatnio przeprowadzonych pomiarów nie przekraczały 0,1 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia, a w procesie technologicznym lub w warunkach występowania czynnika nie dokonały się zmiany mogące wpływać na wysokość stężenia tej substancji

W razie stwierdzenia przekroczeń najwyższych dopuszczalnych stężeń czynników szkodliwych dla zdrowia pracodawca powinien określić przyczyny, możliwie najszybciej wprowadzić środki zaradcze oraz zapewnić monitorowanie stężeń tych czynników, do czasu osiągnięcia ich poziomów zgodnych z odpowiednimi wartościami dopuszczalnymi. Uwaga ta dotyczy też czynników rakotwórczych jak również przypadku, gdy suma ilorazów średnich stężeń i odpowiednich wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (łączne narażenie) przekracza 1.

Profilaktyka medyczna

W profilaktyce medycznej pracowników zatrudnionych przy produkcji i przetwórstwie żywic epoksydowych i aminoplastów należy zwrócić szczególną uwagę na badania wstępne i okresowe, z uwagi na stosowanie dużego asortymentu niebezpiecznych substancji i preparatów chemicznych sklasyfikowanych jako uczulające, drażniące i żrące.

Informacje dotyczące badań okresowych i przeciwwskazań do pracy z czynnikami chemicznymi są publikowane w dokumentacjach dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. Zgodnie zaleceniami podanymi w takiej dokumentacji dla jednego z utwardzaczy żywic epoksydowych trietylenotetraaminy zakres badań okresowych dla pracowników mających kontakt z tą substancją chemiczną jest następujący:

Zakres badania wstępnego

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, skórę i spojówki. Badania uzupełniające w zależności od wskazań lekarskich.

Zakres badań okresowych

Ogólne badanie lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, skórę i spojówki, w zależności od wskazań badanie dermatologiczne. Badania uzupełniające w zależności od wskazań lekarskich.

Częstotliwość badań okresowych co 2-4 lata. Zakres ostatniego badania okresowego przed zakończeniem aktywności zawodowej: ogólne badania lekarskie ze zwróceniem uwagi na układ oddechowy, skórę i spojówki. Badania uzupełniające w zależności od wskazań lekarskich.

Uwaga

1. Trietylenotetraamina jest czynnikiem o działaniu alergizującym na skórę i drogi oddechowe.
2. Lekarz przeprowadzający badania profilaktyczne może poszerzyć ich zakres o dodatkowe badania specjalistyczne oraz inne badania uzupełniające, a także wyznaczyć krótszy termin następnego badania, jeżeli stwierdzi, że jest to niezbędne do prawidłowej oceny stanu zdrowia osoby przyjmowanej do pracy i pracownika.

Narządy (układy) krytyczne

Układ oddechowy, skóra, spojówki.

Przeciwwskazania lekarskie do zatrudnienia:

- astma oskrzelowa,
- przerostowe: zanikowe zapalenie błon śluzowych górnych dróg oddechowych
- przewlekły nieżyt oskrzeli
- stany zapalne skóry
- choroby skóry o etiologii alergicznej
- stany zapalne spojówek.

Wymienione przeciwwskazania dotyczą kandydatów do pracy.

Celem działań profilaktyki medycznej w stosunku do osób narażonych na szkodliwe substancje chemiczne w zakładach produkujących i przetwarzających żywice epoksydowe i aminoplasty jest przede wszystkim zapobieganie zmianom skutkom działania substancji uczulających, drażniących.

W przypadku rozpoznania lub podejrzenia u pracownika zmian w stanie zdrowia, o których można przypuszczać, że powstały w wyniku narażenia zawodowego na działania czynników rakotwórczych, pracodawca jest zobowiązany do zlecenia przeprowadzenia dodatkowych badań stanu zdrowia pracowników narażonych w podobny sposób.

Zalecenia w zakresie szkoleń dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy

Wszyscy pracownicy mający kontakt z substancjami chemicznymi muszą być szczegółowo poinformowani i przeszkoleni tak, aby posiadali wysoki poziom wiedzy i kwalifikacji w zakresie pracy z substancjami chemicznymi oraz finalnymi wyrobami z żywic epoksydowych i aminoplastów obecnymi na terenie zakładu oraz ich stanowisku pracy.

W przypadku tworzyw polimerowych wiedza ta powinna dotyczyć:

- budowy chemicznej polimeru oraz używanych do jego produkcji monomerów
- sposobów przetwórstwa
- substancji pomocniczych używanych w technologii tworzyw sztucznych (uniepalniacze, plastyfikatory, rozcieńczalniki itp.)
- emitowanych substancji chemicznych podczas procesów pirolizy lub zapłonu produkowanych tworzyw sztucznych
- zagrożeń związanych z w/w związkami chemicznymi i procesami
- informacji dotyczących bezpieczeństwa pracy z chemikaliami zawartych w kartach charakterystyki substancji bądź preparatów chemicznych.

Pracodawca ma także obowiązek przeszkolić pracowników w zakresie prawidłowej obsługi pryszniców bezpieczeństwa i myjek do oczu, wyciągów, osłon, wentylacji miejscowej, a także w zakresie prawidłowego użytkowania środków ochrony indywidualnej, aby zapewniały najlepszą możliwą ochronę.

Dodatkowo pracodawca powinien poinformować pracowników lub ich przedstawicieli o wszystkich podejmowanych działaniach dotyczących bezpieczeństwa pracy i ochrony zdrowia w przypadku stosowania przez nich środków ochrony indywidualnej.

