

MARIA OBŁÓJ-MUZAJ

Instytut Chemii Przemysłowej
Zakład Polichlorku Winyłu
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
email: marion@aquila.ichp.waw.pl

Poli(chlorek winylu) a środowisko. Stabilizatory i plastyfikatory^{*)}

POLY(VINYL CHLORIDE) AND THE ENVIRONMENT — STABILIZERS AND PLASTICIZERS

Summary — A review covering the stabilizers and plasticizers used in PVC compositions in relation to their environmental impact. Phthalates are discussed most extensively. Heavy metal (e.g., Pb) containing stabilizers and plasticizers are permissible, provided WHO recommendations are strictly observed. Prior art knowledge was used to describe interactions between the auxiliaries and the environment and living organisms.

Key words: metal-containing PVC stabilizers, safety of application, phthalate plasticizers, phthalate impact.

STABILIZATORY

Zgodnie ze wszystkimi recepturami PVC konieczne jest stosowanie stabilizatorów termicznych, które zabezpieczają ten polimer przed rozkładem na skutek ciepła i ścinania podczas przetwórstwa. Stabilizatory termiczne mogą zwiększać odporność na światło, starzenie atmosferyczne oraz cieplne, a także wywierają istotny wpływ na właściwości fizyczne wyrobu, jak również na koszt kompozycji.

Podstawowe stabilizatory termiczne wybierane spośród mydeł i soli metali oraz związków metaloorganicznych są zwykle uzupełniane kostabilizatorami — związkami organicznymi, takimi jak poliole i epoksydowane estry; zapewnia to dodatkowy efekt synergiczny.

Stabilizatory ołowiowe [1—5]

W roku 1990 zużycie ołowiu w krajach OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*) wynosiło 3,4 miliona ton, przy czym 2,4% tej ilości przypadało na stabilizatory Pb do PVC. Kompozycje PVC stabilizowane Pb charakteryzują się:

- znakomitą odpornością cieplną i świetlną,
- doskonałymi właściwościami mechanicznymi krótko- i długoterminowymi,
- dobrymi właściwościami elektrycznymi,

- małą chłonnością wody,
- szerokim zakresem parametrów przetwórstwa.

Stabilizatory Pb stosuje się głównie w kompozycjach przeznaczonych na rury, kształtki, profile oraz kable. Ryzyko użycia tego szkodliwego materiału jest związane zarówno z jego właściwościami, jak i z rzeczywistą ekspozycją na szkodliwe działanie. Oba czynniki powinny być brane pod uwagę podczas określania stopnia zagrożenia dla zdrowia. Oszacowywaniem ryzyka zajmują się agendy Unii Europejskiej; także OECD na podstawie własnych ustaleń stwierdziła, że nie ma przeciwwskazań do stosowania ołowiowych stabilizatorów termicznych w PVC, gdyż ołów występuje tu w postaci trwale związanej i nie może być z polimeru usunięty; możliwa jest jedynie migracja ołowiu w bardzo małych ilościach.

Proces migracji ołowiu z rur PVC do wody bada się od wielu już lat i wszystkie dane wskazują, że poziom wymywania Pb wynosi zaledwie ok. 10 ppb, tzn. że znajduje się w zakresie zatwierdzonym przez Światową Organizację Zdrowia (WHO).

Na Konferencji OECD w 1994 r. stwierdzono, że wyniki licznych, niezależnych badań potwierdziły, iż wyroby z PVC zawierającego stabilizator ołowiowy są bezpieczne. Ponadto, Inspektorat W. Brytanii ds. Wody Pitnej w 1995 r. ponownie zaaprobował użycie stabilizatorów Pb do rur wody pitnej. Szwedzka Agencja Ochrony Środowiska i Szwedzkie Towarzystwo ds. Wody i Ścieków oceniły, że stabilizatory ołowiowe w rurach PVC do wody są akceptowalne, Norweska Federacja Producentów Rur oraz Instytut Tworzyw Sztucznych Austrii także potwierdziły, że nie ma ryzy-

^{*)} Praca była prezentowana jako referat w języku angielskim "PVC and Environment. Stabilizers and Plasticizers" na Międzynarodowej Konferencji "New Trends in PVC" w Bydgoszczy, 18—19 listopada 1998 r.

ka związanego z użyciem stabilizatorów Pb w rurach PVC do wody pitnej.

