

dr inż. WOJCIECH DOMAŃSKI  
Centralny Instytut Ochrony Pracy  
– Państwowy Instytut Badawczy

## Zagrożenia nitrozoaminami na stanowiskach pracy w przemyśle gumowym

*Publikacja opracowana na podstawie wyników zadań realizowanych w ramach programu służb państwowych objętych programem wieloletnim pt. „Dostosowywanie warunków pracy w Polsce do standardów Unii Europejskiej” dofinansowywanych przez Ministerstwo Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej w latach 2002 – 2004. Główny koordynator: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy*

**P**rzemysł gumowy jest ważną gałęzią gospodarki narodowej. Wyroby tego przemysłu znajdują szerokie zastosowanie w takich sferach produkcji, jak przemysł samochodowy, transport, energetyka, górnictwo, przemysł lekki czy spożywczy. Przemysł gumowy uważany jest za przemysł brudny, stwarzający duże zagrożenie dla środowiska i zdrowia.

Produkcja wyrobów gumowych to zespół operacji i procesów, w wyniku których otrzymywana jest kolejno: mieszanka gumowa, surowe wyroby z mieszanki gumowej oraz gotowe wyroby powstające w wyniku wulkanizacji. Produkcja wyrobów gumowych obejmuje następujące etapy procesowe:

- magazynowanie i przygotowanie surowców
- sporządzanie mieszanek gumowych
- wytworzenie półfabrykatów
- konfekcjonowanie wyrobów gumowych z półfabrykatów
- wulkanizacja
- kontrola i wykańczanie
- magazynowanie i dystrybucja gotowych wyrobów.

W każdym kolejnym etapie wytwarzania wyrobu gumowego są emitowane do powietrza zanieczyszczenia, które w różnym stopniu stwarzają zagrożenia dla zdrowia ludzi. Jednym z czyn-

ników chemicznych, stwarzających poważne zagrożenia dla zdrowia ludzi, są związki N-nitrozowe.

N-nitrozozwiązki są to związki posiadające grupę nitrozową ( $-N=O$ ) przyłączoną do atomu azotu. Powstają one w wyniku nitrozowania amin, amidów, karbamidów, guanidyn, karbaminianów, cyjanamidów oraz sulfonamidów. Ze względu na właściwości chemiczne dzielą się one na łatwo ulegające hydrolizie N-nitrozoamidy oraz na stosunkowo trwałe N-nitrozoaminy. Związki te różnią się również aktywnością biologiczną. N-nitrozoaminy wykazują działanie mutagenne oraz teratogenne. Większości N-nitrozoamin przypisuje się właściwości rakotwórcze. Magee i Barnes [1] pierwsi wskazali na ich rakotwórczą aktywność. Badania prowadzone na zwierzętach (szczury, myszy, chomiki, świnki morskie) wykazały zmiany nowotworowe w wielu narządach tych zwierząt. **Jak dotąd brak jest bezpośrednich dowodów na działanie rakotwórcze N-nitrozoamin u ludzi.** Dlatego w wielu krajach N-nitrozoaminy klasyfikowane są jako substancje prawdopodobnie rakotwórcze. W Polsce lista czynników rakotwórczych w środowisku pracy została ustalona i stanowi załącznik do rozporządzenia ministra zdrowia i opieki społecznej [2]. Na liście tej znajduje się pięć N-nitrozozwiązków:

- N-metylo-N'-nitro-N-nitrozoguanidyna
- N-nitrozodietylamina
- N-nitrozo-N-etylomocznik
- N-nitrozodimetyloamina
- N-nitrozo-N-metylomocznik.

W Polsce, jak również w innych krajach nie ma ustalonych najwyższych dopuszczalnych stężeń N-nitrozoamin w środowisku pracy. Wyjątek stanowi Republika Federalna Niemiec, gdzie opracowano normę techniczną w od-

niesieniu do niebezpiecznych substancji Die Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 552 – N-nitrosamine [3]. W dokumencie tym określono prawa i obowiązki pracodawców oraz pracowników. Zamieszczono listę N-nitrozoamin, które są uważane za rakotwórcze. Zawiera ona dwanaście następujących związków:

- N-nitrozodibutyloamina (NDBA)
- N-nitrozodietanoloamina (NDEIA)
- N-nitrozodietylamina (NDEA)
- N-nitrozodiizopropylamina (NDiPA)
- N-nitrozodimetyloamina (NDMA)
- N-nitrozodipropylamina (NDPA)
- N-nitrozoetylofeniloamina (NEFA)
- N-nitrozometyloetyloamina (NMEA)
- N-nitrozometylofeniloamina (NMFA)
- N-nitrozomorfolina (NMOR)
- N-nitrozopiperidyna (NPIP)
- N-nitrozopirolidyna (NPYR).

