

dr KRZYSZTOF M. BENCZEK
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy
mgr inż. STANISŁAW GORZKOWSKI
Instytut Mechaniki Precyzyjnej

Ocena szkodliwości

W artykule przedstawiono zagadnienia dotyczące emisji szkodliwych substancji chemicznych przy stosowaniu farb ekologicznych. Omówiono podstawowe rodzaje farb ekologicznych, ogólnie uznawanych za bezpieczne i rodzaje substancji emitowanych na poszczególnych etapach ich stosowania. Podano także sposób określania szkodliwości różnych rodzajów farb.

Hazard assessment of paints

This paper presents issues related to the emission of harmful chemicals when ecological paints are used. It describes basic types of ecological paints — generally considered safe — and the chemicals emitted during the individual stages of their use. A method of determining hazards produced by different kinds of paints is presented.

Wstęp

Nakładanie powłok malarskich jest jednym z podstawowych procesów wykańczania powierzchni wyrobów w celu zmniejszenia ich podatności na wpływy zewnętrzne, w szczególności na korozję, a także nadania im wyższych walorów użytkowych. Pierwotnie stosowano głównie farby zawierające znaczne ilości rozpuszczalników organicznych niosących duże zagrożenie dla środowiska. W skład takich klasycznych farb wchodziło średnio 60% rozpuszczalników, 30% spoiwa, 7% – 8% pigmentów i wypełniaczy oraz 2% – 3% dodatków [1].

Najpopularniejsze rozpuszczalniki stosowane w tradycyjnych farbach to: alifatyczne węglowodory, aromatyczne węglowodory, ketony, alkohole, estry i etery glikolowe. Najczęściej stosuje się:

Toluen – rozpuszczalnik dla wielu żywic, miesza się ze schnącymi olejami (np. lnianym), stosuje się go w mieszaninie z innymi rozpuszczalnikami do tzw. farb olejnych.

Ksyleny – rozpuszczalniki wielu żywic, charakteryzują się znaczną szybkością parowania, toteż szeroko są stosowane w farbach termoutwardzalnych i szybkoschnących.

Ketony – rozpuszczalniki żywic, szczególnie metyloizobutyloketon jest szeroko stosowany w termoutwardzalnych emaliach i lakierach.

W znajdujących się na rynku farbach występują niewielkie ilości bardziej specyficznych rozpuszczalników, dodawanych w celu uzyskania określonych właściwości technologicznych i eksploatacyjnych.

Metale ciężkie zawarte w farbach są czynnikami mogącymi stwarzać zagrożenie zatruciem. Najczęściej stosowane metale to:

Rtęć – jej sole stosowano jako skuteczny biocyd.

Ołów i minia ołowiana – dodawane w celu łatwiejszego wysychania farby (jako sykatywy) i w celu zabezpieczenia stali przed korozją.

Arsen – stosowany jako konserwant farb.

Kadm – stosowany jako pigment.

Chrom sześciowartościowy – stosowany jako pigment o właściwościach antykorozyjnych.

Antymon (najczęściej w postaci antymonitu) – również był stosowany jako pigment.

Ograniczenia w stosowaniu substancji niebezpiecznych

Główną zaletą tradycyjnych farb rozpuszczalnikowych jest ich uniwersalność, jednakże ze względu na niewielką zawartość składników stałych, do uzyskania stosunkowo cienkiej powłoki konieczne jest stosowanie dużej objętości farby. Ponad połowa zużywanej farby to rozpuszczalnik, który musi odparować stwarzając zagrożenie dla osób wykonujących prace malarskie oraz dla środowiska. W celu ograniczenia tego zagrożenia wprowadzono dyrektywę 2004/42/UE w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów [2]. Należy zaznaczyć, że 2 czerwca 2005 r. polski rząd wystąpił do Komisji Europejskiej z prośbą o przedłużenie okresu przejściowego na wprowadzanie tej dyrektywy, gdyż ocenia się, że Polska nie będzie w stanie do roku 2007 wprowadzić wymagań tej dyrektywy, szczególnie w odniesieniu do stanowisk naprawy samochodów.