Należy podkreślić, że stabilizatory ołowiowe nigdy nie były i nie są stosowane do wyrobów PVC mających bezpośredni kontakt z żywnością.

Stabilizatory cynoorganiczne [1—3, 6, 7]

Związki cynoorganiczne stosowane do stabilizacji PVC są w powszechnym użyciu od ponad 40 lat, a obecne produkty handlowe z tej grupy sprawdzają się dobrze w swoich zastosowaniach. Cyna w stabilizatorach termicznych przeznaczonych do PVC stanowi ok. 3,5% światowego zużycia cyny. Wyróżnia się dwa główne typy stabilizatorów cynoorganicznych: estry kwasów zawierających siarkę (tzw. cynomerkaptydy) oraz estry kwasów dikarboksylowych.

Stabilizatory cynoorganiczne do PVC zawsze zawierają grupy metylowe, butylowe lub oktylowe. Związki z grupami butylowymi i oktylowymi zapewniają wyrobom bardzo dobrą stabilność termiczną i utrzymanie barwy wraz z możliwością wytwarzania produktów o dużej przezroczystości. W przypadku wymagania dobrej odporności na starzenie atmosferyczne w zastosowaniach zewnętrznych i ograniczenia wydzielania zapachu stosuje się zwykle maleiniany i estry dikarboksylowe.

W odniesieniu do innych zastosowań wykorzystuje się na ogół cynomerkaptydy. Podstawowymi obszarami zastosowań tych stabilizatorów są twarde folie, butelki, płyty, a także rury. Znaczna liczba związków oktylo- i metyllocyny uzyskała dopuszczenie właściwych władz do stosowania w kontakcie z żywnością. Wszystkie kraje europejskie oraz USA zezwalają na stosowanie stabilizatorów cynoorganicznych w rurach PVC do wody pitnej. Stabilizatory te nie ulegają bioakumulacji w środowisku i ciele człowieka.

Stabilizatory wapniowo-cynkowe [1—3, 8]

Stabilizatory zawierające Ca i Zn stosuje się do PVC już od ponad 20 lat. Na ogół opierają się one na karboksylowych związkach wapnia i cynku, niekiedy zaś zawierają także inne metale, takie jak Al i Mg. Są słabszymi stabilizatorami termicznymi niż poprzednio omawiane, wobec czego w niektórych zastosowaniach wymagają dodatku organicznych kostabilizatorów, takich jak poliole, epoksydowany olej sojowy, przeciwutleniacze lub organiczne związki fosforu.

Stabilizatory Ca/Zn nadają wyrobom następujące właściwości:

- bardzo dobrą przejrzystość,
- dobrą charakterystykę mechaniczną i elektryczną,
- znakomite właściwości organoleptyczne,
- dobrą odporność na starzenie atmosferyczne.

Stabilizatory Ca/Zn są odpowiednie do wyrobu zabawek, urządzeń medycznych (np. worków na krew), do opakowań żywności, butelek na wodę pitną, a także

nadają się na rury do wody pitnej (zastosowanie we Francji i Belgii).

W dyrektywach UE dotyczących dodatków, sole wapnia i cynku są zatwierdzone do wyrobów kontaktujących się z żywnością, gdyż nie ma ryzyka dla ludzkiego zdrowia spowodowanego obecnością cynku w stabilizatorach termicznych.

Stabilizatory barowo-cynkowe [1—3, 8]

Większość stabilizatorów barowo-cynkowych to ciekłe mieszane mydła metali. Podobne do nich są mydła cynkowe i potasowo-cynkowe — głównie lauryniany i kaprylany. Stabilizatory Ba/Zn stosuje się w wyrobach plastyfikowanych, takich jak folie, membrany, wykładziny podłogowe, tapety, węże i obuwie. W ciągu ostatnich 15 lat stabilizatory Ba/Zn zastąpiły stabilizatory barowo-kadmowe w większości zastosowań tych ostatnich. Stabilizatory K/Zn są szeroko stosowane w spienianych tapetach i powłokach.

