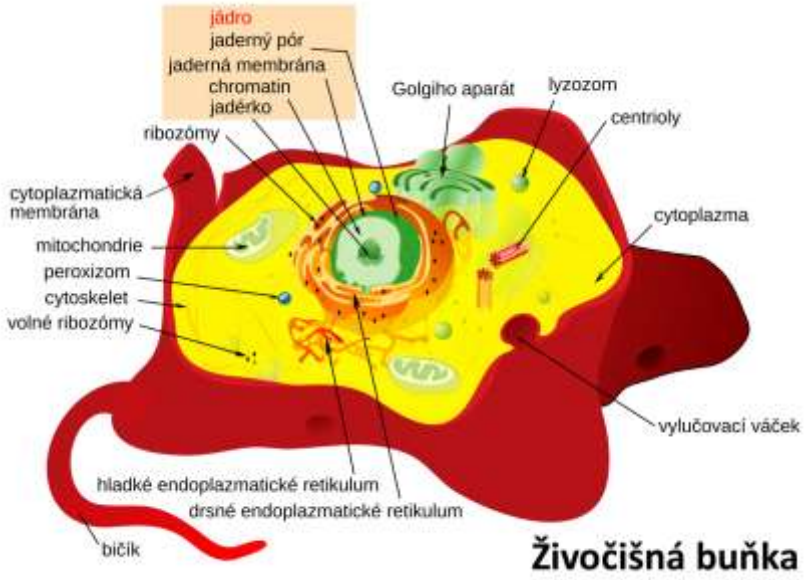
Toxikologie nátěrových hmot II.

Ing. Zdenka Pšeničková, Ing. Richard Milič, CSc.

Dnes navážeme na článek z minulého čísla, který se zabýval toxikologií pojiv a rozpouštědel. Tentokrát se podíváme na pigmenty a aditiva. Pro začátek si opět povíme něco o mechanismu působení kovů, které mají opravdu široký záběr, pokud jde o typ účinku.

Problematika kovů není od nátěrových hmot zdaleka tak odtažitá, jak se může zdát na první pohled. Nejenže jsou tyto prvky často přítomné v nejrůznějších aditivech, ale víceméně všechny anorganické a část organických pigmentů jsou soli, oxidy kovů nebo cheláty (tj. kov obklopený organickými molekulami).
Zákeřnost toxického působení kovů spočívá v tom, že se v těle často vyskytují v podobě prvku, jehož chemickou strukturu lze jen obtížně měnit. Jedinou šancí na změnu povahy je právě chelátování, které atom upraví do podoby přenositelné v tělních tekutinách. Proto se při některých otravách podávají postiženému organické látky, které z laického pohledu nemohou proces detoxikace ovlivnit. Typickým rysem kovů ve sloučenině je náboj neboli mocenství, které do značné míry určuje prostupnost chemikálie buněčnými membránami, případně ochotu zapojovat se do tvorby komplexů s enzymy a podobnými bio-sloučeninami.
Kovy působí v organismu prostřednictvím mechanismů, které mohou být obecnějšího (koroze, ukládání) nebo specifického charakteru (mimikry, inhibice enzymů, karcinogeneze, rozklad buněčných organel). K ukládání v organismu mají sklon zejména těžké prvky jako olovo, arzén, rtuť, kadmium, antimon atd. (viz obrázek). Tento proces jistě není nikomu ze čtenářů neznámý. V současné době je oblíbená analýza pozůstatků historických osobností, zejména vlasů, a potvrzování nebo vyvracení mnohdy krkolomných teorií o úmrtí dotyčného.
Koroze představuje v obecném slova smyslu nežádoucí oxido-redukčních reakce. Ty probíhají samozřejmě i v těle, kde může nadbytečný podnět způsobený přítomností cizorodého prvku napáchat vážné škody, včetně iniciace zhoubného bujení. Ke koroznímu působení dochází téměř u všech kovů, ale některé jsou navíc silnými karcinogeny, např. arzén je prokázaným původcem rakoviny plic a kůže.
Velmi zajímavým jevem jsou tzv. mimikry. Jde o zapojení toxinu do fyziologické reakce organismu. „Pěkným“ příkladem je záměna fosforu v adenosintrifosfátu (ATP) za arzén. V cyklu, který je pro tělo energetickým zdrojem, tedy v rozkladu ATP na adenosindifosfát a oxid fosforu, je sloučenina arzénu zcela neúčinná a její reakce nevede k žádoucímu uvolnění energie. Podobné komplikace způsobuje také inhibice enzymů, tedy přesně zacílených biologických katalyzátorů reakcí. Např. syntéza stavebního kamene krevního barviva hemoglobinu se skládá z pěti samostatných reakcí, které mohou být snadno narušeny přítomností olova. Proto otrava olovem často vede ke vzniku anémie neboli chudokrevnosti.
Některé prvky způsobují rozklad buněčných organel, tj. součástí zajišťujících v buňce určitou funkci. Nejčastěji jsou postihovány lysozomy (zásobníky trávicích enzymů), mitochondrie (místa pro metabolismus za přítomnosti kyslíku) a endoplazmatické retikulum (prostor pro syntézu bílkovin). Organely v buňkách ledvin jsou ničeny zejména rtutí. Tento proces vede k narušení zpětné resorpce vody a elektrolytů, což je základní funkce ledvin.



