

**PRZEWODNIK
DLA
PRODUCENTÓW I UŻYTKOWNIKÓW
WYROBÓW SKÓRZANYCH
I SKÓROPODOBNYCH**

**Przygotowany przez Ministerstwo Gospodarki
we współpracy
z Instytutem Przemysłu Skózanego
Oddział w Krakowie**

WARSZAWA, CZERWIEC 2009 r.

SPIS TREŚCI

1.	Wprowadzenie	5
2.	Bezpieczeństwo wyrobów skórzanych i skóropodobnych	6
2.1	Bezpieczeństwo wyrobów skórzanych i skóropodobnych w świetle obowiązujących przepisów	6
2.2	Kontrola rynku w zakresie wyrobów skórzanych i skóropodobnych	13
3.	Zagrożenia stwarzane przez wyroby skórzane i skóropodobne	15
3.1	Źródła zagrożeń	15
3.2	Źródła substancji szkodliwych w wyrobach skórzanych	18
3.3	Źródła substancji szkodliwych w wyrobach skóropodobnych	23
3.4	Substancje pomocnicze stosowane do produkcji tworzyw skóropodobnych	24
3.5	Szkodliwość substancji znajdujących się w tworzywach skóropodobnych	26
4.	Metodyki badań poszczególnych substancji szkodliwych, własności higienicznych oraz oceny zapachu	27
5.	Dopuszczalne zawartości wybranych substancji chemicznych w wyrobach skórzanych i skóropodobnych	30
6.	Wymagania dotyczące zapachu	31
7.	Zagrożenia związane ze stosowaniem fumanaru dimetylu (DMF)	31
8.	Metody oznaczania substancji szkodliwych w wyrobach skórzanych i skóropodobnych	32
9.	Bibliografia	35

1. Wprowadzenie

Pojęcie „wyroby skórzane i skóropodobne” obejmuje bardzo szeroką grupę wyrobów, która obejmuje m.in.: obuwie, odzież, wyroby galanteryjne, meble tapicerowane paski do zegarków, biżuterię, torebki, piłki, zabawki itp. Ze względu na możliwość bezpośredniego kontaktu tych wyrobów z ciałem człowieka, czasem długotrwałego np. podczas noszenia obuwia, pasków do zegarków, bardzo istotne jest określenie czy wyroby te zawierają substancje, których obecność może mieć negatywny wpływ na zdrowie użytkownika wyrobu. Problem ten nabiera szczególnego znaczenia, w przypadku dzieci, ponieważ w wyniku kontaktu wyrobu ze śliną może następować uwalnianie niektórych substancji chemicznych.

Jakość stosowanych surowców ma bezpośredni wpływ na zdrowie i komfort użytkownika wyrobu. Zagrożenia stwarzane przez wyroby wykonane z nieodpowiednich materiałów lub przy zastosowaniu nieprawidłowej konstrukcji mogą ujawniać się niemal natychmiast np. poprzez otarcia, pocenie się stóp spowodowane nieodpowiednimi właściwościami higienicznymi materiału, zmiany skórne o charakterze alergicznym. Negatywny wpływ na organizm człowieka może być odczuwany po dłuższym okresie użytkowania wyrobu. Do przyczyn dolegliwości można zaliczyć obok wad konstrukcyjnych wyrobów również koncentrację szkodliwych substancji w organizmie człowieka takich jak: chrom, ołów czy kadm, których źródłem może być obuwie.

Zmiany zachodzące w ostatnich latach w Polsce i na świecie spowodowały, że na rynku znalazły się zarówno gotowe wyroby jak i surowce pochodzące niemal z całego świata. Jak wynika z danych GUS począwszy od 2006 roku import samego tylko obuwia na rynek polski przekracza 100 mln par [1]. Prawie 80 % stanowi import z Chin, 10 % obuwia pochodzi z Wietnamu i Turcji, a pozostały import pochodzi głównie z Włoch, Niemiec, Indii, Indonezji, Tajlandii, Rumunii i Kambodża. Struktura importu pokazuje więc, że przytłaczająca większość obuwia pochodzi z krajów azjatyckich. W opinii konsumentów najczęściej te wyroby nie spełniają podstawowych wymagań jakościowych. Podobnie jest również z innymi wyrobami skórzanymi i skóropodobnymi, w przypadku których dominującym źródłem importu są kraje azjatyckie.

W niniejszym przewodniku, problematyka bezpieczeństwa wyrobów skórzanych i skóropodobnych, przedstawiona została w oparciu o przepisy prawne, które regulują w sposób ogólny sprawę bezpieczeństwa wyrobów, uregulowania prawne dotyczące substancji i preparatów chemicznych oraz przepisy szczegółowe związane z bezpieczeństwem produktów przemysłu lekkiego. Następnie omówiono źródła powstawania zagrożeń i najczęściej spotykane substancje szkodliwe, stanowiące jednocześnie największe zagrożenie dla zdrowia użytkowników, które mogą znajdować się w materiałach skórzanych i skóropodobnych. Omówiona została również ocena zapachu oraz właściwości higieniczne takie jak absorpcja i przepuszczalność pary wodnej.

Niniejszy przewodnik opracowany został we współpracy z Instytutem Przemysłu Skórzanego, Oddział w Krakowie z wykorzystaniem wieloletnich doświadczeń Instytutu w zakresie problematyki dotyczącej bezpieczeństwa produktów skórzanych i skóropodobnych oraz dostępnej literatury fachowej.

W oparciu o doświadczenia Instytutu Przemysłu Skórzanego oraz wymagania wynikające z rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów, sformułowane zostały wymagania w zakresie dopuszczalnej zawartości wybranych substancji chemicznych w wyrobach skórzanych i skóropodobnych.

2. Bezpieczeństwo wyrobów skórzanych i skóropodobnych

2.1 Bezpieczeństwo wyrobów skórzanych i skóropodobnych w świetle obowiązujących przepisów

Jednym z najważniejszych praw konsumenta, określonych w aktach międzynarodowych, jest prawo do ochrony zdrowia, życia i bezpieczeństwa. Stosowane obecnie metody wytwarzania, wyrobów skórzanych i skóropodobnych, na masową skalę i ich pośpieszne wprowadzanie na rynek, spowodowane dużą konkurencją, stwarzają zagrożenie dla konsumenta. Wyroby te mogą być niebezpieczne dla zdrowia i życia ludzkiego oraz zagrażać środowisku naturalnemu.

Pomimo identyfikacji potencjalnych zagrożeń jakie mogą wywoływać wyroby przemysłu skózanego, do tej pory nie opracowano szczegółowych przepisów dotyczących bezpieczeństwa wyrobów skórzanych i skóropodobnych. Istnieją natomiast przepisy prawne, które regulują w sposób ogólny sprawę bezpieczeństwa wyrobów.

Należą do nich między innymi:

- ✓ ustawa z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów (Dz. U. z 2003 r. Nr 229, poz. 2275, z późn. zm.);
- ✓ rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 26 kwietnia 2005 r. w sprawie wzoru powiadomienia o produkcie, który nie jest bezpieczny (Dz.U. z 2005 r. Nr 80, poz.694);
- ✓ rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004 r. w sprawie szczegółowego sposobu prowadzenia rejestru produktów niebezpiecznych (Dz.U. z 2004 r. Nr 87, poz.814);
- ✓ rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobu prowadzenia krajowego systemu informacji o produktach niebezpiecznych (Dz.U. z 2004 r. Nr 87, poz.815);
- ✓ rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobu działania krajowego systemu monitorowania wypadków konsumenckich (Dz.U. z 2004 r. Nr 104, poz.1100);
- ✓ rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004 r. w sprawie działań podejmowanych w związku z zatrzymaniem produktów, co do których istnieją uzasadnione okoliczności wskazujące, że nie spełniają one wymagań dotyczących bezpieczeństwa (Dz.U. z 2004 r. Nr 87, poz.816).

Obowiązują również przepisy, dotyczące substancji i preparatów chemicznych:

- ✓ ustawa z dnia 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych (Dz.U. z 2001 r. Nr 11, poz.84 z późn. zm.);
- ✓ rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych (Dz.U.2003.171.1666 z późn. zm.);
- ✓ rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 września 2005 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (Dz.U. z 2005 r., poz. 201, poz.1674);
- ✓ rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów (Dz.U.2004.168.1762, z późn. zm.);
- ✓ rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 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) nr1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.

Istnieją również dwa przepisy szczegółowe związane z bezpieczeństwem produktów przemysłu lekkiego:

- ✓ rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 6 kwietnia 2004r. w sprawie bezpieczeństwa i znakowania produktów włókienniczych (Dz.U. z 2004 r. Nr 81, poz.743 z późn. zm.);
- ✓ rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 19 października 2004 r. w sprawie dodatkowych wymagań dotyczących znakowania obuwia przeznaczonego do sprzedaży konsumentom (Dz.U. z 2004 r. Nr 240, poz.2409).

Poniżej omówiono wybrane przepisy związane z bezpieczeństwem produktów:

a) ustawa z dnia 12 grudnia 2003r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów (Dz.U. z 2003 r. Nr 229, poz. 2275 z późn. zm.) Ustawa ta zapewnia konsumentom polskim taką samą ochronę przed produktami niebezpiecznymi jaką mają użytkownicy Unii Europejskiej. Głównym celem tej regulacji prawnej jest wzmocnienie bezpieczeństwa konsumentów.

W ustawie określono:

- ✓ ogólne wymagania dotyczące bezpieczeństwa produktów,
- ✓ obowiązki producenta i dystrybutora w zakresie bezpieczeństwa produktów,
- ✓ zasady i tryb nadzoru nad bezpieczeństwem produktów wprowadzanych na rynek.

Zgodnie z ustawą produktem bezpiecznym jest produkt, który w zwykłych lub w innych dających się w sposób uzasadniony przewidzieć warunkach jego użytkowania, włączając czas korzystania z produktu, nie stwarza żadnego zagrożenia dla konsumentów lub stwarza znikome zagrożenie, dające się pogodzić z jego zwykłym użytkowaniem i uwzględniające wysoki poziom wymagań dotyczących ochrony życia i zdrowia ludzkiego.

Przy ocenie bezpieczeństwa uwzględnia się:

- ✓ cechy produktu w tym jego skład, opakowanie, instrukcję montażu i konserwacji,
- ✓ oddziaływanie na inne produkty, jeżeli możliwe jest ich łączne używanie,
- ✓ wygląd produktu, jego oznakowanie, ostrzeżenia i instrukcje użycia i obsługi oraz wszelkie inne wskazówki lub informacje dotyczące produktu,
- ✓ kategorie konsumentów narażonych na niebezpieczeństwo związane z używaniem produktu w szczególności dzieci i osoby starsze.

Ustawa nakłada na producentów i dystrybutorów szereg obowiązków. W razie ich zaniedbania, przedsiębiorca (producent lub dystrybutor) jest narażony nie tylko na odpowiedzialność cywilną wobec konsumenta (odpowiedzialność za szkodę wyrządzoną przez produkt niebezpieczny), ale również na sankcje administracyjne, wśród których najbardziej dotkliwą jest z pewnością wycofanie produktu z obrotu.

Zgodnie z ustawą organem sprawującym nadzór nad ogólnym bezpieczeństwem produktu jest Prezes Urzędu Ochrony Konkurencji i Konsumentów.

Na podstawie delegacji ustawowej zawartej w art. 9 ustawy z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów, Rada Ministrów może określić, w drodze rozporządzenia, dodatkowe wymagania dotyczące bezpieczeństwa lub znakowania określonych produktów, mając na uwadze potrzebę zapobiegania i eliminowania zagrożeń stwarzanych przez produkty dla zdrowia i życia konsumentów.

b) rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych (Dz.U. z 2003 r. Nr 171, poz. 1666 z późn. zm.)

W rozporządzeniu zawarte są kryteria i sposób klasyfikacji substancji i preparatów chemicznych. Ten akt prawny dzieli substancje i preparaty chemiczne na 5 grup biorąc pod uwagę: właściwości fizykochemiczne, toksyczność, specyficzne skutki dla zdrowia człowieka, skutki działania na środowisko, zawartość niebezpiecznych składników.

Celem klasyfikacji jest określenie wszelkich właściwości substancji i preparatów, które mogą stwarzać zagrożenia podczas ich normalnego stosowania lub użytkowania. Analizie poddaje się wszystkie rodzaje zagrożeń. Po określeniu właściwości powodujących zagrożenia, substancje lub preparaty zostają oznakowane w celu ochrony zdrowia ludzi i środowiska.

c) rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów (Dz.U. z 2004 r. Nr 168, poz.1762 z późn. zm.), zwane w dalszej części pracy rozporządzeniem z dnia 5 lipca 2004r.