Omawiana grupa stabilizatorów sprawia, że zawierające je wyroby mają następujące właściwości:

- dobrą przezroczystość,
- dobrą odporność na starzenie atmosferyczne,
- dobrą stabilność długoterminową,
- niski stopień migracji,
- trwałość barwy.

Ze względu na obecność Ba stabilizatory Ba/Zn nie są dopuszczone do produkcji wyrobów kontaktujących się z żywnością, do zabawek oraz wyrobów medycznych.

Stabilizatory kadmowe [1—3, 9, 10]

W stosunku do rocznego zużycia kadmu w krajach OECD (15 000 ton w 1994 r.) kadm w stabilizatorach do PVC stanowi ok. 10%. Stabilizatory Cd to głównie stearyniany i lauryniany, zwykle w połączeniu z estrami Ba lub stabilizatorami Pb; są one używane przede wszystkim do profili okiennych i pokryć dachowych. Zastosowanie związków Cd stale zmniejsza się wskutek wprowadzania innych bezpieczniejszych i równie skutecznych stabilizatorów.

Dyrektywa UE z 1998 r. zakazuje stosowania stabilizatorów kadmowych w większości zastosowań PVC, ograniczając ich użycie do tych dziedzin, w odniesieniu do których nie ma obecnie technicznie dobrej alternatywy.

Stabilizatory zawierające kadm nie były i nie są stosowane do wyrobów kontaktujących się z żywnością ani do zabawek.

PLASTYFIKATORY

Do plastyfikacji PVC stosuje się m.in. ftalany, związki epoksydowe, alifatyczne diestry, fosforany, poliestry. Spośród nich najpowszechniej używane są ftalany, a ich

możliwy wpływ na zdrowie ludzkie i środowisko wciąż skupia uwagę, dlatego też ta część artykułu została wyłącznie im poświęcona.

Ftalany używane do plastyfikacji PVC to przede wszystkim wyższe estry kwasu ftalowego i rozgałęzionych lub liniowych alkoholi — od butanolu do tridekanolu. Najczęściej stosowanym plastyfikatorem (ok. 50% łącznego zużycia ftalanów) jest ftalan di-(2-etyloheksylu) (DEHP), czyli di(oktylu) (DOP), a także ftalan di-(izononylu) (DINP) oraz di(izodecylu) (DIDP).

Ftalany są obecne wszędzie, a ich występowanie w chemikaliach i wyposażeniu laboratoriów powoduje błędy w ich oznaczaniu. Dlatego też w badania prowadzone w ostatnich latach wkłada się wielki wysiłek w celu wyeliminowania tej niedogodności. Okazało się przy tym, że choć ftalany są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, to ulegają szybkiej degradacji fotochemicznej i biologicznej. Tak więc, poziom ich zawartości w szlamach z oczyszczalni, które mogą być używane do nawożenia ziemi ornej, nie stwarza zagrożenia dla ludzkiego zdrowia oraz środowiska, właśnie ze względu na szybką degradację. Choć organizmy wodne akumulują ftalany, to są zdolne równie szybko je metabolizować bez widocznej dla siebie szkody.

Niektóre ftalany zalicza się do chemikaliów, które wykazują słaby efekt estrogenowy w badaniach *in vitro*. Jednak nie potwierdzono ryzyka wpływu ftalanów na czynności gruczołów wydzielania wewnętrznego.

Przeprowadzone oceny ryzyka wykazują, że obecnie stosowane ftalany nie niosą ze sobą istotnego zagrożenia dla człowieka i środowiska.

Ftalany w powietrzu

Zawartość ftalanów w powietrzu jest bardzo mała i waha się w przypadku DOP od niewykrywalnej do 77 ng/m^3 , ze średnią wartością 2 ng/m^3 [11].

Ftalany w wodach

Poziom ftalanów w wodach naturalnych jest niski (są bardzo słabo rozpuszczalne) i wg doniesień — zmniejsza się. Poziom ftalanów w jeziorze Yssel (Holandia) od 1980 r. do 1988 r. spadł o 75% do poziomu $0,3 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ [12], w Renie w latach 1991—1992 średnie stężenie ftalanów wynosiło tylko $0,82 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ [13]. Zawartość ftalanów w wodach morskich waha się od wartości niewykrywalnych do kilku ng/dm^3 .