Wykaz podstawowych przepisów prawnych i norm

1. Dyrektywa Rady 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie bezpieczeństwa pracowników oraz ochrony ich zdrowia przed ryzykiem związanym z czynnikami chemicznymi podczas pracy
2. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 10 września 1996 r. w sprawie wykazu prac szczególnie uciążliwych lub szkodliwych dla zdrowia kobiet. Dz. U. Nr 114 z 1996 r. poz. 545, ze zm.
3. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 26 listopada 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (DzU nr 169/2003, poz. 1650, zm. DzU nr 49/2007, poz. 330)
4. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. (Dz. U. Nr 217 z 2002 r., poz. 1833; ze zm.).

5. Rozporządzenia Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 maja 2003 r. w sprawie minimalnych wymagań dotyczących bezpieczeństwa i higieny pracy pracowników zatrudnionych na stanowiskach pracy, na których może wystąpić atmosfera wybuchowa (DzU. nr 107, poz. 1004 ze zm.)
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (DzU nr 11/2005, poz. 86)
7. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 24 sierpnia 2004 r. w sprawie wykazu prac wzbronionych młodocianym i warunków ich zatrudniania przy niektórych z tych prac. (Dz. U. Nr 200 z 2004 r., poz. 2047, zm. Dz. U. Nr 136 z 2005 r., poz. 1145).
8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. w sprawie substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz. U. Nr 280 z 2004 r., poz. 2771; zm. Dz. U. Nr 160 z 2005r., poz. 1356).
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem. (Dz. U. Nr 201, poz. 1674).
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. (Dz. U. Nr 73 z 2005 r., poz. 645).
11. Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (Dz. U. L 396 z 30.12.2006, str. 1-794).
12. Ustawa z dnia 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych. DzU 2001, nr 11, poz. 84, ze zm.
13. PN-N-18002: 2000 Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy. Ogólne wytyczne do oceny ryzyka zawodowego.
14. PN-Z-04008-7:2002. Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacja wyników.
15. PN-EN 689:2002 Powietrze na stanowiskach pracy – Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategia pomiarowa.
16. PN-EN 482:2009 Powietrze na stanowiskach pracy – Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.

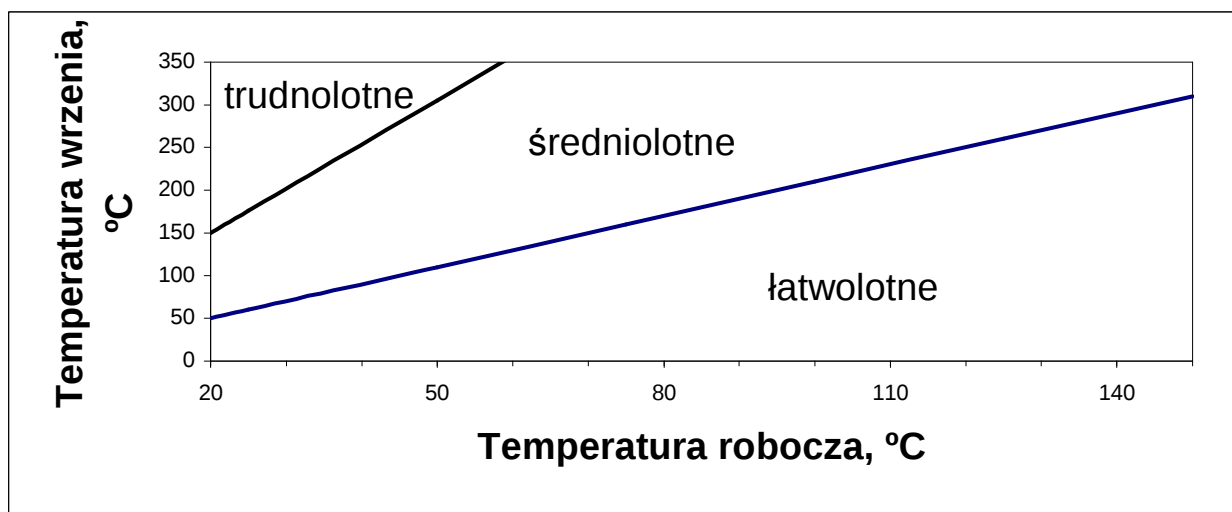
Klasyfikacja substancji chemicznych do pięciu kategorii zagrożenia **A B, C, D, E**.

(kategoria zagrożenia rośnie od A do E).

Kategoria zagrożenia A	
Numer zwrotu R ^{*)}	Nazwa zwrotu R
R36 R36/38 R38	działa drażniąco na oczy działa drażniąco na oczy i skórę działa drażniąco na skórę
R65 R67	działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy
Wszystkie substancje nie oznakowane żadnymi zwrotami R odpowiednimi klasyfikującymi do grup B-E	
Kategoria zagrożenia B	
Numer zwrotu R	Nazwa zwrotu R
R20 R20/21 R20/21/22 R20/22	działa szkodliwie przez drogi oddechowe działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R21 R21/22	działa szkodliwie w kontakcie ze skórą działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R22	działa szkodliwie po połknięciu
Kategoria zagrożenia C	
Numer zwrotu R	Nazwa zwrotu R
R23 R23/24 R23/24/25 R23/25	działa toksycznie przez drogi oddechowe działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu
R24 R24/25	działa toksycznie w kontakcie ze skórą działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R25	działa toksycznie po połknięciu
R34	powoduje oparzenia
R35	powoduje poważne oparzenia
R36/37 R36/37/38	działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę
R37 R37/38	działa drażniąco na drogi oddechowe działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R41	ryzyko poważnego uszkodzenia oczu
R43	może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą
R48/20 R48/20/21 R48/20/21/22 R48/20/22 R48/21 R48/21/22 R48/22	działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia człowieka w następstwie długotrwałego narażenia działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia działa szkodliwie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w