Rozporządzenie określa ograniczenia, zakazy i warunki produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych lub preparatów niebezpiecznych, wprowadzania do obrotu lub stosowania produktów zawierających substancje niebezpieczne lub preparaty niebezpieczne.

Wymagania rozporządzenia nie dotyczą wprowadzenia do obrotu substancji i preparatów niebezpiecznych w celu prowadzenia badań naukowo- rozwojowych lub przeprowadzania analiz chemicznych, a także stosowania wymienionych substancji w tych dziedzinach.

Zawarte w rozporządzeniu wymagania dotyczące substancji i preparatów niebezpiecznych, które mogą być obecne w wyrobach skórzanych i skóropodobnych:

- ✓ Zakazane jest wprowadzenie do obrotu i stosowanie pentachlorofenolu oraz jego soli i estrów a także substancji i preparatów, w których występują one jako zanieczyszczenia lub składniki o stężeniu przekraczającym 0,1% ich masy;
- ✓ Zakazane jest stosowanie kadmu i jego związków do barwienia produktów końcowych wytworzonych z polichloroku winylu (PCW) i z poliuretanu (PU). Produkty końcowe lub składniki produktów wytworzone z tych polimerów barwione kadmem mogą zostać wprowadzone do obrotu pod warunkiem, że zawartość kadmu (w przeliczeniu na kadm metaliczny) nie przekracza w tych produktach lub ich składnikach 0,01% masowego;
- ✓ Zakazane jest stosowanie kadmu i jego związków do utrwalania produktów końcowych (np. sztucznej skóry, artykułów odzieżowych i galanterii odzieżowej, w tym rękawiczek) wytwarzanych z polimerów lub kopolimerów chlorku winylu. Takie produkty końcowe lub ich składniki mogą zostać wprowadzone do obrotu pod warunkiem, że zawartość kadmu w (przeliczeniu na kadm metaliczny) nie przekracza w nich 0,01% masowego.
- ✓ Zakazane jest stosowanie niklu i jego związków do wytwarzania lub pokrywania produktów przeznaczonych do długotrwałego kontaktu ze skórą np.: pasków do zegarków, guzików na nitach, nitów, zamków błyskawicznych i metalowych znaczków na odzieży jeżeli szybkość wydzielania się niklu z części wymienionych produktów wchodzących w długotrwały kontakt ze skórą przekracza 0,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{tydzień}$ oraz produktów mających pokrycie z materiału innego niż nikiel, jeżeli takie pokrycie nie gwarantuje, że szybkość wydzielania się niklu z części wymienionych produktów wchodzących w długotrwały kontakt ze skórą przez co najmniej dwa lata normalnego użytkowania nie przekracza 0,5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{tydzień}$.

- ✓ Zakazane jest wprowadzanie do obrotu produktów zawierających węglowodory chloropochodne o długości łańcucha C10-C13 oraz zawierających je preparatów w stężeniach większych niż 1 % masowy, stosowanych przy odtłuszczeniu skór.
- ✓ Zakazane jest używanie barwników azowych do barwienia produktów tekstylnych oraz skórzanych (np. obuwia, rękawiczek, pasków do zegarków ręcznych, toreb podręcznych, portfeli, aktówek, pokrowców na fotele, torebek noszonych na szyi, zabawek tekstylnych lub skórzanych oraz zabawek zawierających garderobę tekstylną lub skózaną), które mogą mieć bezpośredni i długotrwały kontakt ze skórą człowieka. Zakaz ten dotyczy barwników azowych, w których jedna lub więcej grup azowych uległa rozkładowi spowodowanemu reakcją redukcji, wskutek czego mogą wydzielić jedną lub więcej amin aromatycznych w stężeniach powyżej 30 µg/g w tych produktach lub ich częściach. Zakazane jest również wprowadzanie do obrotu barwionych barwnikami azowymi artykułów tekstylnych i skórzanych;
- ✓ Zakazane jest wprowadzanie do obrotu i stosowania produktów zawierających nonylofenol $C_6H_4(OH)C_9H_{19}$ i oksyetylenowany nonylofenol $(C_2H_4O)_n C_{15}H_{24}O$ oraz zawierających je preparatów w stężeniach równych lub większych niż 0,1 % masowego do obróbki tekstyliów i skóry, z wyjątkiem procesów, w których nie powstają ścieki, oraz procesów, w których ścieki są wstępnie oczyszczane w celu całkowitego usunięcia frakcji organicznej przed oczyszczaniem biologicznym (odtłuszczenie skór owczych).
- ✓ Zakazane jest wprowadzanie do obrotu produktów organicznych związków cyny oraz zawierających je preparatów w celu ich zastosowania w farbach jako produkt biobójczy w postaci niezwiązanej.
- ✓ Zakazane jest wprowadzanie do obrotu detalicznego produktów i nieodpłatnego przekazywania konsumentom substancji, które w wykazach stanowiących załączniki do rozporządzenia (1A, 3A i 3B) zostały zaklasyfikowane jako:
 - substancje rakotwórcze kategorii 1: m.in. tlenek chromu (VI), chromiany (VI) cynku łącznie z chromianem (VI) cynku-potasu,
 - substancje rakotwórcze kategorii 2: m.in. związki chromu VI, z wyjątkiem chromianu VI baru i związków wymienionych w innym miejscu wykazu,
 - substancje działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 1: związki ołowiu z wyjątkiem wymienionych w innym miejscu załącznika,
 - substancje działające szkodliwie na rozrodczość kategorii 2, m.in.: dichromian (VI) potasu, dichromian (VI) amonu, dichromian (VI) sodu, dichromian (VI) sodu – dihydrat, chromian(VI) sodu, chromian (VI) disodu;
 - substancje mutagenne kategorii 2, m.in.: dichromian (VI) potasu, dichromian (VI) amonu, dichromian (VI) sodu, dichromian (VI) sodu – dihydrat, chromian (VI) sodu, chromian (VI) disodu, chromian (VI) potasu, dichlorek ditlenek chromu, chlorek chromyłu, dichlorek chromyłu, tlenochlorek chromu.

d) Rozporządzenie (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006r. w sprawie rejestracji oceny, udzielenia zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH)

Rozporządzenie REACH jest jednym z największych i najbardziej złożonych aktów prawnych, które opracowywał Parlament Europejski. Pakiet legislacyjny REACH zastąpi około 40 nieskutecznych i niewydajnych dyrektyw dotychczas obowiązujących. Do tej pory odpowiedzialność za wprowadzane do obrotu substancji spoczywała na urzędach publicznych, teraz została przesunięta na przedsiębiorców. Szacuje się, że w ramach rozporządzenia REACH, w ciągu 11 lat w Polsce trzeba będzie zarejestrować ok. 5000 substancji, a ok.1000 z nich poddać badaniom.

Rozporządzenie REACH reguluje obrót chemikaliami na terenie Wspólnoty. Przez pojęcie Wspólnoty w rozporządzeniu rozumie się państwa Unii Europejskiej (Austria, Belgia, Bułgaria, Cypr, Czechy, Dania, Niemcy, Estonia, Grecja, Hiszpania, Finlandia, Francja, Węgry, Irlandia, Włochy, Litwa, Łotwa, Luksemburg, Malta, Holandia, Polska, Portugalia, Rumunia, Słowenia, Szwecja, Słowacja, Wielka Brytania) a ponadto również tzw. kraje Europejskiego Obszaru Gospodarczego – EOG - tzn. Islandię, Liechtenstein i Norwegię (z wyłączeniem Szwajcarii), które traktowane są jako państwa, na terenie których rozporządzenie REACH obowiązuje w tym samym stopniu, jak w pozostałych 27 państwach UE. Przepisom rozporządzenia REACH podlegają w zasadzie wszystkie chemikalia, jednakże szereg chemikaliów, takich jak np. substancje radioaktywne, środki ochrony roślin, produkty biobójcze, produkty lecznicze, kosmetyki czy dodatki do żywności lub pasz, którymi obrót regulowany jest innymi przepisami wspólnotowymi, są wyłączone spod działania niektórych lub prawie wszystkich przepisów rozporządzenia. Rejestracji nie podlegają także substancje pozyskiwane z przyrody, o ile nie są one niebezpieczne i nie zostały zmodyfikowane chemicznie.

Rozporządzenie REACH bezpośrednio dotyczy:

- ✓ producentów substancji chemicznych mających siedzibę na terytorium Wspólnoty i wytwarzających te substancje na terytorium Wspólnoty w ilościach ponad 1 tonę rocznie.
- ✓ importerów substancji chemicznych mających siedzibę na terytorium Wspólnoty i wprowadzających te substancje na obszar celny Wspólnoty w ilościach ponad 1 tonę rocznie.
- ✓ wytwórców i importerów wyrobów pod warunkiem, że substancja zawarta jest w wyrobie w ilości łącznej ponad 1 tonę łącznie i zamierzone jest jej uwalnianie podczas normalnych warunków jej stosowania.

Przepisy rozporządzenia dotyczą także producentów preparatów (farb, lakierów, olejów, środków czyszczących i szeregu innych) oraz w pewnym zakresie także profesjonalnych użytkowników chemikaliów.

Cele REACH:

- stworzenie zharmonizowanej i spójnej polityki zarządzania chemikaliami,
- zapewnienie wysokiego poziomu ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska,
- umożliwienie swobodnego przepływu substancji w ich postaci własnej,
- zwiększenie konkurencyjności i wparcie innowacyjności,
- ograniczenie badań nad substancjami chemicznymi przy użyciu zwierząt,
- wycofanie najbardziej szkodliwych substancji lub zamiana ich na substancje mniej toksyczne

REACH dotyczy:

- substancji produkowanych lub / i importowanych w ilości co najmniej 1 tony rocznie,
- substancji w ich postaci własnej lub jako składniki preparatów (założenia - art. 6),
- substancji chemicznych obecnych w wyrobach (założenia - art. 7) gdy ich uwalnianie jest zamierzone,
- półproduktów wyodrębnionych w miejscu ich wytwarzania (założenia - art. 17),
- półproduktów wyodrębnionych transportowanych (założenia - art. 18)

Jeżeli:

- firma jest producentem lub importerem substancji (jako takiej lub w preparacie) – ma obowiązek jej rejestracji, a wcześniej rejestracji wstępnej (do 1 grudnia 2008 r.),
- firma jest producentem lub importerem wyrobu, z którego substancja jest uwalniana w sposób zamierzony – ma obowiązek jej rejestracji, a wcześniej rejestracji wstępnej (do 1 grudnia 2008 r.), o ile nie była zarejestrowana w odniesieniu do tego zastosowania (w tym łańcuchu dostaw),
- firma jest dystrybutorem – ma obowiązek przekazywania informacji w łańcuchu dostaw,
- firma jest dalszym użytkownikiem – jest zobowiązana spełnić wymagania określone w tytule V rozporządzenia REACH.

W ramach systemu REACH została powołana Europejska Agencja Chemiczna (ECHA) z siedzibą w Helsinkach. Zadaniem Agencji jest koordynowanie procesu wdrożenia nowej polityki chemicznej, zapewnienie jak najlepszego doradztwa naukowego i technicznego w kwestiach dostosowania się do w/w Rozporządzenia (m.in.: dostarczenie wytycznych technicznych, zapewnienie wsparcia rejestrującemu substancję), sprawne zarządzanie bazą rejestracyjną oraz sprawdzanie kompletności dossier. Ponadto Agencja będzie również odgrywała kluczową rolę w procesie oceny i udzielania zezwoleń.

Tekst dotyczący rozporządzenia REACH opracowano na podstawie informacji zamieszczonych na stronach Biura do Spraw Substancji i Preparatów Chemicznych oraz Ministerstwa Gospodarki: <http://www.chemikalia.gov.pl>, <http://www.mg.gov.pl/REACH/>.

e) rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 6 kwietnia 2004r. w sprawie bezpieczeństwa i znakowania produktów włókienniczych (Dz.U. z 2004 r. Nr 81, poz.743 z późn. zm.)

Rozporządzenie zawiera szczegółowe wymagania dotyczące bezpieczeństwa i znakowania produktów włókienniczych. W załącznikach do rozporządzenia znajdują się szczegółowe wymagania dotyczące dopuszczalnych zawartości niektórych szkodliwych substancji w wyrobach włókienniczych.

Rozporządzenie określa:

- dopuszczalną zawartość amin, które w warunkach redukcyjnych nie mogą być odszczepione z barwników azowych (tab. 1). Wymagania te dotyczą produktów, które mogą pozostawać w bezpośrednim i przedłużonym kontakcie ze skórą,
- dopuszczalną wartość emisji związków lotnych z włókienniczych elementów wyposażenia wnętrza (tab. 2),
- dopuszczalną zawartość wolnego lub uwalniającego się formaldehydu dla poszczególnych grup produktów (tab. 3),
- substancje lub preparaty, których stosowanie jest zabronione (tab. 4).