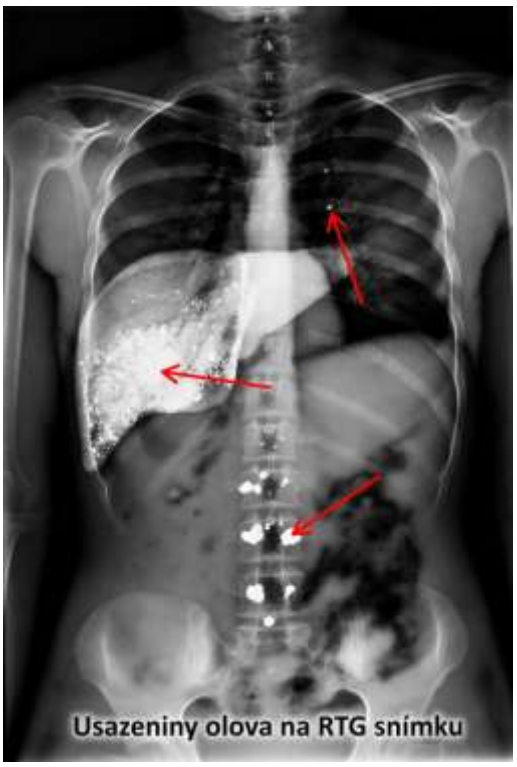
S nejškodlivějšími typy kovů se dnes již v nátěrových hmotách nesetkáváme, ale možnost intoxikace není bohužel zcela vyloučena. Existuje ještě řada konstrukcí, které jsou opatřené nátěry s obsahem suříku, tedy sloučeniny olova. Tyto filmy jsou výjimečně účinné v ochraně před korozí. Ale i nejdokonalejší nátěry musejí někdy dosloužit a pracovníci, kteří provádějí úpravu povrchu před další úpravou, jsou ohroženi prachem vznikajícím při obrušování nebo otryskávání. Toxicita kovů se nejvíce projevuje v ledvinách. Olovo zde inhibuje činnost mitochondrií a také narušuje resorpční proces. Tento prvek také snadno váže bílkoviny a tvoří usazeniny. Ledviny jsou velmi citlivé i na přítomnost kadmia a jejich činnost narušená tímto prvkem vede k demineralizaci kostí. Chróm se coby oxid chromitý v ledvinových buňkách maskuje za oxidy fosforu a síry. Takto je v orgánu filtrován, koncentrován, zapojuje se do energetického cyklu ATP a mění se ve velmi korozívní kyselinu. Naneštěstí patří pigmenty s obsahem chrómu (zinková žluť) k velmi účinným typům v oblasti koroze a byly užívány v běžné produkci ještě donedávna. Kromě vynikajícího antikorozního působení zlepšují chromany také přilnavost nátěrové hmoty. Zejména na lehkých kovech se jejich účinnost jen těžko nahrazuje.