Ftalany w osadach dennych

Zawartość ftalanów w osadach dennych jest większa niż w wodzie, ponieważ są one lipofilowe. Wzdłuż Renu w 1993 r. notowano poziom ftalanów w osadach wynoszący $1,8\text{--}18,3 \text{ mg/kg}$ suchej masy (s.m.) [13], w biegu Wezery — od $0,1 \text{ mg/kg}$ s.m. do $8,9 \text{ mg/kg}$ s.m. Średnie stężenia ftalanów w osadach obu rzek oscylo-

wały w 1993 r. wokół 5 mg/kg s.m., co stanowi ok. 15% wartości mierzonych w latach 1972—1978 [13].

Badano wpływ DOP i DIDP na przetrwanie, rozwój i wykluwanie się komara *Chironomus riparius*, którego larwy żyją w osadzie dennym i po 4 stadiach larwalnych przepoczwarczają się i unoszą na powierzchnię, gdzie wykluwa się dorosły owad. Stwierdzono, że stężenia ftalanów w osadzie na poziomie 100, 1000 oraz $10\,000 \text{ mg/kg}$ s.m. w ciągu 28 dni, tj. znacznie większe od rzeczywistych stężeń ftalanów nawet w miejscach zrzutu ścieków przemysłowych, nie wywierają wpływu na rozwój tego komara [14, 15].

Ftalany w ściekach

Wyniki licznych badań dowodzą, że ftalany obecne w ściekach są w znacznym stopniu usuwane z nich w oczyszczalniach ścieków. Dane uzyskane w latach 1984—1995 z oczyszczalni ścieków w trzech miejscowościach w Danii [16] oraz w Darmstadt [17], Gothenburgu [18], Noord-Brabant [19] i Sztokholmie [20] wskazują, że ścieki, w których wyjściowe stężenie ftalanów waha się od $93,6 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ do $167 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ po oczyszczeniu charakteryzują się poziomem tych zanieczyszczeń w zakresie od < 1 do $36,8 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ (zwykle mniej niż $10 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$).

Ftalany w glebie i szlamach

Poziom ftalanów w glebie jest zwykle bardzo niski i nie przekracza kilku ng/kg [13]. Stężenie ftalanów w szlamach z oczyszczalni mieści się na ogół w zakresie $17\text{--}120 \text{ mg/kg}$ [16]. Ponieważ szlamy te mogą być użyte do nawożenia upraw, wykonano wiele badań (stosując ^{14}C -DOP) w celu oceny wpływu ftalanów na rośliny. W badaniach tych [21—24] nie stwierdzono obecności DOP w żadnych częściach roślin, a stwierdzoną bardzo małą zawartość węgla ^{14}C przypisuje się jego pochodzeniu z DOP rozłożonego w glebie lub metabolizowanego przez rośliny.

W praktyce, ftalany obecne w powietrzu, wodzie i glebie ulegają szybkiej degradacji fotochemicznej i biologicznej [12, 25]. Ich biodegradacja zachodzi w sposób zarówno tlenowy, jak i beztlenowy, choć ten drugi proces jest bardzo powolny. Wyniki wielu badań potwierdzają, że ftalany w glebie oraz glebie nawożonej szlamami z oczyszczalni ulegają szybkiej degradacji [23, 26—29]. W ziemi zawierającej DOP w ilości 500 mg/kg degradacja DOP zachodzi w 75% w ciągu 20 dób, zaś w ponad 90% w ciągu 30 dób [27].

WNIOSKI

Wszystkie obecnie używane systemy stabilizatorów mogą być stosowane do PVC z założeniem, że będą przestrzegane obowiązujące przepisy. Stabilizatory

oparte na różnych metalach stosuje się z wielu słusznych technicznie powodów, dostarczając społeczeństwu wartościowych produktów — od rozlicznych wyrobów dla medycyny aż po materiały budowlane o bardzo długim czasie użytkowania.

Stosowane jako plastyfikatory ftalany są szeroko rozpowszechnione w całym środowisku, a dzięki szybkiej foto- i biodegradacji ich stężenie jest małe. Organizmy wodne akumulują ftalany, ale są także zdolne szybko je metabolizować bez widocznych szkodliwych skutków. Ocena ryzyka wskazuje, że obecnie stosowane ftalany nie niosą ze sobą istotnego zagrożenia dla człowieka i środowiska.