Tab. 1. Dopuszczalna zawartość amin, które w warunkach redukcyjnych nie mogą być odszczepione z barwników azowych.

Lp.	Nazwa aminy	Wartość dopuszczalna [mg/kg]
1.	4-aminodifenyl	30
2.	Benzydyna	
3.	4-chloro-o-toluidyna	
4.	2-naftyloamina	
5.	p-chloroanilina	
6.	2,4-diaminoanizol	
7.	4,4'-diaminodifenylometan	
8.	3,3'-dichlorobenzydyna	
9.	3,3'-dimetoksybenzydyna	
10.	3,3'-dimetylobenzydyna	
11.	3,3'-dimetylo-4,4' - diaminodifenylometan	
12.	2-metoksy-5-metyloanilina	
13.	4,4'-metyleno-bis-(2-chloroanilina)	
14.	4,4'-oksydianilina	
15.	4,4'-tiodianilina	
16.	o-toluidyna	
17.	2,4-diaminotoluen	
18.	2,4,5-trimetyloanilina	
19.	2 -amino-4-nitrotoluen	
20.	o - aminoazotoluen	
21.	o-anizydyna	
22.	4-aminoazobenzen	

Tab. 2. Dopuszczalna zawartość emisji związków lotnych z włókienniczych elementów wyposażenia wnętrza.

Lp.	Nazwa związku	Wartość emisji lotnych związków [mg/m ² x h]	
1.	Formaldehyd	0,050	0,100
2.	Styren	0,020	0,030
3.	Etylobenzen	0,100	0,150
4.	Benzen	0,010	0,020
5.	Toluen	0,200	0,250
6.	Octan winylu	0,050	0,100
7.	Ksylen	0,100	0,150
8.	Butadien	0,100	0,300
9.	Chlorek winylu	0,005	0,010

Tab. 3. Dopuszczalna zawartość wolnego lub uwalniającego się formaldehydu w produktach włókienniczych.

Lp.	Grupa produktów	Wartość dopuszczalna [mg/kg]
1.	Produkty dla dzieci do lat 3	20
2.	Produkty użytkowane w bezpośrednim kontakcie ze skórą	150
3.	Produkty użytkowane w pośrednim kontakcie ze skórą	300

Tab. 4. Wykaz substancji i preparatów, których stosowanie jest zabronione.

Lp.	Nazwa substancji
1.	Nikiel (Ni) ¹⁾
2.	Kadm (Cd) i jego związki ²⁾
3.	Ołów (Pb) i jego związki ²⁾
4.	Rtęć (Hg) i jego związki ²⁾
5.	Arsen (As) i jego związki ²⁾
6.	Pentachlorofenol (PCP), jego sole lub estry ²⁾
7.	Polichlorowane bifenylo lub terfenyle PCB i PCT
8.	Fosforan tri(2,3-dibromopropylowy); TEPA
9.	Tlenek trias(azirydynolo) fosfiny TRIS
10.	Polibromobifenylo PBB

¹⁾ Nie może być stosowany jako powłoka w akcesoriach i dodatkach

²⁾ Dotyczy wyrobów włókienniczych, które mogą pozostawać w bezpośrednim lub przedłużonym kontakcie ze skórą człowieka

2.2 Kontrola rynku w zakresie wyrobów skórzanych i skóropodobnych¹

Od 1 stycznia 2009 r. UOKiK² posiada uprawnienia do kontroli i pobierania wyrobów znajdujących się na rynku w ramach kontroli. Zakres kontroli, jakiemu podlegają wyroby skórzane i skóropodobne określony został w rozporządzeniu Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów. Od 1 czerwca 2009 r. treść ww. rozporządzenia stanowi załącznik XVII do rozporządzenia REACH.

Ponadto odpowiedzialność za wyrób wprowadzany na rynek ponoszą również przedsiębiorcy, którzy w przypadku stwierdzenia obecności substancji niebezpiecznych we wprowadzanych

¹ Poniższy rozdział został przygotowany w oparciu o informacje zawarte na stronach UOKiK: www.uokik.gov.pl

² Od 1 stycznia 2009 r. Główny Inspektorat Inspekcji Handlowej został włączony w strukturę UOKiK - ustawa z dnia 10 lipca 2008 r. o zniesieniu Głównego Inspektora Inspekcji Handlowej, o zmianie ustawy o Inspekcji Handlowej oraz niektórych innych ustaw (Dz.U. z 2008 r. Nr 157, poz. 976)

wyrobach, powinni je wycofać z rynku. Za wprowadzenie wyrobów niezgodnych z obowiązującymi wymaganiami grożą odpowiednie sankcje, wynikające z uchwalonej przez Sejm w dniu 9 stycznia 2009 roku ustawy o zmianie ustawy o substancjach i preparatach chemicznych oraz niektórych innych ustaw.

Dla większości produktów istnieją w polskim prawie przepisy, które określają wymagania bezpieczeństwa. Są to na przykład zabawki, żywność, kosmetyki itp. Do wszystkich innych wyrobów, dla których brak jest szczegółowych regulacji – przykładem mogą być zapalniczki, łóżeczka dla dzieci, meble czy świece – stosuje się ustawę z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów (Dz. U. Nr 229, poz. 2275 oraz z 2007 r. Nr 35, poz. 215), która nakłada na producenta szereg obowiązków – przede wszystkim zezwala wprowadzać na rynek wyłącznie produkty bezpieczne. Wyrób nie powinien stwarzać zagrożenia, gdy używany jest zarówno w sposób typowy (zgodny z przeznaczeniem), jak i inny, lecz dający się przewidzieć. Nie zawsze możliwe jest całkowite wyeliminowanie ryzyka – dlatego ustawa dopuszcza wystąpienie znikomego zagrożenia, czyli takiego, które da się pogodzić z zwykłym używaniem rzeczy i uwzględniającego wysoki poziom wymagań dotyczących ochrony życia i zdrowia ludzkiego.

Oceniając bezpieczeństwo produktu, bierze się pod uwagę:

- cechy – w tym jego skład, opakowanie, instrukcję montażu, instalacji i konserwacji,
- oddziaływanie na inne wyroby,
- wygląd – oznakowanie, ostrzeżenia i instrukcje dotyczące użytkowania,
- kategorie konsumentów narażonych na niebezpieczeństwo w związku z jego używaniem.

Producent wprowadzający produkt na rynek polski jest zobowiązany dostarczać konsumentom informacje w języku polskim, umożliwiające im ocenę zagrożeń oraz przeciwdziałanie im. Do jego obowiązków należy również:

- umieszczanie na produktach swojej nazwy i adresu,
- przeprowadzanie badań próbek produktów, analizowanie skarg konsumentów oraz – jeśli to potrzebne – prowadzenie ich rejestru i informowanie dystrybutorów o prowadzonych przez siebie działaniach.

Producenci i dystrybutorzy powinni być również świadomi obowiązku powiadomienia Prezesa UOKiK, gdy dowiedzą się, że wprowadzili na rynek produkty niebezpieczne. Definicja producenta w ustawie jest bardzo szeroka. Wszystko po to, by uniknąć problemów z produktami, za które nikt nie chce wziąć odpowiedzialności. Producentem jest zatem nie tylko ten, kto wytwarza towar, ale każdy kto występuje jako wytwórca, firmując produkt swoim nazwiskiem, znakiem towarowym, nazwą itp. Zostanie za niego uznana również osoba dokonująca naprawy lub regeneracji towaru. Gdy producent nie prowadzi działalności w UE, odpowiedzialność taką jak on będzie ponosił jego przedstawiciel lub importer produktu.

Natomiast dystrybutor to każdy, kto pośredniczy w drodze produktu od wytwórcy do konsumenta. Cechą różniącą go od producenta jest to, że jego działalność nie wpływa na właściwości towaru związane z bezpieczeństwem.

Ustawa ma zastosowanie do przedsiębiorców wprowadzających produkty na rynek zarówno odpłatnie jak i nieodpłatnie. Dystrybutorem jest więc zarówno sprzedawca lub hurtownik, jak i – na przykład – wydawca dołączający upominek do czasopisma.

W trakcie kontroli Inspekcja Handlowa zabezpiecza tylko trzy sztuki produktów, wobec których istnieje prawdopodobieństwo, że nie są bezpieczne.

Ustawa określa również wymogi wobec dokumentu, który ma być dowodem w postępowaniu w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów. Jednym z nich jest obowiązek tłumaczenia na język polski dokumentu sporządzonego w języku obcym.

Przedsiębiorcy, którzy nie przestrzegają wymagań określonych w ustawie, narażają się na surowe sankcje. Grożą one zarówno za wprowadzanie na rynek produktów

niebezpiecznych, jak i niewykonywanie obowiązków nałożonych przez Prezesa UOKiK. Na karę pieniężną w wysokości do 100 tys. zł. naraża się również przedsiębiorca, który wprowadza na rynek produkty umieszczone już w Rejestrze produktów niebezpiecznych.

Kary nakłada Prezes UOKiK w drodze decyzji administracyjnej. Ich egzekucja następuje w trybie przepisów o postępowaniu egzekucyjnym w administracji. Środki finansowe pochodzące z kar pieniężnych stanowią dochód budżetu państwa.

Na podstawie delegacji zawartych w ustawie z dnia 12 grudnia 2003 r. o ogólnym bezpieczeństwie produktów, wydane zostały m.in. rozporządzenia:

- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobu prowadzenia krajowego systemu informacji o produktach niebezpiecznych (Dz. U. Nr 87, poz. 815)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004 r. w sprawie działań podejmowanych w związku z zatrzymaniem produktów, co do których istnieją uzasadnione okoliczności wskazujące, że nie spełniają one wymagań dotyczących bezpieczeństwa (Dz. U. Nr 87, poz. 816)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 19 października 2004 r. w sprawie dodatkowych wymagań dotyczących znakowania obuwia przeznaczonego do sprzedaży konsumentom (Dz. U. Nr 240 poz. 2409)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 26 kwietnia 2005 r. w sprawie wzoru powiadomienia o produkcie, który nie jest bezpieczny (Dz. U. Nr 80 poz. 694)
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 28 kwietnia 2004 r. w sprawie sposobu działania krajowego systemu monitorowania wypadków konsumenckich (Dz. U. Nr 104, poz. 1100)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 kwietnia 2004r. w sprawie szczegółowego sposobu prowadzenia rejestru produktów niebezpiecznych (Dz. U. Nr 87, poz. 814)
- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 6 kwietnia 2004 r. w sprawie dodatkowych wymagań dotyczących bezpieczeństwa i znakowania produktów, które stwarzają zagrożenie dla konsumentów przez to, że ich wygląd wskazuje na inne niż rzeczywiste przeznaczenie (Dz. U. Nr 71, poz. 644).

Z powyższą tematyką związane są następujące publikacje dostępne są na stronach UOKiK:

- Powiadomienie o produkcie który nie jest bezpieczny - broszura informacyjna,
- Wytyczne dotyczące zgłaszania przez producentów i dystrybutorów właściwym władzom Państw Członkowskich produktów stanowiących zagrożenie dla konsumenta,
- Przewodnik po działaniach naprawczych, w tym wycofaniu produktów.

Obok UOKiK kontrolę rynku w prowadzi również Państwowa Inspekcja Sanitarna.

3. Zagrożenia stwarzane przez wyroby skórzane i skóropodobne

3.1 Źródła zagrożeń

Na rynku polskim znajduje się duża ilość wyrobów skórzanych i skóropodobnych. Zaliczane są do nich artykuły "pierwszej potrzeby" takie, jak obuwie i odzież, jak również wyroby galanteryjne, w tym m. in. paski i torby. Codzienny kontakt z tymi wyrobami sprawia, że konsumenci stają się coraz bardziej wrażliwi na punkcie zaniżania komfortu użytkowania wyrobu, który niejednokrotnie wiąże się ze szkodliwym oddziaływaniem na ludzki organizm. Wzrost świadomości konsumentów i analiza skutków zdrowotnych oddziaływania użytkowanych wyrobów, sprawiła, że identyfikacja zagrożeń stała się konieczna. W tabeli 5 przedstawiono zagrożenia jakie może stwarzać wyrób wykonany

z nieodpowiednich materiałów lub przy zastosowaniu nieprawidłowej konstrukcji lub technologii.

Tab. 5. Zagrożenia stwarzane przez wyroby wykonane z nieodpowiednich materiałów lub przy zastosowaniu nieprawidłowej konstrukcji lub technologii.