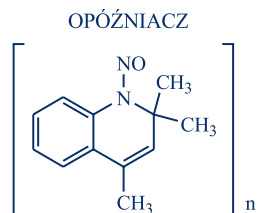
W odniesieniu do wymienionych N-nitrozoamin, z wyjątkiem NEFA i NMFA, określono najwyższe dopuszczalne stężenia w powietrzu na stanowiskach pracy, w zależności od prowadzonych procesów produkcyjnych:

- $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w procesie wulkanizacji i następujących po niej operacjach, łącznie ze składowaniem technicznych wyrobów gumowych, produkcji poliakrylonitryli metodą przedzenia na sucho z zastosowaniem dimetyloformamidu, napełniania aminami reaktorów i kotłów
- $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  w odniesieniu do pozostałych procesów.

Jak już wspomniano, N-nitrozoaminy powstają w wyniku reakcji nitrozowania drugorzędowych amin.

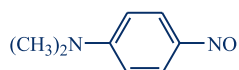
Pierwszorzędowe i trzeciorzędowe aminy wchodzą również w reakcje z czynnikami nitrozującymi, np. kwasem azotowym(III). W wyniku reakcji

aminy pierwszorzędowe dają alkohole, a aminy trzeciorzędowe tworzą azotany(III) trialkiloaminowe. W odpowiednich warunkach powstające produkty reakcji (alkohole, sole) mogą ulec przemianom w N-nitrozoaminy. Jako czynniki nitrozujące stosuje się kwas azotowy(III), tlenki azotu, chlorek nitrozyłu, kwas nitrozylosiarkowy, azotany(III), estry kwasu azotowego(III) [4]. Związki nitrozujące są wprowadzane do mieszanki gumowej jako zanieczyszczenia, np. tlenki azotu zaadsorbowane na powierzchni napelnaczy (sadza, krzemionka). Czynniki nitrozującymi mogą też być składniki mieszanki gumowej zawierające grupy nitrozowe. Przykłady takich związków przedstawiono na rysunku.



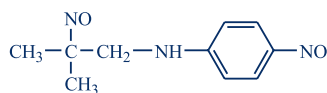
poli-N-nitroso-2,2,4-trimetylo-1,2-dihydrochinolina

PRZYSPIESZACZ



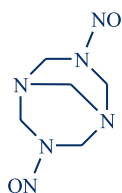
N,N-dimetylo-p-nitrozoanilina

AKTYWATOR



N-(2-metylo-2-nitropropylo)-4-nitrozoanilina

POROFOR

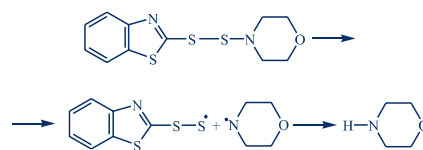


dinitrozopentametylenotetraamina

Źródłem amin w środowisku przemysłu gumowego są surowce (przyspieszacze, opóźniacze, aktywatory itp.) stosowane do wytwarzania gumy. Uważa się, że prekursorami amin w mieszankach gumowych są: aminy, czwartorzędowe sole amoniowe, pochodne disiarczków, ditiokarbaminiany, sulfenamidy, siarczki tiuramu.

Sama guma (mieszanka gumowa poddana procesowi wulkanizacji) jest źródłem wielu takich małych cząsteczkowych związków, jak: węglowodory, ketony, kwasy, estry, eter, aminy. Szacuje się, że w wyrobie gumowym jest od  $10^{-3}$  do  $10^{-20}$ % wolnych amin [4]. Aminy stanowią ok. 9,3% wszystkich zanieczyszczeń emitowanych do powietrza w czasie wulkanizacji mieszanki gumowej. Analiza dymów wulkanizacyjnych pod kątem zawartości amin wykazała między innymi występowanie aniliny, cykloheksyloaminy, dibutyloaminy, dietyloaminy, diizobutyloaminy, dimetyloaminy, dimetylopirydyny, morfoliny, pirydyny, trimetyloaminy [4]. Związki zawierające ugrupowania ami-

nowe (sulfenamidy, tiuramy, ditiokarbaminiany, disiarczki), w wyniku reakcji zachodzących w mieszance gumowej podczas wulkanizacji ulegają rozpadowi na aminy. Na przykład, podczas wulkanizacji mieszanki gumowej zawierającej disiarczek 4-morfolino-2-benzotiazolu powstaje rodnik morfolinowy, który po przyłączeniu wodoru tworzy morfolinę.