Kromě působení na ledviny kovy samozřejmě zatěžují játra, zažívací trakt, centrální nervovou soustavu a jsou toxické pro plod. V řadě publikací jsou kovové prvky užívané v nátěrových hmotách rozděleny do tří skupin podle zdravotního rizika. První vysloveně nebezpečnou skupinu jsme již zmínili. Do druhé se řadí prvky, které jsou podezřelé a podrobují se dalšímu výzkumu. Sem patří zinek, kobalt, hliník, zirkon apod., které vykazují ještě uspokojivé účinky v ochraně materiálů, zajištění barevnosti a podpoře zasychání alkydů. Třetí, teoreticky nezávadná skupina kovů, už nedokáže žádné protikorozní působení zaručit. Z tohoto rozdělení je patrné, že boj za ozdravění planety a lidstva lze vést pouze do omezené úrovně, jestliže budeme chtít zachovat určité standardy v oblasti odolnosti a trvanlivosti výrobků.

Pokud jde o pestrost odstínů spojenou s kryvostí, v účinnosti opět vedou nejjedovatější sloučeniny - oxidy olova, kadmia, antimonu a chromany. Jejich obtížná náhrada organickými pigmenty byla zmiňována v předchozích článcích již několikrát.

U pigmentů a plniv je velkým problémem prašnost. Přestože není řada sloučenin kovů při požití toxická, v plicích působí velké obtíže, někdy až plicní fibrózu nebo rakovinu. Příkladem velmi nebezpečných plniv v tomto směru je oxid křemičitý a hlinitý. Některé práškové materiály (plniva, organické pigmenty) jsou dráždivé při styku s kůží a sliznicemi.

Zanedbávání pracovních předpisů při práci s pigmenty a plnivy tedy může být vysoce rizikové. Často k němu vede právě zdánlivá nerozpustnost a netečnost těchto materiálů.



Usazeniny olova na RTG snímku

Typická lakařská aditiva, jako dispergační činidla a rozlivové prostředky, jsou dnes většinou roztoky polymerů, jejichž charakterizaci naleznete v minulém čísle. Ve vodou ředitelných nátěrových hmotách se stále objevují dispergační prostředky na bázi fosfátů a modifikovaného nonylfenolu, zejména z cenových důvodů. Tyto materiály sice dráždí pokožku a oči, ale jejich škodlivost se projevuje spíš v životním prostředí. Odpěňovače bývají látky natolik účinné, že jejich vlastní obsah je v dodávané formě velmi nízký a celkové působení je dáno vlastnostmi použitého rozpouštědla. Běžné záhustky, tj. rheologická činidla, jsou většinou polymerní (pro vodou ředitelné systém) nebo minerální (oxid křemičitý, jíly). Pro minerální typy platí stejná pravidla jako pro plniva.

Podstatně problematičtější skupinou aditiv jsou přípravky pro urychlení zasychání (sikativa) a katalyzátory všeobecně. Sikativa jsou o soli organických kyselin, jejichž toxické působení je dáno přítomným kovem. Do poloviny 90. let byly běžně užívány olovo a baryum, které jsou dnes zcela nahrazeny zirkonem. Komplikovanější je situace okolo kobaltu, který působí na povrchové zasychání a jehož účinek se doposud nepodařilo plnohodnotně nahradit. Tento kov je řazen mezi potenciálně nebezpečné prvky a do budoucna můžeme očekávat omezování jeho použití, což přinese formulátorům syntetických hmot nejednu bezesnou noc. Katalyzátory na bázi těžkých kovů už syntetici řadu let nepoužívají. Výjimkou jsou organické sloučeniny cínu, které se aplikují v polyuretanech pro urychlení síťování složek v nátěru nebo při syntéze speciálních typů pojiv. Jejich dávkování je však natolik nízké, že spotřebitele při adekvátním zacházení nemůže ohrozit. Také organické katalyzátory tvořené většinou heterocyklickými sloučeninami s různým stupněm škodlivosti představují riziko spíš pro výrobce barev než pro zpracovatele.