Wyrób	Źródło	Skutki oddziaływania
obuwie, odzież, paski, torebki itp.	surowiec zawierający substancje szkodliwe dla zdrowia	alergie, choroby skóry spowodowane działaniem substancji rakotwórczych i mutagennych;
obuwie	materiał o niskich właściwościach higienicznych	nie pochłania potu i nie przepuszcza pary wodnej, co powoduje zwiększenie temperatury i wilgotności wewnątrz obuwia oraz zwiększa prawdopodobieństwo nadmiernego namnażania się drobnoustrojów patogennych – grzybów i bakterii; co z kolei może prowadzić do rozwoju grzybiczy stóp;
obuwie	materiał o niskich właściwościach reologicznych	sztwywny materiał „walczy” ze stopą, ściskając ją, zaburzając krążenie, ocierając a nawet deformując ją;
obuwie	wymiary wnętrza obuwia nieodpowiadające wymiarom stóp	<ul style="list-style-type: none"> - wąski czubek – może być przyczyną różnych deformacji palców np. paluch koślawy, palce młotkowate; - niski czubek – jeśli czubek buta jest płaski dochodzi do konfliktu między palcami a wierzchem buta, stąd odciski na górnych powierzchniach palców i miejscowe otarcia, które łatwo mogą ulec zakażeniu; - za krótkie obuwie – deformacje palców, ryzyko wrastania paznokci; - za szeroka część piętowa – brak stabilizacji pięty, zwiększenie prawdopodobieństwa niewłaściwego ustawienia osi pięty w stosunku do osi podudzia (koślawość, szpotawość), prawdopodobieństwo urazów mechanicznych;
obuwie	spody	<ul style="list-style-type: none"> - sztywne spody wymuszają nienaturalny chód, a ponadto ograniczają zakres ruchomości stawów stopy, czyniąc stopę mniej sprawną; - śliskie podeszwy – skręcenie stopy, złamania kończyn dolnych; - zbyt wysoki obcas może spowodować zmiany w budowie stóp, w ustawieniu kończyn dolnych i miednicy; - twardy element podpierający łuk podłużny stopy – zwiększenie prawdopodobieństwa powstania płaskostopia podłużnego; - niska wytrzymałość połączenia wierzchu ze spodem – odklejenie podeszwy w czubku –

		<p>potknięcia w czasie chodzenia i biegania;</p> <ul style="list-style-type: none"> - zbyt szeroki, wystający brzeg spodu – przyczyna potknięć i ocierania kostek wewnętrznych w czasie chodzenia;
Obuwie	Wadliwe rozwiązania projektowo-konstrukcyjno-technologiczne	<ul style="list-style-type: none"> - nie uwzględnianie w projekcie i konstrukcji obuwia miejsc wrażliwych stopy, (np. połączenie przyszwę z obłożynami na wysokości linii stawów śródstopnopaliczkowych, połączenie przyszwę z cholewką na wysokości podbicia lub przegubu stopy - uwieranie w stopę, stosowanie języka bez ścieniania brzegu w miejscu połączenia z przyszwą, stosowanie napiętków dwuczęściowych łączonych szwem zygzakowym, umiejscowienie ozdób, łączeń elementów na cholewce w miejscach odpowiadających miejscom wrażliwym stopy, stosowanie nieodpowiedniego kształtu łuku pięty i wysokości cholewki) - powstawanie otarć i ran, które, zakażone, mogą trudno się goić, ucisk powodujący zaburzenia w ukrwieniu stopy; - zbyt sztywne i długie podnoski – powstawanie otarć, zranienia, zaburzenia w przepływie krwi;
Obuwie	Niedbałe i niefachowe wykonawstwo obuwia	<ul style="list-style-type: none"> - brak ścieniania brzegów elementów; zakończenia nici – ostre końcówki i zgrubienia wewnątrz obuwia, supełki; nieprawidłowe zamocowanie i zabezpieczenie krążków, klamerek, haków, zdobin i sprzączek; pozostawione w podpodeszwach gwoździe lub klamry; fałdy, zmarszczki i pozostałości kleju – powstające wypukłości uwierają w stopy dziecka, powodując otarcia a nawet zranienia stopy; - nieprawidłowy sposób zakończenia sznurowadeł, nieprawidłowe zamocowanie ozdób - źle zamocowane ozdoby i metalowe końcówki sznurowadeł dziecko może połknąć, włożyć do nosa lub ucha; - źle ustawiona cholewka w pięcie może powodować nieprawidłowe ustawienie pięty stopy (koślawe lub szpotawe).

Praktycznie 90% surowców wykorzystywanych w produkcji wyrobów przemysłu skórzanego, szczególnie w produkcji obuwia, jest pochodzenia chemicznego lub środki chemiczne stosowane były do ich obróbki i modyfikacji. Najczęściej do produkcji obuwia wykorzystuje się skórę naturalną lub materiały skóropodobne, które mogą w swoim składzie zawierać szkodliwe substancje chemiczne.

W przypadku skóry naturalnej obecność tych substancji związana jest z procesem technologicznym jej wyprawy i uszlachetniania. W materiałach skóropodobnych obecność

substancji szkodliwych dla zdrowia jest wynikiem stosowania w procesie syntezy związków wielkocząsteczkowych, katalizatorów metaloorganicznych jak również wprowadzania do tych materiałów dodatków uszlachetniających (np. stabilizatorów, zmiękczaczy itp.). Problem szkodliwości omawianych substancji jest groźny, zwłaszcza wtedy gdy materiały służą do wytwarzania wyrobów mających bezpośredni kontakt z organizmem człowieka. Zagadnienia związane z zawartością substancji szkodliwych dla zdrowia urastają do rangi problemu społecznego jeżeli weźmie się pod uwagę potencjalnych użytkowników wyrobów przemysłu skórzanego, zwłaszcza dzieci i młodzież.

3.2 Źródła substancji szkodliwych w wyrobach skórzanych

Różnorodność surowców, materiałów i dodatków, stosowanych do produkcji wyrobów skórzanych i skóropodobnych, wiąże się z możliwością występowania w gotowych wyrobach – obuwiu, rękawice, paski itd. - różnorodnych substancji chemicznych o działaniu szkodliwym na organizm człowieka.

Dzięki doskonaleniu procesów wyprawy skór naturalnych uzyskuje się coraz to doskonalsze i lepsze jakościowo skóry o wyglądzie i właściwościach zaspokajających najbardziej wymagających handlowców i użytkowników. Ciągły postęp i chemizacja procesów niesie za sobą, pewne niebezpieczeństwa, związane z wprowadzaniem do skór wielu środków chemicznych szkodliwych zarówno dla zdrowia człowieka, jak i dla środowiska [2]. Pozostające w skórze wyprawionej substancje mogą oddziaływać na skórę, a nawet cały organizm człowieka. Niektóre powodują alergię, inne wykazują działanie toksyczne, mutagenne i teratogenne. Substancje te mogą być wydzielane w fazie gazowej lub w postaci roztworów wymywanych z wyrobów gotowych przez pot lub ślinę podczas ich normalnego użytkowania [3].

W skórze mogą być obecne następujące substancje szkodliwe [4]:

- kancerogenne aminy aromatyczne i barwniki azowe,
- formaldehyd,
- pentachlorofenol (PCP), jego pochodne, niżej chlorowane fenole i inne biocydy,
- związki chromu Cr (VI),
- pigmenty zawierające metale ciężkie,
- związki cynoorganiczne np.: tributyllocyna (TBT),
- pestycydy,
- produkty APEO (oksyetylenowe alkilofenole),
- lotne związki organiczne (N-metylopirolidon),
- C10 – C13 chloroalkany.

3.2.1 Barwniki azowe

Kolejnym problemem są barwniki azowe. Reprezentują one największą grupę barwników syntetycznych wytwarzanych z benzydyny, toluidyny i podobnych związków chemicznych. Barwniki te mogą uwalniać aminy aromatyczne sklasyfikowane jako substancje o znanym lub podejrzanym działaniu rakotwórczym. Aminy grupy MAK III A1 znane są jako związki kancerogenne dla ludzi, natomiast zaliczone jako MAK III A2 zostały przebadane na zwierzętach i dały efekt kancerogeny. Aminy aromatyczne uwalniają się na drodze chemicznej poprzez rozpad redukcyjny lub za pomocą enzymów w ludzkim ciele. Większość barwników azowych rozpuszcza się w wodzie i stąd są łatwo pochłaniane przez ludzkie ciało. Absorpcja może nastąpić przez wdychanie lub przez kontakt ze skórą, w następstwie czego aryloaminy mogą gromadzić się w ciele. Niektóre pigmenty mogą wywierać alergiczne działanie na ludzką skórę oraz podrażnienia przewodu oddechowego, swędzenie oczu, toksyczne działanie na organy wewnętrzne [5].

Barwniki azowe używane są do barwienia włókien a także skór naturalnych. Są łatwe w użyciu, stosunkowo tanie i dają jaskrawe i mocne wybarwienia. Charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi.

3.2.2 Formaldehyd (FA)

Formaldehyd jest szkodliwy dla zdrowia człowieka. Do organizmu może wnikać przez skórę, przewód pokarmowy, a przede wszystkim przez drogi oddechowe. Ma właściwości uczulające, działa depresyjnie na układ nerwowy, może wywołać łzawienie, pieczenie spojówek, bóle gardła, głowy, nudności i bezsenność. Ze względu na wysoką reaktywność podejrzewa się, że działa mutagennie i kancerogennie, jednak brak na to dowodów.

FA w organizmie zaburza wiele ogniw metabolizmu. Ulega utlenieniu do kwasu mrówkowego, który wiąże się z enzymami zawierającymi żelazo i może hamować oddychanie komórkowe. Powoduje zaburzenie syntezy białek. Wiążąc się z białkami staje się antygenem.

Tab. 6. Źródła formaldehydu wprowadzane podczas produkcji skóry.

Źródło	Poziom obciążenia skóry
Formaldehyd niezwiązany (jako środki zagarbowujące, substancje sieciujące do wykończeń kazeinowych)	bardzo duży
Wolny formaldehydu (mieszaniny, oksazole, sole hydroksymetylofosforowe)	bardzo duży
Garbniki syntetyczne	bardzo niski
Garbniki roślinne	śladowy
Garbniki żywiczne	wysoki
Środki utrwalające w garbowaniu	wysoki
Polimerowe i organiczne produkty	śladowy
Środki do konserwacji	zmienny

Formaldehyd, zasadniczo, może być wprowadzony do skóry w całym procesie przetwórstwa, jednakże występują dwa decydujące etapy obróbki, takie jak garbowanie i dogarbowanie, a w przypadku wyprawy skór futrzarskich w procesach rozmaczania i prania. Jeśli używa się czystej formaliny jako garbnika lub środka utrwalającego, to obciążenie skóry jest bardzo duże. Również sieciowanie wykończeń kazeinowych za pomocą formaldehydu, szczególnie przy wykończeniach przez nabłyszczanie, jest znacznym źródłem aldehydu.

Znaczącym źródłem formaldehydu są tzw. blendy. Są to mieszanki formaldehydu z innymi aldehydami lub polimerami, lecz także z szeroko rozpowszechnionymi pochodnymi oksazolidyny i dlatego powinno się ich unikać. Kolejne źródło formaldehydu to syntany

(garbniki syntetyczne) na bazie enolowej, które jednakże powodują niewielkie obciążenie skór tym aldehydem.

W przypadku garbników syntetycznych wnoszona ilość formaldehydu jest zróżnicowana i zależy od chemii syntanów. Znacznie większe stężenie formaldehydu w skórze powodują garbniki żywicowe oraz środki utrwalające. Garbniki żywicowe uzyskiwane są na bazie związków amonowych, zawierają labilne wiązania N-C-, z których odszczepienie szczególnie niecałkowicie przereagowanego i nieusieciowanego formaldehydu jest wysoce prawdopodobne. Problemu nie stwarzają garbniki roślinne i polimerowe.

Najlepszym sposobem eliminacji formaldehydu ze skóry jest zastąpienie produktów zawierających formaldehyd używanych do jej obróbki. Jest to możliwe niestety tylko w określonym zakresie. Przyczyną tego jest brak na rynku właściwych odpowiedników tych produktów (np. garbników żywicowych), a zastosowanie innych prowadzi do zmiany charakteru skóry. W pewnym zakresie zawartość formaldehydu w skórze można zmniejszyć poprzez sposób obróbki mechanicznej (np. stosując płuczki po dogarbowaniu).

3.2.3 Pentachlorofenol (PCP) i inne biocydy

Chlorofenole należą do związków toksycznych i szkodliwych dla zdrowia człowieka i środowiska. Związki te były powszechnie stosowane jako fungicydy, biocydy i herbicydy. Ich obecność stwierdzono w wodzie, glebie, papierze, tekstyliach, skórze i drewnie.