	następstwie długotrwałego narażenia
Kategoria zagrożenia D	
Numer zwrotu R	Nazwa zwrotu R
R26	działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe
R26/27	działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą
R26/27/28	działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R26/28	działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu
R27	działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą
R27/28	działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu
R28	działa bardzo toksycznie po połknięciu
Rakotwórcza kat. 3, R40	ograniczone dowody działania rakotwórczego
R48/23	działa toksycznie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R48/23/24	działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R48/23/24/25	działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R48/23/25	działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R48/24	działa toksycznie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R48/24/25	działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R48/25	działa toksycznie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia
R60	może upośledzać płodność
R61	może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
R62	możliwe ryzyko upośledzenia płodności
R63	możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki
R64	może oddziaływać szkodliwie na dzieci karmione piersią
	połknięciu
Kategoria zagrożenia E	
Numer zwrotu R	Nazwa zwrotu R
Mutagenna kat. 3, R40	ograniczone dowody działania rakotwórczego
R42	może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową
R42/43	może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową i w kontakcie ze skórą
R45	może powodować raka
R46	może powodować dziedziczne wady genetyczne
R49	może powodować raka w następstwie narażenia drogą oddechową
Mutagenna kat 3, R68	możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia

Poziomy lotności cieczy.



Kategorie zdolności ciał stałych do tworzenia pyłów

Kategoria		
niska	średnia	wysoka
Substancje w formie granulek (kuleczek) bez skłonności do kruszenia. W czasie użytkowania nie tworzy się pył. Przykład: granulat PCV, płatki wosku, nasiona, itp.	Granulowane, krystaliczne ciała stałe. W czasie użycia tworzy się pył osiadający na powierzchniach. Przykład: detergenty w proszku	Proszki: drobny, miałki, o małym ciężarze właściwym. W czasie użycia tworzy chmury pyłu utrzymujące się przez parę minut. Przykład: cement, sadza, kreda, itd.

Wyznaczanie poziomów ryzyka.

Kategoria zagrożenia A				
	Lotność / Tworzenie pyłu			
Stosowana ilość	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Łatwo lotne lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	1	1	1	1
<i>średnia</i>	1	1	1	2
<i>duża</i>	1	1	2	2
Kategoria zagrożenia B				
	Lotność / Tworzenie pyłu			
Stosowana ilość	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Duża lotność lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	1	1	1	1
<i>średnia</i>	1	2	2	2
<i>duża</i>	1	2	3	3
Kategoria zagrożenia C				
	Lotność / Tworzenie pyłu			
Stosowana ilość	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Duża lotność lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	1	2	1	2
<i>średnia</i>	2	3	3	3
<i>duża</i>	2	4	4	4
Kategoria zagrożenia D				
	Lotność / Tworzenie pyłu			
Stosowana ilość	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Duża lotność lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	2	3	2	3
<i>średnia</i>	3	4	4	4
<i>duża</i>	3	4	4	4
Kategoria zagrożenia E				
W przypadku występowania substancji zaliczonych do poziomu ryzyka E niezależnie od pozostałych zmiennych ryzyko należy zaliczyć do ryzyka 4				

7 Wytyczne dotyczące bezpiecznej pracy z wykorzystaniem tworzyw sztucznych dla pracowników małych i średnich przedsiębiorstw

Branża przetwórstwa tworzyw w Polsce należy do bardzo rozdrobnionych. Istnieje około 16 000 małych i średnich przedsiębiorstw (MŚP) zajmujących się produkcją oraz przetwórstwem wielu rodzajów tworzyw sztucznych. Co roku ich liczba rośnie, ponieważ w wielu wypadkach niewielkie nakłady finansowe pozwalają uruchomić na małą skalę produkcję wyrobów z tworzyw sztucznych (np. produkcja detali wtryskowych, okien).

Wśród MŚP dominują zakłady produkujące na małą skalę detale z tworzyw termoplastycznych metodami wtrysku, wytłaczania, rozdmuchu itp. Na mniejszą skalę używa się tworzyw termousieciowanych (kondensacyjnych oraz addycyjnych), do których w głównej mierze należą: poliuretany, żywice epoksydowe, nienasycone żywice poliestrowe oraz aminoplasty.

Podstawowym działaniem do zapewnienia bezpiecznych warunków pracy w tym w małych i średnich przedsiębiorstwach wykorzystujących tworzywa sztuczne jest prawidłowe zarządzanie ryzykiem zawodowym. W MŚP duży wpływ na kształtowanie prawidłowych warunków pracy mają pracownicy.

Pracownik zobowiązany jest do:

- wykonywania pracy zgodnie z przepisami i zasadami BHP oraz do stosowania się do wydawanych w tym zakresie poleceń i wskazówek przełożonych
- dbania o należyty stan maszyn i urządzeń, sprzętu
- dbania o porządek w miejscu pracy
- stosowania środków ochrony zbiorowej oraz środków ochrony indywidualnej
- poddawania się zalecanyim badaniom lekarskim
- współdziałaniu z prawodawcą w wypełnianiu obowiązków w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy.

Prostym, pomocnym narzędziem w kształtowaniu bezpiecznej pracy dla pracowników małych i średnich zakładów tworzyw sztucznych są listy kontrolne.