W licznych przypadkach N-nitrozoaminy są wprowadzane do mieszanek gumowych jako zanieczyszczenia komponentów. Szacuje się, że w 1 kilogramie mieszanki gumowej przed wulkanizacją jest do 1 mg N-nitrozoamin. Zawartość N-nitrozoamin w niektórych składnikach mieszanki gumowej przedstawiono w tabeli [4].

Tabela  
ZAWARTOŚĆ N-NITROZOAMIN W NIEKTÓRYCH SKŁADNIKACH MIESZANKI GUMOWEJ

Związek	N-nitrozoamina	Zawartość [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]
Azodikarbamid	NDEA	42 – 46
	NDMA	1 – 11
Dibutylditiokarbaminian cynku	NDBA	65 – 2500
Dibutylditiokarbaminian niklu	NDEA	ślady
	NDMA	1,9
Dietylditiokarbaminian cynku	NDEA	10 – 100
Difenyloguanidyna	NDEA	27
	NDMA	1 – 150
Difenylnitrozoamina	NDEA	690
	NDMA	2300
N,N-diizopropyl-2-benzotiazolilosulfenamid	NDEA	ślady
	NDMA	4,4
Disiarczek-2,2'-dibenzotiazolu	NDEA	4,5
	NDMA	6,1
Disiarczek tetrametylotiuramu	NDEA	ślady
	NDMA	150 – 22 800
N-izopropyl-N-fenyl-p-fenyldiamina	NDEA	ślady
	NDMA	1,1
Pentametylditiokarbaminian cynku	NPIP	60 – 450
N-pentametylditiokarbaminian pirydyny	NPIP	200
Pochodne morfoliny	NMOR	60 – 3500
Siarczek tetraetylotiuramu	NDEA	25 – 80
Siarczek tetrametylotiuramu	NDMA	4 – 800

Rys. Związki będące prekursorami tlenków azotu w mieszance gumowej

W celu oceny narażenia na działanie N-nitrozoamin na stanowisku pracy opracowano w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy metodę oznaczania N-nitrozoamin w powietrzu. Do pobierania próbek zaproponowano specjalny próbnik zawierający żel krzemionkowy z inhibitorem reakcji nitrozowania [5]. Zaadsorbowane N-nitrozaminy są desorbowane i oznaczane metodą chromatograficzną. Do rozdzielania zanieczyszczeń powietrza zawierających N-nitrozoaminy zastosowano kolumny kapilarnie. Najlepszy rozdział uzyskano na kolumnach polarnych. Do analizy N-nitrozoamin zaproponowano układ: chromatograf gazowy wyposażony w dozownik *split-splitless*, pracujący w trybie *splitless* oraz w detektor azotowo-fosforowy. Ten zestaw aparatury jest stosunkowo przystępny, prosty, czuły i zapewnia powtarzalne wyniki analizy. Czułość metody jest szacowana w zależności od N-nitrozoaminy, w zakresie od 0,1 do 0,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  przy pobraniu próbki powietrza o objętości 120 l [6].

Badania prowadzone [6] w kilkunastu zakładach przemysłu gumowego na około 150 stanowiskach pracy wykazały, że w 2/3 przypadków występowały N-nitrozoaminy. Należy sądzić, że taka sytuacja istnieje w całym polskim przemyśle gumowym. Najczęściej występującymi N-nitrozoaminami na stanowiskach pracy są NDME, NMEA, NDEA i NPIP. W połowie zbadanych próbek stężenie N-nitrozoamin nie przekraczało 1  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Najbardziej zagrożone obecnością N-nitrozoamin są wydziały, na których proces wulkanizacji prowadzony jest w małych prasach.

Zagrożenie N-nitrozoaminami na stanowiskach wulkanizacji zależy w dużym stopniu od wielkości wulkanizowanego wyrobu i jest mniejsze na stanowiskach, gdzie wytwarzany jest przedmiot o dużej masie i dużych gabarytach, np. opona. Tę z pozoru nieracjonalną zależność można wytłumaczyć w dość prosty sposób. Wulkanizacja dużych przedmiotów jest w znacznym stopniu zautomatyzowana, czasy wulkanizacji są bardzo długie, sięgające nawet kilkudziesięciu minut. Ponadto prasy wulkanizacyjne są

ustawione w pewnym oddaleniu od siebie. Wobec tego operator, chociaż obsługuje kilka pras, przebywa jednak stosunkowo krótko w strefie bezpośredniego zagrożenia. Gotowe wyroby są natychmiast usuwane ze strefy pracy operatora.