Wszystkie chlorofenole zaliczane są do związków toksycznych, a 2,3,4,6-tetrachlorofenol i pentachlorofenol podejrzewane są o działanie rakotwórcze.

Obecność chlorofenoli w skórze wyprawionej niesie ze sobą ryzyko utraty zdrowia w przypadku bezpośredniego kontaktu ze skórą człowieka, w szczególności w podwyższonej temperaturze (na przykład siedzenia samochodowe w letnim słońcu) z powodu ich liofilowego charakteru. [6] Produkcja PCP stanowi główne źródło wprowadzania do środowiska szczególnie niebezpiecznych wielopochodnych, dibenzo-p-dioksyn (PCDD) z dibenzofuranem (PCDF), powstających w pewnych warunkach podczas spalania materiałów zawierających PCP [18]. Do konserwacji skór stosowane są też chlorowane fenole, które są mniej szkodliwe niż PCP.

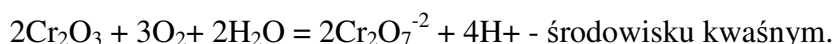
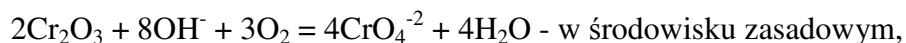
3.2.4 Chrom VI

Chrom (VI) ma działanie kancerogenne, mutagenne i alergenne na organizm człowieka.

Rakotwórczość jego związków, polegająca głównie na powstawaniu raka płuc i oskrzeli została potwierdzona w badaniach epidemiologicznych. Badania wykazały również, że związki Cr (VI), w przeciwieństwie do związków Cr (III), mogą przenikać do organizmu ludzkiego przez skórę [7]. W komórkach ciała ludzkiego ulegają one jednak redukcji do Cr (III) i ostatecznie ta postać chromu powoduje zmiany genetyczne w DNA. Nie jest jednoznacznie udowodnione, że związki Cr (III) związane z włóknami skóry powodują alergię, wiadomo natomiast, że podczas pracy z roztworami Cr (III) mogą występować te schorzenia [4]. Przyczyną obecności w skórze związków chromu (VI) mogą być powszechnie stosowane garbniki chromowe. Istotą procesu garbowania chromowego jest sieciowanie struktury kolagenu (głównego białka strukturalnego skóry) za pomocą związków kompleksowych chromu (III).

Obecność chromu (VI) jest niepożądana, aczkolwiek skóra i wyroby skórzanе nierzadko zawierają niebezpieczny Cr (VI) [8]. Może on powstawać na drodze reakcji utleniania chromu (III) lub występować jako substancja zanieczyszczająca środek garbujący. Prawdopodobieństwo utlenienia chromu (III) do chromu (VI) istnieje zarówno na etapie wytwarzania skór, produkcji wyrobów skórzanych oraz ich użytkowania, jak również podczas późniejszego składowania czy też utylizacji odpadów pochodzących z przemysłu skórzanego.

Utlenienie przebiega głównie według następujących równań [9]:



W roztworach zasadowych, reakcja utleniania Cr (III) do Cr (VI) przez utleniacze takie jak: nadtlenki czy tiosiarczany sodowy przebiega stosunkowo łatwo. Pomimo, że warunki procesów wyprawy czy codziennego użytkowania, nie są tak sprzyjające, występuje duże prawdopodobieństwo utlenienia chromu (III) do chromu (VI), które może zachodzić w obecności tlenu z powietrza w szerokim zakresie pH.

Do czynników sprzyjających powstawaniu chromu (VI) zalicza się:

- wysokie pH
- obecność amoniaku
- obecność nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz olejów rybnych
- podwyższoną temperaturę
- światło (UV)
- obecność pleśni.

3.2.5 Metale ciężkie i ich związki

Do kolejnych szkodliwych substancji chemicznych występujących w skórze i w wyrobach skórzanych można zaliczyć metale ciężkie i ich związki. Metale ciężkie mogą być wprowadzone do skóry w procesie wykończenia skór jako pigmenty wykończeń białkowych, np. chrom, tytan, bar, miedź, ołów, kobalt, arsen, i cynk, mogą ujemnie oddziaływać na skórę ludzką. Wydzielony podczas użytkowania pot poprzez reakcję alkaliczną może rozkładać białkowe środki wiążące, a uwolnione szkodliwe pigmenty mogą zostać wtarte w skórę i wywołać zmiany chorobowe. Ich obecność w skórze może być spowodowana także spożywaniem przez zwierzęta pokarmów roślinnych, w których metale ciężkie kumulują się bardzo łatwo.

Najbardziej szkodliwe są tak zwane metale śmierci - ołów, rtęć, kadm i arsen, które powodują:

- ✓ zatrucie organizmu związkami ołowiu powoduje chroniczne osłabienie, apatię, utratę apetytu, zaburzenie koordynacji ruchu, zmiany patologiczne systemu krążenia, mózgu, systemu nerwowo-mięśniowego i układu pokarmowego oraz zwiększenie częstości poronień;
- ✓ rtęć, zwłaszcza jej związki organiczne metylowe odkładane są w mózgu i innych tkankach ośrodkowego układu nerwowego, gdzie powodują nieodwracalne skutki. Ponadto, przenikają do płodu, powodując porażenie układu nerwowego i zaburzenia psychiczne;
- ✓ kadm zabija powoli, powoduje choroby nerek, choroby sercowo-naczyniowe, nadciśnienie i arteriosklerozę, zaburzenia metabolizmu wapnia i witaminy D. Przenika z organizmu matki do płodu. Jest potencjalnym teratogenem. Jako pierwiastek rakotwórczy stymuluje rozwój wielu nowotworów;
- ✓ arsen może powodować ból głowy, wysypki na skórze, wypadanie włosów, stały kaszel i inne objawy chorobowe. Jego śladowe ilości, są jednak niezbędne organizmowi do życia.

3.2.6 TBT (tributylocyna) oraz DBT (dibutylocyna)

Od lat 70-tych środki te są używane jako biocydy dla ochrony różnego rodzaju materiałów. TBT znana jest z negatywnego wpływu na równowagę hormonalną morskich organizmów, takich jak ślimaki wodne, objawiającego się maskulinizacją osobników płci żeńskiej oraz bezpłodnością osobników płci męskiej. Ponad 100 gatunków ślimaków na całym świecie jest

zagrożonych wyginieciem wskutek stosowania tego typu chemikaliów. Podejrzewa się, że toksyczne oddziaływanie na ludzi jest zbliżone a wiadomym jest, że kontakt z wyższymi stężeniami owocuje osłabieniem układu mięśniowego, problemami z oddychaniem i podrażnieniami skóry [10].

3.2.7 Pestycydy

W skórach wyprawionych mogą znajdować się także pestycydy, które często stosowane są jako środek owadobójczy w hodowli zwierząt, zwłaszcza futerkowych (np. owiec, nutrii, lisów), jako środków przeciwbakteryjnych i przeciwgrzybiczych w procesie wyprawy skór oraz przeciwnilnych podczas ich transportu.

3.2.8 Oksyetylenowane alkilofenole

Oksyetylenowe alkilofenole (APEO) są niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi, które mogą znajdować się w środkach chemicznych do produkcji skór. Do tej grupy środków należą oksyetylenowe nonylofenole (NPEO), które uchodzą za najbardziej szkodliwe.

Od kationowych i anionowych środków powierzchniowo czynnych APEO różnią się tym, że obecność elektrolitów nie wpływa na ich efektywność, co pozwala stosować je w szerokim zakresie pH. APEO powstają w wyniku reakcji alkilofenolu z tlenkiem etylenu. Są łatwo dostępne na rynku i mają przystępną cenę. Oksyetylenowe alkilofenole mogą być obecne w ściekach odprowadzanych do oczyszczalni.

Podczas procesów biologicznych, jakim poddaje się ścieki, łańcuch poliglikolowy ulega stopniowemu rozbiću. Jednak w końcowym etapie ponownie mogą tworzyć się alkilofenole. Po usunięciu ze ścieków substancje te trudno rozkładają się w środowisku.

Nonylofenol, który powstaje w wyniku degradacji NPEO jest toksyczny dla organizmów wodnych (np. ryb, alg).

Zastosowanie oksyetylenowych alkilofenoli jest bardzo szerokie i obejmuje głównie: detergenty, środki czyszczące, pestycydy, środki powierzchniowo czynne dla garbarstwa i futrzarstwa, środki pomocnicze dla przemysłu włókienniczego. Oksyetylenowe nonylofenole są stosowane w garbarstwie jako środki odtłuszczające ze względu na dobrą wydajność i przystępną cenę. Mogą być one stosowane także w produktach wykończalniczych jako środki emulgujące.

3.2.9 C10 - C13 – chloroalkany

Krótkołańcuchowe chlorowane parafiny (SCCPs) używane są w przemyśle garbarskim w wykończalnictwie jako ciekłe środki natłuszczające. Stanowią one około 20% z likierów natłuszczających z czego 90 % jest absorbowanych przez skórę, co oznacza że około 5% jest wprowadzane do ścieków. Znajdują zastosowanie również w przemysłach gumowym i tekstylnym jako środki zmniejszające palność.

SCCPs, w kontakcie ze skórą, nie są toksyczne. Należą do grupy środków trwałych, nie łatwo degradujących poprzez naturalne mechanizmy. Należą do substancji bioakumulujących się, skoncentrowanych głównie w tkankach zwierząt wodnych. Zaburzają gospodarkę hormonalną organizmu powodując procesy kancerogenne. Działają toksyczne na zwierzęta wodne - w przypadku dłuższej ekspozycji na stężenia wyższe niż normalne (0,12-1,45µg/l). Kancerogenne działanie SCCPs przetestowano dotychczas tylko na gryzoniach [11].

3.3 Źródła substancji szkodliwych w wyrobach skóropodobnych

Substancje szkodliwe znajdują się nie tylko w skórach naturalnych, ale też w wielu innych materiałach i surowcach używanych do produkcji wyrobów gotowych, dawniej produkowanych tylko z surowców pochodzenia naturalnego (np. w produkcji obuwia obecnie

stosowanych jest ok. 90% surowców pochodzenia chemicznego). Te materiały zastępcze (tworzywa sztuczne, materiały skóropodobne) wytwarzane są przez powlekanie tkanin, dzianin lub włóknin litą lub spienioną warstwą polimeru.

3.3.1 Polimery wykorzystywane w produkcji wyrobów skóropodobnych

Polimery (związki wielkocząsteczkowe) otrzymuje się na drodze polimeryzacji, polikondensacji oraz poliaddycji. Surowcami w otrzymywaniu związków wielkocząsteczkowych mogą być:

- ✓ wodorowęglany (etylen, propylen, izobuten, butadien, styren),
- ✓ pochodne chlorowce (chlorek winylu, chlorek winylidenu, chloropren, fluorek winylidenu),
- ✓ związki z grupami funkcyjnymi (estry kwasu akrylowego, estry kwasu metakrylowego, octan winylu, estry winylowe).

Głównymi składnikami powłoki polimerycznej są: plastyfikowany polichlorek winylu (PCW), poliuretan (PU) i poliakrylany (PA), stosowane najczęściej jako lakiery w powłoce wykończalniczej (lub ich kombinacje) [12].

3.3.2 Polichlorek winylu

Do dziś większość tworzyw skóropodobnych to tworzywa powlekane zmięczonym polichlorkiem winylu. Właściwości tworzyw powlekanych PCW są zbliżone do naturalnych właściwości skór wyprawionych. Polichlorek winylu jest białym, niepalnym proszkiem, bez zapachu i smaku. Jego podstawowe właściwości zależą od sposobu polimeryzacji. Obecność chloru powoduje wysoką polarność cząsteczek PCW, dzięki czemu PCW nie rozpuszcza się w niepolarnych rozpuszczalnikach (np. węglowodorach). Polimer ten rozpuszcza się natomiast w rozpuszczalnikach polarnych, zwłaszcza w ketonach (np. aceton). Polichlorek winylu jest odporny na działanie kwasów, zasad, soli a także związków i środków czyszczących o cząsteczkach niepolarnych. Właściwości PCW zależą od temperatury. Wzrost temperatury zwiększa miękkość, ciągliwość wyrobów z PCW i jednocześnie pogarsza właściwości wytrzymałościowe.

Spadek temperatury powoduje ztwardnienie materiału. Zakres temperatur w jakich PCW nadaje się do praktycznego użytkowania jest znacznie większy niż dla innych polimerów i zawiera się w granicach od 0 do 50-60°C. Dla zmięczonego PCW istnieje możliwość użytkowania w temperaturach poniżej 0°C, co jednak zależy od rodzaju użytych zmięczaczy.