LITERATURA

1. EVC (UK) Ltd Environmental Conference: *Background Papers on PVC Related Environmental Issues*, ECVI, nr 01-09/12/97.
2. Donnelly P. J., Patrick S. G.: *PVC Factsheet on Stabilizer Additives* — Akros Chemicals.
3. Donnelly P. J.: *An Update on the Current Legislative Position of Stabilizers Used in PVC*, conference proceedings of "PVC'96 — New Perspectives", Brighton, UK, 23—25 kwietnia 1996, 33.
4. OECD Risk Reduction Monograph No. 1 on Lead, OECD 1993, Environment Monograph nr 65.
5. *An Assessment of the Environmental Impact of Lead Stabilizers in PVC Pipes*, The Nordic Plastic Pipe Association, styczeń 1995.
6. *Mono- and DiSubstituted Organotins Used as Plastic Additives*, KEMI Report nr 11/94, kwiecień 1994.
7. Summer K. H., Klein D., Greim H.: *Ecological and Toxicological Aspects of Mono- and Disubstituted Methyl-, Butyl-, Octyl-, and Dodecyltin Compounds*, Report for the ORTEP Association, luty 1996.
8. van Assche F., van Tilborg W. J. M.: *Integrated Criteria Document Zinc, Industry Addendum*, The European Zinc Institute, 1995.
9. OECD Risk Reduction Monograph No. 5 on Cadmium, OECD 1994, Environment Monograph nr 104.
10. International Programme on Chemical Safety (IPCS) Environmental Health Criteria 134 on Cadmium, 1992, ISBN-92-4-157134-9.
11. Thuren A., Larsson P.: *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24 (4), 554.
12. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM) 1991, *Update of the Exploratory Report Phthalates*, Report No. 71-0401008, Bilthoven, Holandia.
13. Furtmann K.: *Phthalate in der aquatischen Umwelt*, Landesamt für Wasser und Abfall, Nordrhein-Westfalen, nr 6/93, 1993.
14. ECPI, *Di-2-ethylhexyl Phthalate and Diisodecyl Phthalate: Effect on the Emergence of the Midge, Chironomus Riparius*, Zeneca Brixham Environ. Laboratory, Report nr BL 5323/B 1995.
15. Cadogan D. F.: *Phthalates: Their Effect on Man and the Environment in perspective*, conference proceedings of "PVC'96 — New Perspectives", Brighton, UK, 23—25 kwietnia 1996, 63.
16. *Environmental Aspects of PVC*, Environmental Project No. 313, Danish Environmental Protection Agency 1995.
17. Faltin M. i in.: Report No. UBA 10206403 for the Hessen Ministry of Labour Environment and Social Affairs, Batelle Institut, Frankfurt 1984.
18. Robinson P. i in.: *Hushallspill vatten*, Report No. 1989:2, GRYAAB and Va verget, Gothenburg 1989.
19. Projectgroep Zwalijs, Report for the Netherlands Ministry of the Environment 1989.
20. Hugmark P. i in.: *Avloppsvatten från hushall*, Stockholm Vatten AB, kwiecień 1990.
21. Kloskowski R.: *Chemosphere* 1981, 10, 1089.
22. Overcash M. R., Weber J. B., Tucker W.: *Toxic and Priority Organics in Municipal Sludge Land Treatment Systems*, USEPA 1986.
23. Schmitzer J. L., Scheunert I., Korte F.: *J. Agr. Food Chem.* 1988, 36, 210.
24. Aranda J. M., O'Connor G. A., Eiceman G. A.: *J. Environ. Qual.* 1989, 18, 45.
25. *Environmental Health Criteria 131, Diethylhexyl Phthalate*, World Health Organization, Genewa 1992.
26. Saeger V. W., Tucker E. S.: *Appl. Environ. Microbiol.* 1976, 31, 29.
27. Shanker R., Ramakrishna C., Seth P. K.: *Environ. Poll.* 1985, 39, 1.
28. Fairbanks B. C., O'Connor G. A., Smith S. E.: *J. Environ. Qual.* 1985, 14 (4), 479.
29. Herring R., Bering C. L.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1988, 40, 626.