Listy kontrolne oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w procesach związanych z wykorzystaniem żywic epoksydowych oraz aminoplastów

L.p.	LISTA KONTROLNA DO IDENTYFIKACJI ZAGROŻEŃ CHEMICZNYCH ŻYWICE EPOKSYDOWE	TAK	NIE
1.	Jaki rodzaj żywicy epoksydowej jest stosowany w procesie?		
2.	Czy do podstawowej żywicy dodawany jest rozcieńczalnik, wypełniacz lub środek uelastyczniający w celu modyfikacji właściwości żywicy? Jaka jest to substancja?		
3.	Czy na stanowiskach pracy dostępne są karty charakterystyk stosowanych substancji i znane są zagrożenia związane z ich stosowaniem?		
4.	Czy są znane procedury postępowania w przypadku rozlania się produktu lub jego składników?		
5.	Czy podjęte są środki zabezpieczające przed kontaktem skóry ze składnikami żywicy?		
6.	Czy wiadomo, co robić w przypadku zanieczyszczenia skóry składnikami żywicy?		
7.	Czy stwierdzono występowanie chorób skóry? Czy dokonano analiz ich przyczyn i wyciągnięto wnioski?		
8.	Czy są stosowane środki ochrony indywidualnej i kto jest odpowiedzialny za nadzór nad nimi?		
9.	Czy jest możliwość natychmiastowej zmiany odzieży ochronnej/roboczej w przypadku skażenia jej składnikami żywicy?		
10.	Kiedy ostatni raz wykonywano pomiary zanieczyszczeń powietrza (substancje chemiczne i pyły) i czy zastosowano wynikające z tej kontroli zalecenia (jeśli były)?		
11.	Czy stężenia substancji chemicznych i pyłów występujących na stanowisku pracy są mniejsze od wartości 1 NDS?		
12.	Czy przeprowadzono ocenę ryzyka na stanowiskach, na których jest stosowana żywica epoksydowa i poinformowano pracowników o wynikach tej oceny?		
13.	Czy wiadomo, co należy robić w przypadku inicjacji egzotermicznej reakcji lawinowej i czy mają dostępne środki przerywające tą reakcję?		
14.	Czy wiadomo, jakie substancje mogą występować w powietrzu w trakcie prowadzenia procesu? Jakie wartości stężeń oznaczono w trakcie ostatniej kontroli?		
15.	Czy wszystkie stanowiska, na których są stosowane lub występują niebezpieczne substancje chemiczne i pyły są wyposażone w prawidłowo funkcjonujące systemy wentylacji ogólnej lub/i miejscowej?		
16.	Czy dostępne są odpowiednie środki ochrony indywidualnej, np. rękawice, odzież ochronna zabezpieczające przed działaniem substancji drażniących, żrących i		

L.p.	LISTA KONTROLNA DO IDENTYFIKACJI ZAGROŻEŃ CHEMICZNYCH ŻYWICE EPOKSYDOWE	TAK	NIE
	uczulających?		
17.	Czy przeprowadzane są okresowe badania lekarskie, uwzględniające narażenie na substancje drażniące i uczulające?		
18.	Czy prowadzone są przeszkolenia w zakresie bezpiecznej pracy i obchodzeniu się ze stosowanymi w procesie pracy czynnikami chemicznymi?		

L.p	LISTA KONTROLNA DO IDENTYFIKACJI ZAGROŻEŃ CHEMICZNYCH AMINOPLASTY	TAK	NIE
1.	Jaki rodzaj żywicy na bazie aminoplastów jest stosowany w procesie?		
2.	Czy do podstawowej żywicy dodawany jest wypełniacz lub zmniejszający palność w celu modyfikacji właściwości żywicy?		
3.	Jaki rodzaj utwardzacza jest stosowany w procesie ?		
4.	Czy dostępne są karty charakterystyk stosowanych substancji i znane są zagrożenia związane z ich stosowaniem?		
5.	Czy producent żywicy określił ilość niezwiązanego formaldehydu w produkcie i czy jest znana emisja formaldehydu podczas procesów technologicznych i gotowych produktów?		
6.	Czy wszystkie stanowiska, na których są stosowane lub występują niebezpieczne substancje chemiczne i pyły są wyposażone w prawidłowo funkcjonujące systemy wentylacji ogólnej lub/i miejscowej?		
7.	Czy podjęto środki zabezpieczające przed kontaktem skóry ze składnikami żywicy?		
8.	Czy wiadomo, co robić w przypadku zanieczyszczenia skóry składnikami żywicy, utwardzacza? Czy mają dostępne odpowiednie środki?		
9.	Czy stwierdzono występowanie chorób skóry? Czy dokonano analiz ich przyczyn i wyciągnięto wnioski?		
10.	Czy są stosowane środki ochrony indywidualnej i kto jest odpowiedzialny za nadzór nad nimi?		
11.	Czy jest możliwość natychmiastowej zamiany odzieży ochronnej/roboczej w przypadku skażenia jej składnikami żywicy?		
12.	Kiedy ostatni raz wykonywano pomiary zanieczyszczeń powietrza i czy zastosowano wynikające z tej kontroli zalecenia, (jeśli były)?		
13.	Czy dokonywano oceny ryzyka na stanowiskach, na których są stosowane tworzywa		

na bazie aminoplastów i poinformowano pracowników o wynikach oceny?

14. Czy wiadomo, jakie substancje mogą występować w powietrzu w trakcie prowadzenia procesów technologicznych?
15. Czy przeprowadzane są okresowe badania lekarskie, uwzględniające narażenie na substancje drażniące i uczulające?
16. Czy prowadzone są szkolenia w zakresie bezpiecznej pracy i obchodzeniu się ze stosowanymi w procesie pracy czynnikami chemicznymi?

W celu umożliwienia pracodawcom MŚP działających w branży tworzyw sztucznych wywiązać się z obowiązku stworzenia bezpiecznych warunków pracy w ich zakładach przedstawiono również w niniejszym rozdziale podstawowe zasady postępowania podczas dokonywania oceny ryzyka.