3.3.3 Poliamidy

W produkcji tworzyw skóropodobnych stosowane są także poliamidy. Używane są one do wytwarzania powłok litych na podłożach tkanych bądź do impregnacji materiałów tkanych i nietkanych stosowanych jako podłoża.

Do wyrobu tworzyw skóropodobnych przydatne są kopoliamidy (zdolne do wytwarzania trwałych roztworów w dostępnych rozpuszczalnikach organicznych) i poliamidy modyfikowane (charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością). Kopoliamidy otrzymuje się w wyniku polimeryzacji kilku różnych monomerów, np. z diamin i kwasów dikarboksylowych. Można je zmięczać specjalnymi typami zmięczaczy. Poliamidy modyfikowane to produkty reakcji poliamidów z aldehydami w obecności alkoholi, głównie alkoholu metylowego. W wyniku tej reakcji otrzymuje się poliamidy modyfikowane, w których część atomów wodoru grup aminowych jest podstawiona grupami -N-CH₂-OR, rzadziej grupami -N-CH₂-OH.

Przez odpowiedni dobór rodzaju i ilości aldehydów i alkoholi jako składników modyfikujących można otrzymać wiele różnych typów poliamidów modyfikowanych. Dzięki

zastąpieniu wodoru grupami alkoksymetylenowymi lub hydroksymetylenowymi otrzymany poliamid ma niższą temperaturę topnienia, jest bardziej miękki i łatwo rozpuszczalny w alkoholach zawierających dodatek wody, dając trwałe roztwory. Poliamidy modyfikowane tworzą ciągliwe błony o dużej wytrzymałości. Błony te są bardziej elastyczne od błon otrzymanych z kopolimerów. Bardzo istotną cechą poliamidów modyfikowanych jest ich zdolność do sieciowania. W wyniku sieciowania otrzymuje się produkty nierozpuszczalne i nietopliwe.

Kopoliamidy i poliamidy modyfikowane nadają się do wytwarzania warstw zewnętrznych oraz powłok lakierowych. Zarówno jedne jak i drugie łączą się łatwo z innymi polimerami. Poliamidy modyfikowane cechuje lepsza rozpuszczalność, powłoki z nich wykonane mają większą elastyczność i odporność na zginanie. Zakres stosowania obu rodzajów poliamidów w produkcji tworzyw skóropodobnych jest niewielki, ponieważ stosuje się je jako surowce uzupełniające.

3.3.4 Polimery akrylowe

W produkcji tworzyw skóropodobnych wykorzystywane są także polimery akrylowe. Poliakryle stosowane są głównie w procesach wykończalniczych (pokrywanie powierzchni tworzyw lub impregnacji materiałów włóknistych przeznaczonych na podłoża). Wykorzystywane są głównie emulsje lub kopolimery akrylowe. Błona z polimerów akrylowych cechuje się dużą wytrzymałością mechaniczną, wytrzymałością na wielokrotne zginanie a także jest odporna na ścieranie.

3.3.5 Inne polimery

Do wytwarzania materiałów skóropodobnych są stosowane w ograniczonym zakresie również inne polimery (głównie do impregnacji podłoża włóknistego, rzadko do wytwarzania powłok). Należą do nich emulsje lub roztwory różnych kopolimerów winylowych, lateksy kauczuku syntetycznego stosowane samodzielnie bądź łącznie z uprzednio omawianymi rodzajami polimerów.

3.4. Substancje pomocnicze stosowane do produkcji tworzyw skóropodobnych

Polimery znajdujące zastosowanie w produkcji tworzyw sztucznych nie nadają się do bezpośredniego użycia bez dodania środków pomocniczych. Zawsze stosuje się mieszanki, które zawierają różne składniki.

3.4.1 Barwniki i pigmenty

Dodawane są w celu nadania barwy tworzywu sztuczemu. Pigmenty nieorganiczne cechuje wysoka trwałość na działanie światła, są tanie nie mają jednak wysokiej zdolności do barwienia. Pigmenty organiczne są mniej odporne na światło, droższe, pozwalają jednak na uzyskanie żywych kolorów przy niewielkich stosunkowo ich dodatkach. Pigmenty organiczne nadające się do barwienia tworzyw sztucznych to głównie pigmenty azowe lub dwuazowe.

3.4.2 Stabilizatory

W trakcie praktycznego użytkowania większość wyrobów z tworzyw skóropodobnych jest narażona na działanie czynników atmosferycznych, zwłaszcza na działanie promieni słonecznych. Dostatecznie wysoką trwałość na działanie czynników atmosferycznych wykazują polimery akrylowe. Jeśli chodzi o polimery uretanowe to wystarczają dodatki stabilizatorów uodparniających na działanie światła. Dotyczy to głównie mieszanek poliuretanowych przeznaczonych do wytwarzania warstwy wierzchniej lub mieszanek przeznaczonych na powłoki kryjące dla tworzyw z wykończeniem transparentnym. Mieszanki

PCW muszą zawierać dodatki stabilizatorów termicznych i uodparniających na działanie światła. PCW pod wpływem temperatury i światła ulega procesom degradacji. Objawem tego procesu jest wydzielanie chlorowodoru i utlenianie się polimeru. Do stabilizatorów mieszanek PCW można zaliczyć np. związki azowe, głównie pochodne mocznika, związki fenolowe, fosforany alkiloarylowe i niskocząsteczkowe żywice epoksydowe. Rolę stabilizatorów uodparniających na działanie światła spełniają różne substancje mające zdolność do absorpcji promieni ultrafioletowych. Substancje te przeprowadzają promienie ultrafioletowe w inne nieszkodliwe formy energii, chroniąc w ten sposób polimer przed szkodliwym działaniem światła. Najczęściej tą rolę spełniają pochodne benzofenonu, benzotriazolu i związki kompleksowe niektórych metali.

3.4.3 Zmiękczacze

Właściwości polimerów akrylowych i w pewnym zakresie polimerów uretanowych, można regulować przez dobór odpowiednich substancji do syntezy, a polimerów modyfikowanych na drodze podstawiania i sieciowania - czyli przez regulowania stopnia „wewnętrznego” zmiękczenia polimeru. Właściwości PCW można modyfikować przez zmiękczenie odpowiednimi zmiękczacami.

Zakres zmian właściwości PCW zależy od ilości i rodzaju używanych zmiękczaczy. Zjawisko zmiękczenia jest związane ze zjawiskiem wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami zmiękczacza i polimeru. W przypadku PCW muszą to być zmiękczacze polarne. Szybkość tego procesu zależy nie tylko od właściwości cząsteczek polimeru (np. wielkości, kształtu), ale również od warunków w jakich zachodzi zmiękczenie, zwłaszcza temperatury. Aby zmiękczyć polichlorek winylu, jak również kopolimery należy zastosować zmiękczacze zewnętrzne. Należą do nich trudno lotne lub nielotne substancje o wysokiej temperaturze wrzenia, charakteryzujące się określonym powinowactwem do makrocząsteczek polimeru, a tym samym zmniejszające działanie sił międzycząsteczkowych. Zmniejszają one także twardość polimeru, a zwiększają jego miękkość i elastyczność w znacznie większym zakresie temperatur. Niestety zmiękczacze powodują spadek temperatury mięknięcia i topnienia polimeru oraz pogorszenie jego właściwości fizyko – mechanicznych. Zmiękczacze powinny charakteryzować się: dobrą rozpuszczalnością, małą lotnością, wytrzymałością na działanie podwyższonych temperatur i światła, znikomą sorpcją pary wodnej i małą rozpuszczalnością w wodzie, odpornością na działanie kwasów i zasad, brakiem zapachu, własnej barwy a także powinny być nieszkodliwe dla zdrowia i niepalne. Jako zmiękczacze PCW mogą być stosowane np. związki fosforowe, ftalany, alkohole, estry, ketony, związki azotu, związki siarki.

3.4.4 Wypełniacze

W produkcji tworzyw skóropodobnych używane są także wypełniacze. Stosowane są głównie do mieszanek tworzących warstwę środkową tworzywa z PCW. Do mieszanek dodawane są tanie wypełniacze nieorganiczne, jak np. sproszkowany kamień wapienny, kaolin, talk lub kredę. W celu lepszego zdyspergowania cząstek wypełniacza dodaje się niekiedy środków powierzchniowo czynnych. Wypełniacze często stosowane są także jako dodatek do mieszanek tworzących warstwę zewnętrzną w celu wyeliminowania lepkości powierzchni (można stosować w tym celu np. koloidowy dwutlenek krzemu).

3.4.5 Inne dodatki

Do mieszanek polimerów można stosować także:

- ✓ środki antystatyczne, które eliminują możliwość powstania ładunku elektrycznego,

- ✓ środki zapachowe, które są dodawane do mieszanek PCW w celu zatuszowania nieprzyjemnego zapachu niektórych składników mieszanek (np. zmiękczaczy), a także w celu nadania tworzywu zapachu podobnego do zapachu skór naturalnych,
- ✓ środki utrudniające palenie się tworzyw skóropodobnych. Palność zmniejszają niektóre zmiękczacze (np. chloroparafiny) a także wypełniacze, jak np. tlenki lub sole antymonu,
- ✓ środki bakteriobójcze, stosowane są przy produkcji tworzyw skóropodobnych przeznaczonych do użytkowania w klimacie gorącym i wilgotnym,
- ✓ inicjatory polimeryzacji,
- ✓ katalizatory i kokatalizatory, inhibitory,
- ✓ emulgatory,
- ✓ związki buforowe,
- ✓ substancje regulujące (regulatory lub moderatory),
- ✓ środki smarujące,
- ✓ substancje porotwórcze.

3.5 Szkodliwość substancji znajdujących się w tworzywach skóropodobnych

Charakter chemiczny mikrocząsteczki tworzywa nie ma szkodliwego na zdrowie człowieka. Polimery są bowiem obojętne i odporne chemicznie. Praktycznie nie rozpuszczają się w wodzie. Szkodliwości tworzywa należy upatrywać się w obecnych w jego składzie (omówionych wcześniej) dodatkach. Szkodliwe związki chemiczne pochodzące z tych dodatków przedostają się do wyrobu zarówno na etapie otrzymywania jak i na etapie konstruowania pożądanych właściwości użytkowych tworzyw skóropodobnych.

Ich niekorzystny wpływ na człowieka widoczny jest szczególnie na etapie przetwórstwa tworzywa. W tych warunkach polimer oraz substancje uszlachetniające narażone są na wysokie temperatury i ciśnienie. Towarzyszy temu wydzielanie się produktów gazowych, które są często szkodliwe i uciążliwe dla człowieka. Niektóre z polimerów ulegają termicznej destrukcji wydzielając np. szkodliwy chlorowódz (w przypadku polichloru winylu). Wyeliminowanie ujemnych skutków termicznej destrukcji pociąga za sobą konieczność stosowania stabilizatorów. Stabilizatory w postaci różnych związków Pb, Cd, Ba, Mn, Zn, Sn, organiczne zasady azotowe oraz stabilizatory pomocnicze – chelatory. Zastosowanie powyższych stabilizatorów poprawia termiczną trwałość polichloru winylu. Duże niebezpieczeństwo jest związane szczególnie z kadmem i ołowiem. Większość związków kadmu została zaklasyfikowana jako szkodliwe dla zdrowia, trujące lub bardzo trujące, sprzyjające powstawaniu raka. Związki ołowiu natomiast, są niebezpieczne dla rozwoju, szkodliwe dla zdrowia i niebezpieczne dla środowiska naturalnego.

Dodatki uszlachetniające w różnych etapach przetwórstwa tworzyw sztucznych mogą generować szereg produktów ubocznych będących potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia człowieka. Szczególnie szkodliwe są produkty wtórnych przekształceń związków azowych mogących generować nitrozopochodne, związki wyjątkowo niebezpieczne dla zdrowia człowieka. Podobnie rzecz ma się w przypadku przetwórstwa i użytkowania poliuretanów. Związki te nie mają działania biologicznego. W gotowym produkcie mogą znajdować się niewielkie ilości składników wyjściowych. Niebezpieczne są zwłaszcza izocyjaniiny, które w reakcji z wodą przekształcają się do odpowiednich amin.

Szkodliwość kauczuków związana jest także z obecnością substancji pomocniczych. Składniki mieszanek gumowych to typowe alergeny, np. alifatyczne i aromatyczne aminy, fenole, ditiokarbaminiany i tiuramy, które mogą nadawać wyrobom właściwości uczulające i drażniące skórę. Niebezpieczne są szczególnie antyutleniacze i przyśpieszacze wulkanizacji, wywołujące zaburzenia w procesach przyswajania i zmniejszają aktywność enzymów

utleniających. Przyspieszacz wulkanizacji (np. tiuramy) stanowią zagrożenie dla zdrowia człowieka.