Rodzaje farb ekologicznych

Konieczność zmniejszenia emisji lotnych związków organicznych, przez które rozumie się każdą ciecz organiczną (lub substancję stałą), która sama odparowuje w warunkach otoczenia, doprowadziła do opracowania wielu farb o zmniejszonej zawartości tych substancji. Farby te można podzielić na trzy grupy:

„High-solids” – są to farby o dużej zawartości składników stałych, charakteryzują się niższą emisją rozpuszczalników (do 50% mniej w stosunku do farb tradycyjnych), dobrym kryciem, możliwością nakładania grubych powłok przy zmniejszonej liczbie nakładanych warstw, stwarzają mniejsze zagrożenie pożarowe i mogą być nakładane przy zastosowaniu typowego sprzętu. Jednakże ten typ farb zawiera zwykle od 10 do 40% rozpuszczalników organicznych.

Szczególnym przypadkiem farb „high-solids” są farby zawierające 100% części stałych. Takie farby nie zawierają rozpuszczalników, jednakże ich lepkość jest około 10 razy wyższa niż tradycyjnych farb i wymagają szczególnych sposobów aplikacji (podgrzewanie).

Farby wodorocieńczone są obecnie najpopularniejszymi „ekologicznymi” farbami, w których głównym rozpuszczalnikiem jest woda stanowiąca około 80% farby. Korzyścią wynikającą ze stosowania takich farb jest znaczne zmniejszenie emisji rozpuszczalników organicznych (ich zawartość z reguły nie przekracza 35% ilości zawartej w nich wody), zmniejszenie zagrożenia pożarowego, długi okres przydatności do użytku, dobre właściwości powłoki i zmniejszenie narażenia pracowników na substancje organiczne zawarte w powietrzu, gdyż powszechnie uznaje się farby wodorocieńczone za nieszkodliwe. Najnowszym osiągnięciem w dziedzinie farb wodorocieńczalnych jest opracowanie farb dwuskładnikowych bez zastosowania pomocniczego rozpuszczalnika organicznego. Obecnie opracowano wodorocieńczalną dwuskładnikową farbę epoksydową o właściwościach pokrycia odpowiadających pokryciom uzyskiwanym przy zastosowaniu farb rozpuszczalnikowych.

Farby proszkowe składają się w 100% ze sproszkowanej żywicy zawierającej stałe dodatki. Proszek nanoszony jest na malowaną powierzchnię metodą zanurzenia w złożu fluidalnym, natryskiwania lub natryskiwania elektrostatycznego. Po naniesieniu powłoki proszku jest ona najczęściej stapiana, tworząc trwałą, odporną na korozję powłokę o wysokiej jakości. Do zalet tego typu farb należy całkowite wyeliminowanie rozpuszczalników, redukcja zanieczyszczeń stałych, oszczędne użycie przez możliwość recyklingu proszku, uniknięcie bezpośredniego kontaktu farby ze ściekami przemysłowymi, łatwość uzyskiwania grubych powłok, oszczędność energii itp.

Substancje niebezpieczne występujące w farbach ekologicznych

W powszechnym odbiorze farby ekologiczne nie stwarzają zagrożenia czynnikami chemicznymi. Ogólnie sądzi się, że np. w farbach wodorocieńczalnych jedynym rozpuszczalnikiem jest woda. Zbadano 52 różne farby wodorocieńczone [4] i stwierdzono występowanie w nich

farb

następujących rozpuszczalników organicznych: texanol (eter metylowy glikolu tripropylenowego); glikol propylenowy; eter butylowy glikolu dietylenowego; glikol etylenowy; eter butylowy glikolu etylenowego; alkohol izopropylowy; metanol; N-metylo piperolidon; eter etylowy glikolu dipropylenowego; ftalan dibutyli; eter metylowy glikolu dietylenowego; etanol; eter butylowy glikolu propylenowego; 2-butanol; aminometylo propanol; eter etylowy glikolu dietylenowego; glikol dietylenowy; eter butylowy glikolu dipropylenowego; gliceryna; glikol heksylenowy; metyloamylketon; eter metylowy glikolu propylenowego i eter propylowy glikolu propylenowego.