Podstawy prawne oceny ryzyka zawodowego

Zgodnie z art. 226 Kodeksu pracy każdy pracodawca jest zobowiązany dokonywać oceny ryzyka występującego na poszczególnych stanowiskach pracy i je udokumentować.

Ponadto powinien on poinformować każdego pracownika o poziomie tego ryzyka oraz wskazywać niezbędne środki ochrony zbiorowej i indywidualnej, które ograniczą poziom ryzyka do tzw. ryzyka akceptowalnego.

Również § 39 rozporządzenia Ministra Pracy i Polityki Socjalnej w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy zobowiązuje pracodawcę do oceny i dokumentowania ryzyka zawodowego, występującego przy określonych pracach, oraz stosowania niezbędnych środków profilaktycznych zmniejszających ryzyko. Przepis ten nakłada na pracodawcę obowiązek zapewnienia organizacji pracy i stanowisk pracy w sposób zabezpieczający pracowników przed zagrożeniami wynikającymi z oddziaływania czynników niebezpiecznych, szkodliwych i uciążliwych.

Co to jest ryzyko zawodowe?

Ryzyko zawodowe jest to prawdopodobieństwo wystąpienia niepożądanych zdarzeń związanych z wykonywaną pracą, powodujących starty, w szczególności wystąpienia u pracowników niekorzystnych skutków zdrowotnych w wyniku zagrożeń zawodowych występujących w środowisku pracy lub sposobu wykonywania pracy.

Ocena ryzyka jest niczym innym jak szczegółowym i dokładnym sprawdzeniem i oceną tego, co w miejscu pracy może zaszkodzić (czynniki szkodliwe) lub wyrządzić krzywdę (czynniki niebezpieczne) ludziom i pracownikom. Służy do tego, aby ocenić czy zastosowano

wystarczające środki zaradcze lub też po to, aby określić co należy zrobić, aby te szkodliwe i niebezpieczne warunki ograniczyć lub wyeliminować.

Jaki jest cel oceny ryzyka zawodowego?

Celem ustalenia ryzyka zawodowego jest określenie zagrożeń i ich poziomu, a także wskazanie środków umożliwiających jego ograniczenie. Ocena ryzyka powinna uświadomić pracodawcy, na jakie zagrożenia narażeni są pracownicy, a pracownikom jakie zagrożenia występują na ich stanowiskach pracy, jakie są źródła zagrożeń, jakie powodują skutki i w jaki sposób należy się przed nimi chronić.

Kto bierze udział w ocenie ryzyka zawodowego?

Przepisy nie określają konkretnych wymagań dla osób sporządzających ocenę. Pracodawca podejmuje ostateczną decyzję w sprawie osób przeprowadzających ocenę ryzyka. Mogą to być pracodawcy, pracownicy wyznaczeni przez pracodawcę, eksperci zewnętrzni i służby zewnętrzne jeśli w przedsiębiorstwie nie ma pracowników o odpowiednich kompetencjach. Pamiętać jednak należy, aby były to osoby kompetentne, które rozumieją ogólne podejście do oceny ryzyka. Osoby przeprowadzające oceny ryzyka w

pracy powinny dysponować wiedzą i/lub informacjami na temat:

- znanych już zagrożeń i rodzajów ryzyka oraz sposobów ich powstawania
- materiałów, urządzeń i technologii wykorzystywanych w pracy
- procedur roboczych oraz organizacji pracy, a także kontaktu pracowników ze
- stosowanymi materiałami
- typu, prawdopodobieństwa, częstotliwości i czasu trwania narażenia na czynniki niebezpieczne, szkodliwe i uciążliwe.

Pracodawcy powinni dopilnować, aby osoba dokonująca oceny ryzyka, bez względu na to, czy jest to pracownik czy zewnętrzny konsultant, porozmawiała z pracownikami.

Do oceny ryzyka zawodowego powinno być zaangażowanych jak najwięcej pracowników, którzy najlepiej znają swoje stanowisko pracy.

Kiedy wykonać ocenę ryzyka zawodowego?

Ocenę ryzyka związanego z wykonywaniem pracy na danym stanowisku należy zawsze przeprowadzić gdy:

- tworzone są nowe stanowiska pracy
- wprowadzane są zmiany na stanowisku pracy
- wprowadzono zmiany w procesie technologicznym lub organizacji pracy (np. zmienił się poziom narażenia na czynniki szkodliwe w środowisku pracy),

- wprowadzono zmiany związane z zastosowaniem środków ochrony.

Należy pamiętać o tym, że ocenę ryzyka wykonuje się dla wszystkich stanowisk pracy, dla których ocena nie była wykonana oraz wtedy, kiedy w miejscu pracy została wprowadzona zmiana, która ma wpływ na bezpieczeństwo i występujące zagrożenie.

Istotne jest zaznaczenie, że proces oceny ryzyka zawodowego nie jest procesem zamkniętym i jednorazowym. Jego istota polega na cyklicznym powtarzaniu wszystkich etapów oceny.

Jak należy przeprowadzić ocenę ryzyka zawodowego?

Ocena ryzyka zawodowego powinna być dokonana wg powtarzającego się schematu.

- Identyfikacja zagrożeń w wyniku zebrania niezbędnych informacji
- Szacowanie poziomu ryzyka zawodowego
- Działania korygujące i/lub zapobiegawcze
- Okresowa ocena ryzyka zawodowego
- Dokumentowanie oceny ryzyka zawodowego
- Informowanie pracowników o ryzyku zawodowym

Identyfikacja zagrożeń w wyniku zebrania niezbędnych informacji.

Rodzaje zagrożeń wynikające ze środowiska pracy określonego czynnikami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi, wynikające ze sposobu wykonywania pracy.