4. Metodyki badań poszczególnych substancji szkodliwych, własności higienicznych oraz oceny zapachu

4.1 Metody oznaczania amin aromatycznych

Metody oznaczenia amin aromatycznych są różne ze względu na badany materiał. Normy ISO/TS 17234:2003, DIN 53316:1997 oraz IUC 20:2003 są sobie równoważne. Wszystkie dotyczą oznaczenia amin aromatycznych w skórze wyprawionej według tej samej metodyki. Po odtłuszczeniu, próbka skóry traktowana jest ditionianem sodowym w wodnym roztworze buforowym (pH=6), w temperaturze 70°C, w zamkniętym naczyniu. Aminy uwolnione w procesie redukcyjnego odszczepienia są przenoszone do fazy eteru metylo-tertbutylowego za pomocą ekstrakcji ciecz-ciecz przy użyciu kolumn z wypełnieniem krzemionkowym. Ekstrakt eteru metylo-tert-butylowego, skoncentrowany na dole, zostaje umieszczony w łagodnych warunkach w wyparce obrotowej podciśnieniowej a pozostałość zostaje rozpuszczona w odpowiednim rozpuszczalniku, którego rodzaj jest zależny od metody oznaczania amin. Oznaczenie amin może zostać wykonane na drodze wysokociśnieniowej chromatografii z użyciem detektora diodowego, chromatografii cienkowarstwowej (TLC, HPTLC) z klasyfikacją densytometryczną, kapilarnej chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i/lub masowym lub poprzez kapilarną elektroforezę z detektorem diodowym.

Aminy identyfikuje się poprzez, co najmniej, dwie różne metody rozdzielania chromatograficznego celem zapobieżenia jakimkolwiek możliwym błędnym interpretacjom spowodowanym przez substancje przeszkadzające (takie jak izomery położeniowe identyfikowanych amin). Klasyfikacja amin jest wykonywana poprzez HPLC/DAD.

Metody oznaczenia amin w tekstyliach opisuje norma PN-EN 14362:2005. Składa się ona z dwóch części, z których pierwsza (14362-1:2005) opisuje oznaczenie niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych dostępnych bez ekstrakcji, natomiast druga (14362-2:2005) dotyczy oznaczenia amin aromatycznych dostępnych poprzez ekstrakcję włókien. Pierwsza znajduje zastosowanie do badania włókien pochodzenia naturalnego, a druga pochodzenia syntetycznego (1462-2:2005).

Różnica pomiędzy obiema metodami jest zasadnicza. Próbki pochodzenia naturalnego rozdrabnia się i poddaje reakcji redukcji z ditionianem sodowym w środowisku buforu cytrynianowego o pH 6, temperaturze 70±1 °C w czasie 30 min. Po reakcji mieszaninę nanosi się na kolumnę SPE wypełnioną ziemią okrzemkową, po czym aminy wymywa się eterem t-butylometylowym. Eluent zateża się w wyparce a pozostałość rozpuszczalnika usuwa się przepuszczając azot. Suchą pozostałość rozpuszcza się w niewielkiej ilości metanolu i filtruje za pomocą filtra strzykawkowego o określonej średnicy porów. Analiza ilościowa odbywa się na drodze metod chromatograficznych.

Próbki wykonane z włókien syntetycznych, po uprzednim rozdrobieniu poddaje się ekstrakcji nad wrzącym chlorobenzenem przez 30 min. Po schłodzeniu rozpuszczalnik usuwa się w wyparce próżniowej. Pozostałość rozpuszcza się w niewielkiej ilości metanolu i poddaje działaniu ultradźwięków a następnie usuwa się rozpuszczalniki przepuszczając azot. Pozostałość rozpuszcza się w metanolu, dodaje buforu cytrynianowego, poddaje działaniu ultradźwięków i przeprowadza reakcję redukcji ditionianem sodowym. Dalsze postępowanie jest analogiczne jak w przypadku włókien naturalnych.

4.2 Metody oznaczania formaldehydu.

Istnieją cztery główne metody stosowane do badania formaldehydu, różne ze względu na sposób jego wydzielania z badanej próbki:

- ✓ metoda nr 1: całkowite odzyskiwanie formaldehydu

W tego typu metodach badany produkt ulega zniszczeniu w celu odzysku całkowitej zawartości formaldehydu dodanego podczas produkcji produktu. Do tego typu metod należy BS6806 cz.1

- ✓ metoda nr 2 : ekstrakcja formaldehydu z substratu poprzez moczenie w wodzie
Próbki są moczone w wodzie, z/lub bez środka powierzchniowo czynnego, aby wyekstrahować substancje rozpuszczalne w wodzie – włącznie z formaldehydem. Metoda ta była szeroko stosowana do testowania wierzchów obuwia, wyrobów skórzanych i skóry na zabawki. Głównym problemem w takiej metodzie jest to, że wyługowany ekstrakt może zawierać znaczne ilości pochodnych formaldehydu, takich jak syntany.

Chemikalia zawierające formaldehyd mogą zostać, w warunkach prowadzenia oznaczenia, rozłożone do postaci formaldehydu. Dlatego też wynik takiego oznaczenia określa się mianem „formaldehydu wolnego i zhydrolizowanego”. Z powodu charakteru tego oznaczenia, końcowy wynik może być zmienny w szerokim zakresie, w zależności od indywidualnych warunków prowadzenia procesu.

Typowymi metodami wykorzystującymi tego typu postępowanie są: Prawo japońskie 112, JIS1041, BS 6806:2002 cz.2, IUC 19:2008, ISO/TS 17226:2008.

Wartym odnotowania szczegółem, dotyczącym tej metody jest to, że wyekstrahowany roztwór może zostać zbadany dwoma metodami:

1. *metoda kolorymetryczna*: w buforowych warunkach (pH bliskie obojętnemu) acetyloaceton reaguje z formaldehydem dając żółte zabarwienie, które mierzone jest za pomocą spektrofotometru UV-VIS.

2. *metoda HPLC*: DNPH (dinitrofenylohydrazyna) może reagować z aldehydami (włącznie z formaldehydem i ketonami) dając związek mierzalny przy użyciu spektrometrii UV-VIS. Poprzez separację HPLC, metodą tą można oznaczyć ilościowo zawartość aldehydów i ketonów. Reakcje można prowadzić w rozpuszczalnikach organicznych lub na przykład w kwasie fosforowym.

3. *metoda nr 3: ekstrakcja formaldehydu za pomocą nasyconej pary wodnej (szczelne słoiki)*
W metodzie tej próbki są zawieszane (z podporą jeśli to konieczne) w szczelnych słoikach zawierających niewielką ilość wody destylowanej. W podwyższonej temperaturze, nasycona para wodna ekstrahuje lotne substancje chemiczne z badanej próbki. W następnej kolejności roztwór wodny może zostać zbadany pod kątem zawartości formaldehydu metodami kolorymetryczną lub HPLC, opisanymi powyżej. Metoda ta cieszy się uznaniem producentów przemysłu tekstylnego, samochodowego i ich klientów. Typowymi metodami zawierającymi opisane postępowanie są: JIS1041, AATCC-112, BS 6806:2002 cz.3, ISO 14184:2001 cz.2.

4. *metoda nr 4: ekstrakcja formaldehydu za pomocą gazowego nośnika*.
Metoda ta stała się ostatnio popularną dla różnych zastosowań takich jak:

- oznaczanie poziomów wolnego aldehydu w popularnych wyrobach,
- w transporcie dla kontroli powietrza wewnątrz budynków i pojazdów.

W metodzie tej, substraty (którymi mogą być skóry lub chemikalia do obróbki skóry) są ługowane za pomocą azotu lub powietrza w podwyższonej temperaturze.

4.3 Oznaczenie zawartości chlorofenoli

W normie DIN 53313:1996 opisano tylko badania PCP natomiast nie opisano sposobów detekcji niżej chlorowanych fenoli. Oznaczenie ich jest możliwe, aczkolwiek procedury takie nie są znormalizowane. Opierają się one na ekstrakcji badanego materiału rozpuszczalnikiem organicznym, zateżeniu i oczyszczeniu ekstraktu oraz derywatywacji (acetylowanie), a następnie oznaczeniu metodą chromatografii gazowej z detektorem ECD. W przypadku wykrycia sygnału (ECD), odpowiadającego czasem retencji jednego ze związków, wykonuje się badanie metodą GC sprzężoną ze spektrometrią mas (GC/MS) dla potwierdzenia tożsamości związku.

4.4 Metody oznaczania chromu (VI).

Niemiecka metoda zawarta w normie DIN 53314:1996 dotycząca oznaczenia zawartości Cr(VI) w skórze jest oparta na ługowaniu rozpuszczalnego Cr(VI) z próbek w pH 7,5 do 8,0 w atmosferze gazu obojętnego. Cr(VI) w roztworze utleniony 1,5 - difenylokarbazydem daje czerwono-fioletowy kompleks z chromem, który można oznaczyć fotometrycznie przy długości fali 540 nm.

Na tej samej zasadzie opiera się norma IUC 18:2007. Wadą tej metody jest to, że mocno zabarwione ekstrakty ze skór mogą wpłynąć na oznaczenie. W takim przypadku pomocnym jest oczyszczenie ekstraktu za pomocą węgla aktywowanego. Niektórzy specjaliści kwestionują niezawodność tej metody ze względu na zbyt wysokie pH, co prowadzić może do utleniania chromu (III) do chromu (VI).

Norma EN 420:2003, w porównaniu z normami DIN 53314:1996 i IUC 26 zawiera niewielkie modyfikacje. Składa się z dwóch części, gdzie pierwsza jest kroplową analizą wykrywającą obecność atomów chromu sześciowartościowego, a druga ilościowym oznaczeniem zawartości sześciowartościowego chromu. Zasada oznaczenia w części drugiej jest podobna do zasady norm DIN 53314:1996 i IUC 26. Różni się ona od powyższych masą badanej próbki oraz czasem jej ekstrakcji, a także stosunkiem objętościowym próbki i medium użytego do ekstrakcji. Kolejną różnicą jest długość fali, przy której dokonuje się pomiaru absorpcji. W przypadku normy EN 420:2003 wynosi ona 550 nm.

Najnowszą procedurą jest europejska norma CEN/TS 14495:2003, obejmująca etap „oczyszczania”.

4.5 Oznaczenie zawartości metali ciężkich

Metoda opisana w normie PN-EN 71-3:1998 oparta jest na ekstrakcji w warunkach symulujących działanie na badany materiał kwasu żołądkowego przez pewien czas po połknięciu.

4.6 Oznaczenie zawartości związków cynoorganicznych

Sposób oznaczania związków cynoorganicznych zgodny z metodyką ÖKO – TEX, M17: 2001 oparty jest na ekstrakcji tekstyliów roztworem sztucznego potu (sporządzonym według normy ISO 105-E04 oraz derywatywację t-etylenoboranem sodu. Testy oczyszczonych ekstraktów wykonywane są na drodze chromatografii gazowej z selektywną detekcją masową (MSD).

4.7 Oznaczenie zapachu

Badanie zapachu zgodnie z normą SNV 195651:1968 polega na wycięciu fragmentu badanego materiału i umieszczeniu go - w temperaturze 40°C - na 15 godzin w naczyniu, w atmosferze o dużej wilgotności. Po 15 godzinach bada się próbkę sensorycznie (wąchanie), niezależnie przez minimum 3 osoby. Wyniki podaje się w skali stopniowej od 1 do 5.

5. Dopuszczalne zawartości wybranych substancji chemicznych w wyrobach skórzanych i skóropodobnych

Na podstawie wieloletnich doświadczeń Instytutu Przemysłu Skórzanego oraz dostępnej literatury, wymagań wynikających z rozporządzenia Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 5 lipca 2004 r. w sprawie ograniczeń, zakazów lub warunków produkcji, obrotu lub stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów niebezpiecznych oraz zawierających je produktów sformułowano wymagania w zakresie dopuszczalnej zawartości wybranych substancji chemicznych w wyrobach skórzanych i skóropodobnych oraz podano zalecane metody badań (Tabela 7 i 8).

Tab. 7. Propozycja w zakresie metod badań i dopuszczalnych zawartości wybranych substancji chemicznych w wyrobach skórzanych.