Klasyczne farby wodorozcieńczalne mogą zawierać od 3 do 12% rozpuszczalników organicznych, farby wodorozcieńczalne trzeciej generacji teoretycznie nie zawierają rozpuszczalników – w praktyce można wykryć ich śladowe ilości pochodzące z zanieczyszczeń półproduktów. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że stosowane w farbach rozpuszczalniki są zazwyczaj bardziej szkodliwe od rozpuszczalników stosowanych w farbach tradycyjnych rozpuszczalnikowych [6].

Największe możliwości ograniczania odpadów i zmniejszania emisji związków organicznych dają farby proszkowe. Farby te z założenia nie zawierają żadnych rozpuszczalników i przy współpracy z kabinami do malowania proszkowego zapewniają prawie 100-procentowe wykorzystanie materiału malarskiego. Malarnie proszkowe nie są jednak technologiami czystymi i również emitują do środowiska zanieczyszczenia. W procesach malowania proszkowego są emitowane substancje stosowane do przygotowania powierzchni oraz substancje wydzielane w procesie utwardzania powłoki.

W procesie utwardzania powłoki ilość emitowanych substancji w przypadku żywic epoksydowych wynosi poniżej 1%; w przypadku poliestrów od 1 do 2%, a przy stosowaniu poliuretanów od 5 do 7%. Analizując substancje emitowane w procesie prawidłowego utwardzania powłoki stwierdzono [3, 6], że w przypadkach:

- **tworzyw epoksydowych** emitowany jest głównie keton metylowo-izobutyloowy
- **tworzyw epoksydowo-poliestrowych** – keton metylowo-izobutyloowy, bezwodnik tetrahydroftalowy, benzoina (α -hydroksy- α -fenyloacetofenon) i glikol (autor publikacji [6] nie podaje jaki jest to glikol)
- **tworzyw poliestrowych** – bezwodnik tetrahydroftalowy, benzen, toluen, ksyleny oraz glikol

– **tworzyw poliuretanowych** – kaprolaktam.

Ilości emitowanych substancji są niewielkie pod warunkiem zachowania odpowiedniej temperatury prowadzenia procesu. Nie znaleziono danych literaturowych, ale z wywiadu z osobami nadzorującymi piece do wypalania wynika, że przy niekontrolowanym wzroście temperatury pieca i przegrzaniu farby ilość emitowanych substancji znacząco wzrasta.

W kartach charakterystyk farb wodorozcieńczalnych, znajdujących się na polskim rynku, producenci najczęściej deklarują występowanie substancji wymienionych w tabeli 1. (str. 10.).

Lista niebezpiecznych substancji zawartych w wodorozcieńczalnych, „ekologicznych” farbach jest więc dość pokaźna i w tych pozornie nieszkodliwych farbach mogą występować substancje bardzo toksyczne i toksyczne, rakotwórcze, mutagenne, żrące i drażniące.

Przeprowadzono analizę zawartości lotnych substancji organicznych w dwóch farbach wodorozcieńczalnych.

Farba A – czerwona, wodorozcieńczalna farba tiksotropowa, stosowana do nakładania grubych, elastycznych powłok na żelazo, stal, żeliwo, a także na materiały ocynkowane. Według karty charakterystyki, niebezpieczną substancją wchodzącą w jej skład jest ortofosforan cynku występujący w farbie w ilości 5,5%.

Farba B – zielona, wodorozcieńczalna farba na bazie kopolimerów akrylowych, przeznaczona do nakładania grubych, elastycznych powłok na elementy pokrywane galwanicznie. Przeznaczona również do renowacji starych powłok malarskich. Według karty charakterystyki, farba nie zawiera żadnych szkodliwych substancji.