Metody pozyskiwania informacji o zagrożeniach:

- obserwacja środowiska pracy
- obserwacja zadań wykonywanych na stanowisku pracy i poza nim
- wywiady z pracownikami
- analiza dokumentacji, np. DTR, instrukcji stanowiskowych, wyników badań i
- pomiarów czynników szkodliwych, kart charakterystyki substancji chemicznych
- dokumentacji dotyczącej wypadków przy pracy, chorób zawodowych.

Narzędziem pomocniczym pozyskiwania informacji o zagrożeniach jest analiza bezpieczeństwa pracy, polegająca na:

- określeniu celów wykonywanych zadań przez pracownika,
- ustaleniu listy wykonywanych czynności,
- określeniu zagrożeń związanych z wykonywaniem każdej czynności (jakiego rodzaju wypadki mogą zaistnieć, jaki występuje rodzaj wysiłku i jakie jest jego natężenie, czy czynności można wykonać w inny sposób niż określony w instrukcji, czy występują czynniki niebezpiecznych, szkodliwych i uciążliwych, czy występują problemy ergonomiczne).

Szacowanie poziomu ryzyka zawodowego dla danego zagrożenia.

Szacując ryzyko zawodowe związane ze zidentyfikowanym zagrożeniem należy ustalić, jakie mogą być szkodliwe następstwa zagrożenia i jakie jest prawdopodobieństwo, że one wystąpią. Określa się ryzyko dla danego zagrożenia. Na stanowisku może występować kilka lub kilkanaście zagrożeń, a dla każdego z nich ryzyko będzie miało inną wartość. Należy pamiętać, że wartości tych nie sumuje się i nie uśrednia. Dla każdego zagrożenia z osobna należy oszacować ryzyko posługując się jakąkolwiek metodą. Można korzystać z metod opisanych w Polskiej Normie, z metod opisanych w publikacjach lub własnej metody opracowanej na potrzeby danego zakładu.

Działania korygujące i/ lub zapobiegawcze

Po oszacowaniu ryzyka dla danego zagrożenia należy określić, jakie środki mają być zastosowane, aby obniżyć lub wyeliminować ryzyko, albo jakie działania należy kontynuować, aby ryzyko pozostało na tym samym poziomie. Dlatego opracowuje się plany działań korygujących i/lub zapobiegawczych w celu wyeliminowania zagrożenia, a jeśli okaże się to niemożliwe, uwzględnić ogólne zasady zapobiegania zagrożeniom, zgodnie z którymi środki techniczne mają pierwszeństwo przed organizacyjnymi, a środki ochrony indywidualnej stosuje się wówczas, jeśli ryzyka zawodowego nie można ograniczyć w inny sposób.

Okresowa ocena ryzyka zawodowego

Regularne okresowe oceny ryzyka, których nie można zaniedbać mają na celu zapewnienie, by środki zapobiegawcze i środki ochrony zostały wprowadzone i by były skuteczne a także umożliwiały zidentyfikowanie nowych problemów.

Ocena ryzyka musi być poddawana regularnemu przeglądowi w zależności od poziomu ryzyka i stopnia prawdopodobnych zmian działalności oraz ze względu na dochodzenia w związku z wypadkiem lub sytuacją groźącą wypadkiem.

Dokumentowanie oceny ryzyka zawodowego.

Dokument potwierdzający dokonanie oceny ryzyka zawodowego powinien uwzględniać:

1. Opis ocenianego stanowiska pracy, w tym wyszczególnienie:
 - stosowanych maszyn
 - wykonywanych zadań
 - występujących na stanowisku pracy niebezpiecznych, szkodliwych i uciążliwych czynników środowiska pracy
 - stosowanych środków ochrony zbiorowej i indywidualnej
 - osób pracujących na tym stanowisku.
2. Wyniki przeprowadzonej oceny dla każdego z czynników środowiska pracy oraz niezbędne środki profilaktyczne.

Informowanie pracowników o ryzyku zawodowym.

Sposób informowania pracowników może być dowolnie ustalony przez pracodawcę.

Spełnienie tego obowiązku można realizować np. w ramach obowiązkowych szkoleń pracowników w zakresie bhp.

8 Podsumowanie

Przeprowadzona w ramach pracy identyfikacyjna substancji chemicznych niebezpiecznych dla zdrowia pracowników zatrudnionych przy produkcji i przetwórstwie tworzyw epoksydowych oraz aminoplastów wykazała, że główne zagrożenie stanowią substancje drażniące, uczulające i żrące. Są to przede wszystkim składniki tworzyw epoksydowych utwardzacze aminowe (m.in. trietylenotetraamina) oraz formaldehyd stosowany do produkcji aminoplastów.

W badaniach prowadzonych w warunkach laboratoryjnych stwierdzono emisję węglowodorów aromatycznych pochodzącą z żywic epoksydowych takich jak toluen, etylobenzen i ksyleny, a także par dodawanych rozcieńczalników - 4-tert-butylołoluenu, dietylobenzenu, etylołoluenu, ftalanu dibutyłu, ftalanu dietlu, ftalanu dimetylu, ftalanu bis(2-etyloheksylu), metakrylanu butyłu, metakrylanu metyłu, octanu winylu, styrenu, trimetylobenzenu, winylołoluenu oraz alkoholu benzyłowego i fenolu pochodzących z utwardzaczy.

Podczas badań emisji substancji chemicznych z aminoplastów (tworzyw spienionych na bazie mocznika oraz klejów mocznikowych i melaminowych) w warunkach laboratoryjnych stwierdzono, że w trakcie syntezy tworzyw spienionych wydzielają się szereg substancji chemicznych mogących negatywnie wpłynąć na zdrowie pracowników. Do tych związków należą pochodne benzenu, hydroksyloaminy, estry kwasu benzoowego. Wydzielają się także pochodne chinoliny. Wyniki badań wykazały, że w trakcie syntezy klejów na bazie mocznika wydzielają się pochodne głównie benzenu oraz hydroksyloaminy.