Diametralnie inna sytuacja jest na stanowiskach wulkanizacji galanterii gumowej, np. obcasów. Formy do produkcji tego typu wyrobów obsługiwane są bezpośrednio przez operatora, to znaczy pracownik wypełnia każde gniazdo formy mieszanką gumową, wyjmując gotowy wyrób i czyści formę po wulkanizacji każdej partii mieszanki gumowej. Czasy wulkanizacji takich wyrobów są stosunkowo krótkie, zazwyczaj nie przekraczają 10 min., stąd na tych stanowiskach występują częste, chwilowo wysokie emisje oparów wulkanizacyjnych. Ponieważ operator obsługuje zazwyczaj kilka pras, które są ustawione blisko siebie, powoduje to, że przebywa on stale w strefie najwyższego zagrożenia. Świeży gotowy wyrób gumowy jest odkładany do pojemników obok stanowiska pracy, co stanowi dodatkowe źródło emisji N-nitrozoamin.

Taki stan potwierdzają badania i obserwacje przeprowadzone w wielu zakładach przetwarzających mieszanki gumowe. Na przykład, w jednym z zakładów na stanowiskach operatorów dużych pras wulkanizacyjnych stwierdzono obecność N-nitrozoamin na poziomie 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Równocześnie w tym samym zakładzie na stanowiskach kontroli i wykańczania, gdzie pracownicy mają stały kontakt ze świeżo wyprodukowanymi wyrobami, stężenie N-nitrozoamin było czternastokrotnie wyższe. Potwierdziły to również pomiary na wydziale wulkanizacji, w których pobierano równocześnie próbki powietrza w miejscach spodziewanych najwyższych stężeń N-nitrozoamin oraz metodą dozymetrii indywidualnej. W próbkach pobranych w miejscach, gdzie spodziewano się najwyższego stężenia N-nitrozoamin było blisko dwudziestokrotnie wyższe niż w próbkach pobranych metodą dozymetrii indywidualnej [7].

Warunki pracy na stanowiskach wulkanizacji mieszanki gumowej zależą od metody wulkanizacji, składu mieszanek gumowych, natężenia pracy. Bardzo duży wpływ na wielkość zagrożeń na stanowisku pracy ma organizacja pracy. Rozgęszczenie pras i innych urządzeń, dobra i racjonalna wentylacja to istotne czynniki wpływające na zmniejszenie zagrożeń N-nitrozoaminami i nie tylko tymi związkami. Usuwanie z bezpośredniej strefy pracy świeżych, gotowych wyrobów gumowych wydaje się być tanim i łatwym do zrealizowania środkiem poprawy warunków pracy na stanowiskach wulkanizacji mieszanki gumowej.

W celu zmniejszenia zagrożenia N-nitrozoaminami na stanowiskach wykańczania, kontroli i napraw należy tak zorganizować proces produkcji, aby na te stanowiska nie docierały wyroby bezpośrednio po zakończeniu wulkanizacji, lecz wyroby, które przez pewien czas były kondycjonowane w warunkach otoczenia (przeszły przez magazyn buforowy).

## PIŚMIENNICTWO

- [1] Magee P.N., Barnes J.M. *The production of malignant primary hepatic tumors the rat by feeding dimethylnitrosamine*. Br. J. Cancer, 10 (1), 1956, 114 – 122
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 11 września 1996 r. w sprawie czynników rakotwórczych w środowisku pracy oraz nadzoru nad stanem zdrowia pracowników zawodowo narażonych na te czynniki. DzU nr 571, poz. 121
- [3] TRGS 552: *N-Nitrosamine*. Sicherheitstechnik. ESV Erich Schmidt Verlag, Juni 1996
- [4] Domański W., Makles Z. *Niebezpieczne nitrozoaminy*. CIOP, Warszawa 2002
- [5] Domański W., Makles Z. *Rurka probiercza do pochłaniania nitrozoamin*. P-327981 z dnia 13.08.1998
- [6] Domański W. *Sampling and Determination of Volatile N-nitrosamines in workplace air*. Anal. Chem. 47 (6), 2002, 823 – 838
- [7] Domański W. *Nitrozoaminy w polskim przemyśle gumowym*. Przem. Chem. 79 (7), 2000, 226 – 230