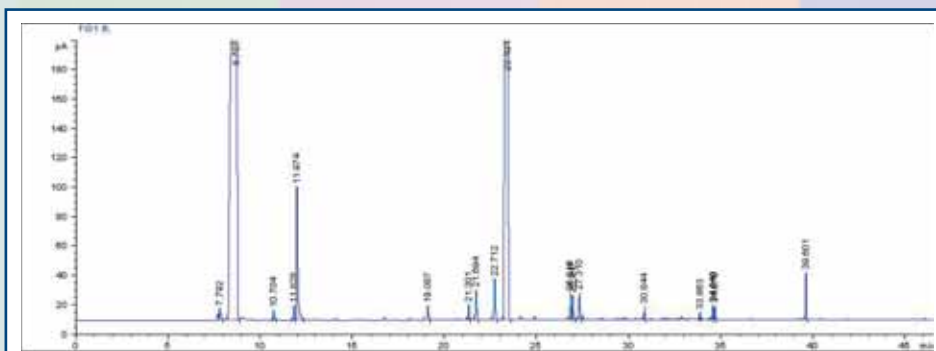
Analizowano substancje emitowane z farby, stosując metodę chromatografii gazowej.

Na rys. 1. przedstawiono chromatogram farby A, a na rys. 2. chromatogram farby B.

Jak wynika z przedstawionej analizy, obie farby zawierają lotne substancje organiczne. Na podstawie widma masowego (rys. 1.) stwierdzono w farbie A obecność substancji wymienionych w tabeli 2. (str. 10.). Według danych zawartych w karcie charakterystyki, substancją niebezpieczną zawartą w tej farbie jest ortofosforan cynku.

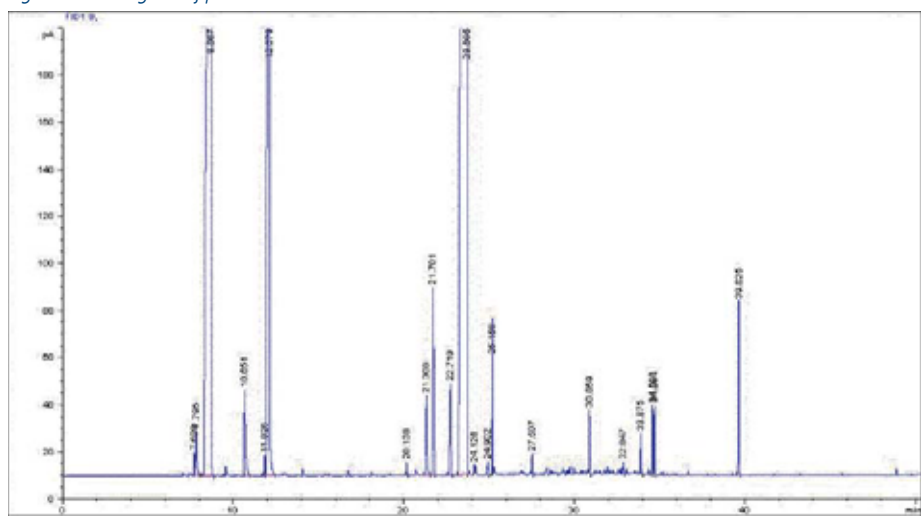
Na podstawie widma masowego (rys. 2.) stwierdzono obecność w farbie B substancji wymienionych w tabeli 3. (str. 10.). Według danych zawartych w karcie charakterystyki, w farbie tej nie występują substancje niebezpieczne.

Oprócz podanych związków, na chromatogramach występowały niewielkie piki substancji, których nie próbowano identyfikować, są to prawdopodobnie zanieczyszczenia stosowanych surowców. Można więc stwierdzić, że podawane w kartach charakterystyki dane nie w pełni odpowiadają prawdzie.