Ocena narażenia zawodowego została przeprowadzona w trakcie wytwarzania różnych produktów z wykorzystaniem żywic epoksydowych na 7 stanowiskach pracy oraz na 5 stanowiskach, na których stosuje się aminoplasty. Na badanych stanowiskach generalnie nie stwierdzono występowania stężeń szkodliwych substancji chemicznych przekraczających wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń. Jedynie formaldehyd występował w stężeniach wyższych od wartości NDS na stanowiskach formowania płyt wiórowych i produkcji prekondensatów na bazie aminoplastów.

W trakcie pracy opracowano szczegółowe wytyczne do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w zakładach produkujących oraz przetwarzających tworzywa epoksydowe i aminoplasty. Podano również podstawowe zasady postępowania dla pracowników celu zapewnienia bezpiecznych

warunków pracy oraz listy kontrolne do identyfikacji zagrożeń chemicznych i oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w procesach produkcji i przetwórstwa tworzyw epoksydowych i aminoplastów.

9 Bibliografia

1. J. W. Nicholson „Chemia Polimerów” WNT 1996
2. M. Kieć-Świerczyńska, B. Kręcis „alergia kontaktowa na tworzywa epoksydowe” *Medycyna Pracy* **54**, 145 (2003)
3. Kanerva L., Elsner P., Wahlberg J.E., Maibach H.I.: *Handbook of occupational dermatology*. Springer-Verlag, Berlin 2000
4. Fregert S.: *Manual of Contact Dermatitis*. Wyd. 2. Munksgaard, Copenhagen 1981.
5. Conde-Salazar L., Gonzales de Domingo M.A., Guimaraens D.: Sensitisation to epoxy resin systems in special flooring workers. *Contact Dermatitis*; **31**: 157-160. (1994)
6. Estlander T., Jolanki R., Henriks-Eckerman M., Kanerva L.: Occupational contact allergy to bisphenol A. *Contact Dermatitis*; **40**: 52-53. (1999)
7. Bruze M., Edenholm M., Engstrom K., Svensson G.: Occupational dermatoses in a Swedish aircraft plant. *Contact Dermatitis*; **34**: 336-340. (1996)
8. Ponten A., Bruze M.: Occupational allergic contact dermatitis from epoxy resins based on bisphenol F. *Contact Dermatitis*; **41**: 235. (1999)
9. Ponten A., Bruze M.: Contact allergy to epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol F. *Contact Dermatitis*; **44**: 98-99. (2001)
10. Morris A.D., Ratcliffe J., Dalziel K.L., English J.S.C.: Allergic contact dermatitis from epoxy propane. *Contact Dermatitis*; **38**: 57. (1998)
11. Sommer S., Wilkinson S.M., Wilson C.L.: Airborne contact dermatitis caused by microscopy immersion fluid containing epoxy resin. *Contact Dermatitis*; **39**: 141-142. (1997)
12. Le Coz C., Goossens A.: Contact dermatitis from an immersion oil for microscopy. *N. Engl. J. Med.*; **339**: 406-407. (1998)
13. Dawns A.M., Sansom J.E.: Airborne occupational contact dermatitis from epoxy resin in an immersion oil used for microscopy. *Contact Dermatitis*; **39**: 267. (1998)
14. Le Coz C.J., Coninx D., Van Rengen A., El Aboubi S., Ducombs G., Benz M.H. i wsp.: An epidemic of occupational contact dermatitis from an immersion oil for microscopy in laboratory personnel. *Contact Dermatitis*; **40**: 77-83. (1999)
15. Lee Y.C., Gordon D.L., Gordon L.A.: Epoxy resin allergy from microscopy immersion oil. *Australas J. Dermatol.*; **4**: 228-229. (1999)
16. Geraut C., Tripodi D.: “Airborne” contact dermatitis due to Leica immersion oil”. *Int. J. Dermatol.*; **38**: 676-679. (1999)
17. Sasseville D., Moreau L., Brassard J., Leclerc G.: Allergic contact dermatitis to epoxy resin in microscopy immersion oil: cases from Canada. *Am. J. Contact Dermatitis*; **11**: 99-103. (2000)
18. Kanerva L., Jolanki R., Estlander T.: Active sensitization by epoxy in LeicaR immersion oil. *Contact Dermatitis*; **44**: 194-196. (2001)