Substancje chemiczne	Dopuszczalna zawartość [mg/kg]	Metoda badania	Granica oznaczalności [mg/kg]
Aminy aromatyczne	n.w.*	ISO/TS 17234: 2003	30,0 (dla każdej z amin)
Formaldehyd	< 20 - dzieci < 75 - dorośli	PN-P-22109:2000; Metoda B.	9
Pentachlorofenol	n.w.*	DIN 53313:1996	0,02
Chrom (VI)	n.w.* lub < 3	PN-P-22108:2000 Metoda A.	1
Metale ciężkie**:			
Sb	60	PN-EN 71-3:1998	1
As	25		1
Hg	60		1
Cd	75		3,5
Ba	1000		175
Se	500		40
Pb	90		7

* nie wykrywalny, ** zakres, metodę badania i wymagania przyjęto zgodnie z polską normą dotyczącą bezpieczeństwa zabawek PN-EN 71-3:1998

Tab. 8. Propozycja w zakresie metod badań i dopuszczalnych zawartości wybranych substancji chemicznych w wyrobach skóropodobnych.

Substancje chemiczne	Dopuszczalna zawartość [mg/kg]	Metoda badania	Granica oznaczalności [mg/kg]
Aminy aromatyczne	n.w.*	PN-EN 14362-2:2005 Część 2	30,0 (dla każdej z amin)
Formaldehyd	< 20 - dzieci < 75 - dorośli	PN-P-22109:2000; Metoda B.	1
Pentachlorofenol	n.w.*	DIN 53313:1996	0,02
Metale ciężkie**:			
Sb	60	PN-EN 71-3:1998	1
As	25		1
Hg	60		1
Cd	75		3,5
Ba	1000		175
Se	500		40
Pb	90		7
Związki cynoorganiczne	n.w.*	ÖKO – TEX, M -17: 2001	TBT, DBT – 0,02 TPhT – 0,03

* nie wykrywalny, ** zakres, metodę badania i wymagania przyjęto zgodnie z polską normą dotyczącą bezpieczeństwa zabawek PN-EN 71-3:1998

6. Wymagania dotyczące zapachu

W skali pięciostopniowej zgodnie z metoda oznaczania wg normy SNV 195 651: 1968, zapach charakterystyczny dla produktu powinien uzyskać wartość maksymalnie 2, gdzie 1 – bez zapachu, 2 - zapach słaby, 3 – zapach znośny, 4 - zapach dokuczliwy, 5 – zapach nie do zniesienia.

7. Zagrożenia związane ze stosowaniem fumaranu dimetylu (DMF)

Środek biobójczy fumaran dimetylu (DMF) jest stosowany przez producentów i importerów w celu zapobiegania rozwojowi pleśni, mogącej pogarszać jakość wyrobów skórzanych i skóropodobnych podczas ich przechowywania lub transportu w warunkach wilgotnych. Środek ten jest umieszczany w saszetkach dołączanych do wyrobów skórzanych na przykład obuwia, odzieży czy mebli. Może wywoływać silne reakcje alergiczne, czego doświadczyło wielu konsumentów narażonych na kontakt z tymi substancjami poprzez zwykłe skórzane przedmioty codziennego użytku [13,14,15,16,17].

W dniu 14 maja 2009 r. zostało opublikowane i weszło w życie rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 kwietnia 2009 r. w sprawie wprowadzenia środków przewidzianych przepisami o ogólnym bezpieczeństwie produktów w odniesieniu do produktów zawierających biocyd fumaran dimetylu (Dz.U. Nr 72 z 2009 r. poz. 621).

8. Metody oznaczania substancji szkodliwych w wyrobach skórzanych i skóropodobnych

Tab. 9. Zestawienie norm (standardów) dotyczących metod oznaczania zawartości substancji toksycznych w skórach i materiałach tekstylnych.

Substancja	Norma/Standard
Aminy aromatyczne	CEN ISO/TS 17234:2003, Leather-Chemical Tests - Determination of certain azo colorants in dyed leathers.
	GB/T 19942:2005, Leather and Fur – Chemical Method to Determine the Banned Azo Dyestuffs.
	DIN 53316:1997, Prüfung von Leder. Nachweis bestimmter Azofarbstoffe in Leder.
	IUC 20:2003, Method for the detection of certain azo colourants in dyed leather.
	PN-EN 14362-1:2005, Tekstylnia – Metody określania niektórych amin aromatycznych pochodzących z barwników azowych – Część 1: Wykrywanie zastosowania niektórych amin aromatycznych możliwych bez przeprowadzenia ekstrakcji.
	PN-EN 14362-2:2005, Tekstylnia – Metody oznaczania niektórych amin aromatycznych powstałych z barwników azowych – część 2: Wykrywanie zastosowania niektórych barwników azowych dostępnych poprzez ekstrakcję włókien.
	GB/T 17592.1:1998, Textiles- Test method o the use of banned azo colourants – Gas chromatography/mass spectography method.
	GB/T 17592.2:1998, Textiles- Test method o the use of banned azo colourants – High pressure liquid chromatography method.
Formaldehyd	ISO/TS 17226:2008, Leather - Chemical determination of formaldehyde content.
	GB/T 19941:2005, Leather and Fur – Chemical Method to Determine the Content of Free Formaldehyde
	IUC 19:2008, Determination of formaldehde content of leather.
	DIN 53315:1996, Bestimmung des Formaldehydgehaltes in Leder
	Prawo japońskie 112, Dotyczy oznaczanie formaldehydu wolnego i zhydrolizowanego (metoda ekstrakcji wodnej) w tekstyliach.
	JIS 1041
	BS 6806:2002, Textiles. Determination of formaldehyde. Method for the determination of total and free (water extraction method) formaldehyde using chromotropic acid.
	PN- EN ISO14184-1:2001, Tekstylnia – Oznaczanie formaldehydu – Część 1: Formaldehyd wolny i zhydrolizowany (metoda ekstrakcji wodnej).
	PN- EN ISO 14184-2:2001, Tekstylnia – Oznaczanie formaldehydu – Część 2: Formaldehyd uwolniony (metoda absorpcji par).
	AATCC-112:2003, Formaldehyde Release from Fabric, Determination of: Sealed Jar method
IUC 26 (Draft), Leather – Cemical tests – Determination of free formaldehyde in process auxiliaries.	
Substancja	Norma/Standard

Formaldehyd	CEN TC 309 WI 065-4.4, Footwear – Ecological criteria – Requirements and test methods.
	GB/T 2912.1:1998, Textiles -Determination of formaldehyde - Part 1: Free and hydrolized formaldehyde (Water extraction method).
	PN-P-22109:2000, Skóry wyprawione – Metody badania substancji szkodliwych – Oznaczanie formaldehydu.
Pentachlorofenol (PCP) i jego pochodne	CEN/TS 14494:2003, Determination of formaldehyde content of leather.
	DIN 53313:1996, Prüfung von Leder - Bestimmung des Gehaltes an Pentachlorphenol (PCP).
	CEN TC 309 WI 065 – 4,5; Footwear – Ecological criteria – Requirements and test methods.
	PN- EN ISO 17070:2007, Skóra wyprawiona - Badania chemiczne - oznaczanie zawartości pentachlorofenolu.
	IUC 25:2007, Determination of pentachlorophenol content.
	GB/T 18414.1:2001, Textiles - determination of the residues of pentachlorophenol – Part 1: gas chromatography/mass spectrography.
	GB/T 18414.2:2001, Textiles - determination of the residues of pentachlorophenol – Part 2: gas chromatography method.
Chrom (VI)	PN-P 22108:2000, Skóry wyprawione – metody badania substancji szkodliwych – Oznaczanie chromu (VI).
	PN -EN-ISO 17075:2007, Skóra wyprawiona – Badania chemiczne – Oznaczanie zawartości chromu (VI).
	IUC 18:2007, Leather – Chemical Tests - Determination of Chromium VI Content.
	CEN/TS 14495:2003, Leather. Chemical tests. Determination of chromium (VI) content.
	DIN 53314:1996, Prüfung von Leder. Bestimmung des Chrom (VI) - Gehaltes in Ledern.
	CEN TC 309 WI 065-4.2, Footwear – Ecological criteria – Requirements and test methods.
	EN 420:2003, Protective gloves. General requirements and test methods.
	PN-EN ISO 20344:2007, Środki ochrony indywidualnej – Metody badań dotyczące obuwia.
Metale ciężkie Antymon Arsen Chrom (pierwiastkowy) Rtęć Arsen Kadm Ołów	IEC 62321, Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).
	DIN 38406:1998, Deutsche Einheitsverfahren zur wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Kationen (Gruppe E).
	EN 1122:2001, Plastics – Determination of cadmium – wet decomposition method.
	ASTM E1645-01:2001, Standard Practice for the Preparation of Dried Paint Samples by Hotplate or Microwave Digestion for Subsequent Lead Analysis.
Substancja	Norma/Standard

	ASTM E1613-99:2000, Standard Test Method for Determination of Lead by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), or Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) Techniques.
	GB/T 17593-1998, Textiles - Test method of heavy metal ions - Atomic absorption spectrophotometry.
	PN-EN 71-3:1998, Bezpieczeństwo zabawek – Migracja określonych pierwiastków.
Związki cynoorganiczne	Standardy ÖKO-TEX oraz SG; procedury własne w/w instytucji.
Zapach	SNV 19651:1968, Textilien: Sestimmung der Geruchsentwicklung von Ausrüstungen (Sinnenprüfung).

9. Bibliografia

1. Opracowanie Polskiej Izby Przemysłu Skórzanego na podstawie danych GUS.
2. Gelo H.: „Problem substancji toksycznych występujących w skórze i wyrobach skórzanych”, *Przegląd Skórzany*; 4/1997
3. Brzeziński S., Cieślak M.: „Polski system ekologicznej certyfikacji wyrobów włókienniczych”, *Materiały V Międzynarodowego Sympozjum Naukowego, Nowe materiały oraz sposoby wykończania i konserwacji obuwia uwzględniające wymagania rynkowe i ekologiczne*, Kraków, CLPO, listopad 1998.
4. Sympozjum garbarskie. Nowoczesna ekologia oraz przykłady metodyk BASF dla garbarstwa, 2005.
5. Cizmarowa D., Sestakowa B., Pollak M.: „Badanie niedopuszczalnej zawartości szkodliwych substancji chemicznych wprowadzonych na rynek Słowacji”, *Materiały Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej EKOTEXTIL 2006*.
6. Favaro G., De Leo d., Pastore P., Magno F., Ballardini A.: „Quantitative determination of chlorophenols in leather by pressurized liquid extraction and liquid chromatography with diode-array detection”, *Journal of Chromatography A*, 1177 (2008) 36-42.
7. Gelo H.: „Szkodliwość związków chemicznych zawartych w skórkach wyprawionych”. *Materiały IV Krajowego Sympozjum: Nowoczesne Kierunki w produkcji i ocenie obuwia ze szczególnym uwzględnieniem komfortu i ekologii wyrobu*. Kraków, listopad 1997.
8. Rydin S.: „Environment Investigation of the Content of Cr (VI) and Cr (III) in Leather Products on the Danish Market”, Danish Technological Institute, 2002.
9. Kolomaznik K., Adamek M., Andel I., Uhlirva M.: „Leather waste-Potential threat to human health and a new technology of its treatment”, *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 514–520.
10. *Textile Ecology*; Shirley Technologies Ltd; 2004.
11. National Case Study on Environmental Requirements In Key Markets for the Footwear Industry, Cambodia, Sierpień 2003.
12. Ogonowski J.: „Toksyczność związków chemicznych występujących w tworzywach sztucznych stosowanych w obuwnictwie.” *Materiały IV Krajowego Sympozjum: Nowoczesne kierunki w produkcji i ocenie obuwia ze szczególnym uwzględnieniem komfortu i ekologii wyrobu*. Kraków, listopad 1997.
13. Dyrektywa UE nr 98/8/WE o produktach biobójczych, zabraniająca stosowania produktów biobójczych zawierających DMF.
14. Williams, JDL, et al (2008), An outbreak of furniture dermatitis in the U.K. *British Journal of Dermatology* 159: s. 233-234.
15. Rantanen, T. (2008), The cause of the Chinese sofa/chair dermatitis epidemic is likely to be contact allergy to dimethylfumarate, a novel potent contact sensitizer. Concise communication. *British Journal of Dermatology* 159: s. 218-221.
16. Ministerstwo Gospodarki, Przemysłu i Zatrudnienia, dekret z dnia 4 grudnia 2008 r. zawieszający wprowadzanie do obrotu siedzeń i obuwia zawierających DMF. *Dziennik Ustaw Republiki Francuskiej* z dnia 10 grudnia 2008 r., pozycja 17 z 108.
17. Minister Zdrowia Publicznego i Minister ds. Ochrony Konsumentów, dekret ministerialny dotyczący zakazu wprowadzania do obrotu artykułów i produktów zawierających DMF. *Belgijski Dziennik Ustaw* z 12.1.2009 r.
18. Czaplicka M. (2003), Review. Sources and transformations of chlorophenols In the natural environment. *Science of the Total Environment* 322 (2004) 21-39.