Rys. 1. Chromatogram farby A

Fig. 1. Chromatogram of paint A



Rys. 2. Chromatogram farby B

Fig. 2. Chromatogram of paint B

Tabela 1

WYBRANE SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE WYSTĘPUJĄCE W FARBACH WODOROCZCIEŃCZALNYCH WG ICH KART CHARAKTERYSTYK Z KLASYFIKACJĄ WEDŁUG ZAŁĄCZNIKA DO ROZPORZĄDZENIA MINISTRA ZDROWIA Z DNIA 28 WRZEŚNIA 2005 R. (DZU nr 201 poz. 1674)

Some hazardous substances contained in water-thinnable and water-based paints according to their data sheets with a classification according to the Annex to the Ordinance of the Minister of Health, dated 28 September 2005

Substancje niebezpieczne	Klasyfikacja
2-(2-Butoksyetoksy)etanol	drażniący (Xi); stwarza ryzyko poważnego uszkodzenia oczu (R41)
Izobutanol, butanol	drażniący (Xi); łatwopalny (R10); działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę (R36/37); wywołuje senność i zawroty głowy (R67)
Trietyloamina	produkt wysoce łatwopalny (F; R11); działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu (Xn; R20/21/22); zrażcy, poduje poważne oparzenia (C; R35)
Trietylenotetraamina	substancja szkodliwa i żrąca (Xn; R21; C; R34; R43; R52-53)
Nafta i Solwent nafta	rakotw. kat. 2; R45
4-Metylopentan-2-on	substancja wysoce łatwopalna i szkodliwa (F; R11; Xn; R36/37, R66)
Alkohol benzylowy	substancja szkodliwa (Xn; R20/22) działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu
Cykloheksanon	substancja szkodliwa (Xn); łatwopalna, stwarzająca zagrożenie wybuchem (R10-20; S (2-)); działa toksycznie po połknięciu (R25)
Octan n-butylu	produkt łatwopalny (R10); powtarzające się narażenie może wywoływać zapalenie skóry oraz zawroty głowy (R66; R67)
Heksametylenodizocyanian	substancja toksyczna (T); działa toksycznie przez drogi oddechowe (R23); drażniąca (Xi); działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę (R36/37/38); może powodować uczulenia (R42/43)
Ksylene	substancja szkodliwa (Xn); łatwopalna (R10); działa szkodliwie przez drogi oddechowe i skórę (R20/21); drażniąca (Xi)
Propylobenzen	substancja szkodliwa (Xn); łatwopalna (R10); R65; drażniąca (Xi); szczególnie drażniąca drogi oddechowe (R37); niebezpieczna dla środowiska (N); działa toksycznie na organizmy wodne (R51-53)
1,3,5-Tri(oksiranylo)metylo-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TGIC)	substancja mutagenna wg Dyrektywy 1999/UE z 25.05.1999
Dichromian sodu	substancja rakotwórcza kat. 2; (R45); utleniająca (O); kontakt z materiałami palnymi może wywołać pożar (R8); mutagenna kat. 2; może powodować dziedziczne wady genetyczne (R46)
Fosforan cynku i inne sole cynku	substancje szkodliwe (Xn); działają szkodliwie po połknięciu (R22); drażniące (Xi); stwarzają poważne ryzyko uszkodzenia oczu (R41-42-43); szkodliwe dla środowiska (N); działają bardzo toksycznie na organizmy wodne (R50)
Sulfochromian ołowiu	substancja bardzo toksyczna (T+, T, Xn); upośledzająca płodność i działająca szkodliwie na płód – repro. kat. 2 (R60-61); może wywoływać uczulenia (R42/43); szkodliwa dla środowiska (N)

Substancje organiczne występujące w farbie A
Organic substances contained in paint A

Tabela 2

Lp.	Substancja	Funkcja	NDS [mg/m ³]
1.	Ksylene	rozpuszczalnik	100
2.	n-Butanol	rozpuszczalnik	50
3.	Akrylan butylu	składnik żywicy	30
4.	2-Butoksyetanol	rozpuszczalnik	98
5.	Adypinian dietyloheksylu	plastyfikator	-
6.	Diizooktylowy ester kwasu 1,2-benzenodkarbo-ksylowego	plastyfikator	-