19. Kanerva L., Jolanki R., Estlander T.: Allergic contact dermatitis from epoxy resin hardeners. *Am. J. Contact Dermatitis*; **2**: 89-97. (1991)
20. Kanerva L., Estlander T., Jolanki R.: Occupational allergic contact dermatitis caused by 2,4,6-tris-(dimethylaminomethyl)phenol, and review of sensitising epoxy hardeners. *Int. J. Dermatol.*; **35**: 852-856. (1996)
21. Sommer S., Wilkinson S.M.: Occupational contact dermatitis due to the epoxy hardener m-xylylenediamine. *Contact Dermatitis*; **44**: 374. (2001)
22. Jolanki R., Estlander T., Kanerva L.: 182 patients with occupational allergic epoxy contact dermatitis over 22 years. *Contact Dermatitis*; **44**: 121-123. (2001)
23. Tosti A., Guerra L., Toni F.: Occupational airborne contact dermatitis due to epoxy resin. *Contact Dermatitis*; **19**: 220-222. (1988)
24. Schroder C., Uter W., Schwanitz H.J.: Occupational allergic contact dermatitis, partly airborne, due to isocyanates and epoxy resin. *Contact Dermatitis*; **41**: 117-118. (1999)
25. Sasseville D.: Contact urticaria from epoxy resin and reactive diluents. *Contact Dermatitis*; **38**: 57-58. (1998)
26. Akita H., Washimi Y., Akamatsu H., Fukui Y., Matsunaga K.: Erythemamultiforme-like occupational contact dermatitis due to bisphenol A. *Contact Dermatitis*; **45**: 305. (2001)
27. Benczek K.M. Gorzkowski S. „Ocena szkodliwości farb” *Bezpieczeństwo Pracy*, **3**, 8 – 10. (2006)
28. Benczek K.M. „Zagrożenia chemiczne przy stosowaniu farb proszkowych – jak ograniczyć emisję szkodliwych substancji” *Lakiernictwo przemysłowe*, **1**. 70 – 72. (2008)
29. Chemia polimerów t. 2 Praca zbiorowa pod red. Z. Florjańczyka i S. Penczka. Oficyna wydawnicza Politechniki Warszawskiej Warszawa 1997
30. P. Czub, Z. Boncza-Tomaszewski „Chemia i technologia żywic epoksydowych” WNT Warszawa 2002
31. P. Penczek, J. Rejdych.: *Polimery*, 31, 81, 1986
32. „Health and safety information on β -hydroxyalkylamide crosslinker” PCI Technological Brief 23, The Powder Coating Institute, Wirginia, USA, 2000
33. S. Rupiński; Z. K. Brzozowski; S. Staszczak; L. K. Hadam, *Na pograniczu chemii i biologii* 2004, TOM XI, 85
34. Chemia Polimerów, Tom II, Politechnika Warszawska, 2002
35. *Plastics Materials*, Seventh Edition, J. A. Brydson, University of North London, Butterworth Heinemann, 1999
36. *Modern Plastics Handbook*, Charles A. Harper, McGraw-Hill, 2000
37. Z. Wirpsza, J. Brzeziński, *Aminoplasty*, 1970
38. R. Rainer Marutzky *Technical Formaldehyde Conference- Opening and Thematic Introduction* Technical Formaldehyde Conference, Hanover, 13 March 2008
39. J. Aguila, Manager; *An Implementation Update on California Composite Wood Products ATCM* Technical Formaldehyde Conference, Hanover, 13 March 2008
40. Z. K. Brzozowski; J. Mazur *Chemia i inżynieria ekologiczna* 1994, 1, 8

41. S. Zylkowski *Wood Products In North America- What about Formaldehyde?* Technical Formaldehyde Conference, Hanover, 13 March 2008
42. Z. K. Brzozowski; *Żywność, Technologia, Jakość* 1996, 2(7). 110
43. Materiały Toxics Use Reduction Institute, TURI Publications, Five Chemicals, Final Report Chapter 4. Formaldehyde, September 23 2008
44. Formaldehyde in the Home, Indoor Air Quality Guideline, No. 1 August, 2004
45. F. A. Andersen, International Journal of Toxicology, Volume 14, Issue 5, pages 373 – 385, 1995
46. Global Food Safety and the Melamine Contamination, Food Insight, May/June 2007
47. K. Kwiatek, A. Chomiuk, Melamina – nowy chemiczny czynnik zagrożenia w łańcuchu żywnościowym, *Życie Weterynaryjne*, 82(10) 2007
48. USDA Press Office (202) 720-4623, Interim Melamine and Analogues Safety/Risk Assessment, May 24, 2007
49. U.S. Food and Drug Administration, Interim Melamine and Analogues Safety/Risk Assessment, May 25, 2000
50. WORLD HEALTH ORGANIZATION INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Melamine Volume 73 VOL.: 73 (1999) (p. 329)
51. Nicole Goyer, Denis Bégin, Charles Beaudry, Michèle Bouchard, Gaétan Carrier, Jérôme Lavoué, Nolwenn Noisel et Michel Gérin, IRSST, PREVENTION GUIDE FORMALDEHYDE IN THE WORKPLACE October 2006

10 Ankieta dla pracodawców wdrażających opracowane rozwiązania

Zebrane informacje będą wykorzystane jedynie w celu oceny praktycznej przydatności opracowania i nie będą udostępnione innym osobom i instytucjom.

Prosimy o postawienie znaku X w odpowiedniej kratce lub wpisanie danych

1. Osoba ankietowana:

Pracodawca ☐

Pracownik ☐

Pracownik służby BHP ☐

2. Województwo:.....

Opinia na temat dostarczonych materiałów	TAK	NIE	Uwagi
1. Czy dostarczone materiały poszerzają Pani/Pana wiedzę w zakresie zagrożeń czynnikami chemicznymi w procesach przetwarzania tworzyw sztucznych?	☐	☐	
2. Czy dostarczone materiały będą pomocne przy identyfikowaniu ww. zagrożeń w Pani/Pana zakładzie pracy?	☐	☐	
3. Czy dostarczone materiały mogą być Pani/Pana przydatne przy ocenie ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy przetwarzania tworzyw sztucznych?	☐	☐	
4. Czy informacje zawarte w opracowaniu są Pani/Pana zdaniem wystarczająco obszerne?	☐	☐	
5. Czy według Pani/Pana przyjęta forma opracowania jest dostatecznie przejrzysta i funkcjonalna?	☐	☐	
6. Czy Pani/Pana zdaniem dostarczone materiały są napisane przystępnym i zrozumiałym językiem?	☐	☐	
7. Czy dostarczone zalecenia będą pomocne w opracowaniu i realizacji działań profilaktycznych w Pani/Pana zakładzie pracy?	☐	☐	
8. Inne uwagi:			