Organocíničité sloučeniny byly užívány také jako fungicidní přípravky. Dnes jsou nahrazovány složitými organickými sloučeninami nebo solemi zinku a mědi. Ve vodou ředitelných

materiálech jsou tato aditiva užívána jednak pro ochranu vlastní nátěrové hmoty nebo tmelu při skladování a také v malířských prostředcích proti plísním vyskytujícím se v budovách. Jejich působení na zdraví člověka je specifické podle typu látky, proto je zde nebudeme rozsáhleji popisovat. Obecně lze prohlásit, že jakýkoliv biocid (likvidační prostředek zaměřený na živé organismy) je potenciálně nebezpečný i pro člověka. Aplikaci fungicidního materiálu je třeba předem dobře zvážit zejména v trvale obydlených prostorách, přestože obsažené látky mohou být deklarovány jako neškodné. Historie nás už v mnoha případech poučila, že to, co víme dnes, může být zítra úplně jinak.

Také korozní inhibitory procházejí mohutným vývojem. Dusitany dříve s oblibou užívané ve vodou ředitelných hmotách jsou na indexu zejména kvůli prokázanému karcinogennímu působení, které je podpořeno jejich snadnou vyluhovatelností z nátěru. Jak už to bývá, mají dusitany unikátní protikorozní účinky, zejména pokud jde o bleskovou korozi, která nastává na ocelovém podkladu bezprostředně po nanesení nátěru na vodní bázi. Jako jejich náhrada se užívá celá řada organických sloučenin, které tak oslnivých výsledků nedosahují.

Pokud jde o změkčovadla, prostudovali jsme celou řadu materiálů, abychom zjistili, jak přesně vypadá toxikologický profil ftalátů. Ukázalo se, že jejich hlavní nectností je snadná vyluhovatelnost z PVC, ve kterém nejsou nijak chemicky ukotveny. Jde o sloučeniny biologicky velmi dobře odbouratelné, stejně jako všechny estery. Kyselina ftalová, jeden z metabolitů, má pouze dráždivé působení na pokožku a oči. Účinek alkoholu, což je druhý produkt rozpadu ftalátů, může být podle chemické struktury závažnější. Pokud byly při pokusech prokázány nějaké účinky na plodnost, jsou deklarovány jako jev specifický pro hlodavce, který nelze extrapolovat na člověka. Ftaláty jsou dnes nahrazovány speciálními sloučeninami kyseliny fosforečné a dalšími látkami, které mohou být pro organismus ještě nebezpečnější. Boj aktivistů by měl být tedy nasměrován proti užívání polyvinylchloridu jako takového. Změkčování bez chemického ukotvení v polymerní matrici s sebou vždy přináší rizika vyluhování, a proto není měkčené PVC vhodným materiálem pro předměty přicházející do styku se sliznicemi, tělními tekutinami a potravinami.

Aktualizace: Některé ftaláty jsou považovány za tzv. endokrinní disruptory. To znamená, že mohou narušovat normální fungování hormonů v těle. Výzkumy naznačují souvislosti mezi vyšší expozicí některým ftalátům a změnami hladin pohlavních hormonů. Celkově lze říci, že běžná expozice ftalátům u většiny lidí nepůsobí akutní otravy, ale dlouhodobé působení některých ftalátů vyvolává obavy zejména kvůli možným hormonálním a reprodukčním účinkům. Proto se jejich používání v mnoha výrobcích postupně omezuje a nahrazuje alternativami.

Kromě vyjmenovaných prostředků existuje i několik druhů vysloveně speciálních záležitostí (retardéry hoření, aditiva pro zvýšení vodivosti atd.), se kterými přicházejí do styku víceméně pouze odborníci.

Věříme, že náš příspěvek z oblasti toxikologie přiměje čtenáře k odpovědnějšímu přístupu, pokud jde o zacházení s nátěrovými hmotami, které bývají obecně vnímány jako méně problémové, zvlášť v případě vodou ředitelných systémů. Náročný životní styl, který jsme nuceni kvůli technickému pokroku vést, se společně s devastací životního prostředí a bezohledností k vlastnímu zdraví podepisuje na kvalitě života každého z nás. I drobné nežádoucí zásahy do křehké biochemické rovnováhy těla se nám mohou po čase zle vymstít.