Substancje organiczne występujące w farbie B
Organic substances contained in paint B

Tabela 3

Lp.	Substancja	Funkcja	NDS [mg/m ³]
1.	Etylobenzen	rozpuszczalnik	100
2.	1,3-Dimetylobenzen	rozpuszczalnik	-
3.	Ester butylowy kwasu 2-propionowego	plastyfikator	-
4.	2-Butoksyetanol	rozpuszczalnik	98
5.	Dekan i dodekan	rozpuszczalniki	-
6.	1,2-Dimetylocykloheksan	rozpuszczalnik	-
7.	Glikol tripropylenowy	plastyfikator	-
8.	Ftalan dimetylu	rozpuszczalnik	5

Sposób oceny szkodliwości farb

Farby typu „high-solids”, a szczególnie farby wodorocieńczone, powszechnie uznawane są za farby ekologiczne nieszkodliwe dla ludzi. Jednakże farby te zawierają 5% do 12% rozpuszczalników, zazwyczaj charakteryzujących się większą szkodliwością niż rozpuszczalniki typowe dla farb tradycyjnych. Przy analizie szkodliwości określonego materiału malarskiego można posłużyć się parametrem zdefiniowanym jako iloraz zawartości składników lotnych oraz wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia tych składników [7]:

$$I = \sum \frac{C_i}{NDS_i} \times 10^6$$

gdzie:

I – „indeks szkodliwości”

C_i – zawartości rozpuszczalnika i w wyrobie (g/dm³ lub %) NDS – wartość NDS dla rozpuszczalnika i (mg/m³).

Użyteczność przedstawionego „indeksu szkodliwości” można wykazać na przykładzie porównania dwóch typów farb: tradycyjnej rozpuszczalnikowej, zawierającej 35% toluenu (NDS – 100 mg/m³) oraz ekologicznej, wodorocieńczonej, zawierającej 10% alkoholu etoksyetylowego (NDS – 20 mg/m³).

W przypadku farby klasycznej

$$I = 35 / 100 = 0,35$$

Natomiast w odniesieniu do farby wodorocieńczonej

$$I = 10 / 20 = 0,5$$

Z porównania tego wyniku, że farba wodorocieńczonej może być bardziej szkodliwa niż rozpuszczalnikowa farba klasyczna.

Przedstawiona ocena szkodliwości farb świadczy o tym, że nie ma na rynku farb całkowicie nieszkodliwych. Istnieje zatem potrzeba dokonywania takich ocen, a także czynienia starań w kierunku eliminowania zagrożeń dla ludzi i środowiska.

PIŚMIENNICTWO

- [1] *Alternatives to Solvent-Borne Coatings. A Manual for Technical Assistance Providers* editor NEWMOA and IWMRC 1998
- [2] Dyrektywa 2004/42/UE z 21 kwietnia 2004 r. w sprawie ograniczeń emisji lotnych związków organicznych w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach i lakierach oraz produktach do odnawiania pojazdów
- [3] Gorzkowski S. *Stan i perspektywy rozwoju technologii malowania proszkowego*. Materiały z Konferencji KORozJA 2002, Warszawa, 19-20 lutego 2002
- [4] Censullo A.C., Jones D.R., Wills M.T. *Direct VOC Analysis of Water-Based Coatings By Gas Chromatography and Solid-Phase Microextraction*. J. of Coatings Technology, Vol 69, No 897, 1997 pp. 33-41
- [5] Gorzkowski S., Kwiatkowski L. *Zagadnienia ekologiczne w procesach malarskich*. Materiały z Konferencji KORozJA 1998, Warszawa, 25 lutego 1998
- [6] Ladra T. *Niektóre problemy ekologiczne w malarniach proszkowych*. Materiały z Konferencji KORozJA 2002, Warszawa, 19-20 lutego 2002
- [7] Kazimierzczak Z., Gorzkowski S. *Ekologiczne technologie wytwarzania powłok organicznych*. Informator IChP, 1999 r., str. 205-210

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