UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

3. LÉKAŘSKÁ FAKULTA

Katedra preventivního lékařství

Simona Petříková

Rizikové faktory pracovního prostředí v gumárenském průmyslu v Královéhradeckém kraji

Risk faktors of working enviroment in the rubber industry in the region Hradec Kralove

Bakalářská práce

Praha, 2013

Autor práce: Simona Petříková

Studijní program: Specializace ve zdravotnictví

Bakalářský studijní obor: Veřejné zdravotnictví

Vedoucí práce: **MUDr. Ivan Kučera, Ph.D.**

Pracoviště vedoucího práce:

Krajská hygienická stanice Královéhradeckého kraje, Hradec Králové

Předpokládaný termín obhajoby: 27. 6. 2013

Prohlášení o autorství

Prohlašuji, že jsem předkládanou práci vypracovala samostatně a použila výhradně uvedené citované prameny, literaturu a další odborné zdroje. Současně dávám svolení k využití bakalářské práce ke studijním účelům.

Prohlašuji, že odevzdaná tištěná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do Studijního informačního systému – SIS 3.LF UK jsou totožné.

V Praze dne 4.6. 2013 Simona Petříková

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala MUDr. Ivanu Kučerovi, Ph.D., řediteli Krajské hygienické stanice Královéhradeckého kraje za odborné vedení mé bakalářské práce a jeho rady a připomínky.

Dále bych ráda poděkovala Ing. Ireně Vančákové ze Zdravotního ústavu se sídlem v Ústí nad Labem, pracoviště Náchod za odborné konzultace. Chci také vzpomenout na Ing. Vladimíra Stránského, CSc., který mi i v době své nemoci poskytl cenné rady a konzultace k problematice gumárenství.

OBSAH

ÚVOD 1
CÍL PRÁCE 3
1. TEORETICKÁ ČÁST 4
1.1 Gumárenská technologie 4
1.1.1 Kaučuky 4
1.1.1.1 Přírodní kaučuk 4
1.1.1.2 Syntetické kaučuky pro všeobecné použití 4
1.1.1.3 Speciální syntetické kaučuky 5
1.1.1.4 Směsi kaučuků 5
1.1.2. Přísady 5
1.1.2.1 Vulkanizační činidla 6
1.1.2.2 Aktivátory vulkanizace 6
1.1.2.3 Urychlovače sirné vulkanizace 6
1.1.2.4 Antidegradanty 6
1.1.2.5 Plniva 7
1.1.2.6 Nanoplniva 8
1.1.2.7 Změkčovadla 8
1.1.2.8 Zpracovatelské přísady 9
1.1.2.9 Retardéry hoření 9
1.1.2.10 Adhezivní směsi 9
1.1.2.11 Další přísady 10
1.1.3 Směsi a jejich zpracování 10
1.1.3.1 Složení směsi 10
1.1.3.2 Míchání směsí 10
1.1.3.3 Vytlačování 11
1.1.3.4 Válcování 11
1.1.3.5. Konfekce a vulkanizace 12
1.2 Klasifikace gumárenského průmyslu, rizikové faktory a jejich limity 14
1.2.1 IARC - zařazení gumárenského průmyslu 14
1.2.2 HSE - metoda stanovení vulkanizačních dýmů 15
1.2.3 Vulkanizační dýmy 16
1.2.4 Ostatní chemické látky 16
1.2.4.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky 16
1.2.4.2 Nitrosaminy 18
1.2.4.3 Monomery 19
1.2.4.4 Těkavé organické látky 19

1.2.4.5 Beta-naftylamin 20
1.2.5 Prach 20
1.2.5.1 Saze 20
1.2.5.2 Bílá plniva, talek, amorfní oxid křemičitý 20
1.2.5.3 Navažování maloobjemových chemikálií 21
1.2.5.4 Prach z broušení gumy 22
1.2.6 Ostatní faktory pracovního prostředí 22
2. PRAKTICKÁ ČÁST 23
2.1 Charakteristika gumárenských provozů v kraji 23
2.1.1 Závod 1 23
2.1.2 Závod 2 24
2.1.3 Závod 3 25
2.1.4 Závod 4 25
2.1.5 Závod 5 25
2.1.6 Ostatní závody a menší provozovny 26
2.2 Výsledky měření a biomarkery expozice 26
2.2.1 Měření koncentrace škodlivin v pracovním prostředí 26
2.2.2 Biomarkery expozice 32
2.3 Kategorizace prací a REGEX 34
2.3.1 Kategorizace prací 34
2.3.2 Expozice faktorům pracovního prostředí 36
2.3.3 Registr expozice karcinogenům – REGEX 40
2.4 Státní zdravotní dozor 41
2.4.1 Preventivní hygienický dozor 41
2.4.2 Běžný hygienický dozor 43
2.5 Pracovně lékařské služby 44
2.5.1 Náplň preventivních prohlídek – vulkanizační dýmy 44
2.5.2 Spolupráce s lékaři pracovnělékařské služby 46
2.6 Nemoci z povolání 47
3. ZÁVĚR 48
4. SOUHRN – SUMMARY 49
5. POUŽITÁ LITERATURA A ZDROJE 50
6. ZDROJE POUŽITÝCH OBRÁZKŮ 54

ÚVOD

Prvními „gumárenskými technology“ byli již v době před 2000 lety Aztékové a Mayové, kteří používali přírodní kaučuk k výrobě míčů, podrážek obuvi nebo nepromokavých látek. Zdrojem přírodního kaučuku byl latex kaučukovníku brazilského (*Hevea brazilliensis, Euphorbiaceae*). Do doby objevu vulkanizace však byly výrobky z přírodního kaučuku v chladu velmi tvrdé a nepoddajné a v teple naopak lepivé.

Objevem vulkanizace se vlastnosti kaučuku zásadním způsobem zlepšily. Zvýšila se pevnost v tahu, vratnost deformace, strukturní pevnost a odolnost k oděru. Vynález vulkanizace se připisuje Charlesu Goodyearovi v roce 1839. V druhé polovině 19. století nastal rychlý rozvoj nového odvětví chemického průmyslu a brzy vzrostla poptávka po přírodním kaučuku, která nemohla být uspokojena těžbou z volně rostoucích kaučukovníků v Jižní Americe. Kaučukovník se tedy začal vysazovat na plantážích Dálného východu.

V roce 1906 vyrobil John Dunlop první pneumatiku pro vozidlo. Pro zvýšení odolnosti proti oděru do nich přidával saze, ty se tak staly prvním použitým plnidlem v gumárenské směsi. Období před 2. světovou válkou je dobou vzniku prvních syntetických kaučuků: butadien-styrenového (BUNA-S, GR-S), chloroprenového (Neoprene), nitrilového (BUNA-N) kaučuku. Na začátku druhé poloviny 20. století byl objeven ethylenpropylendienový kaučuk a polyisoprenový kaučuk (syntetický analog přírodního kaučuku). [1]

V dnešní době jsme gumárenskými výrobky obklopeni a často si jejich přítomnost ani neuvědomujeme. Pneumatiky, vepláště, klínové řemeny, dopravní pásy, těsnící profily, hadice, zdravotnický materiál – to je jen malý výčet výrobků gumárenského průmyslu.

Gumárenský průmysl však s sebou přináší různá rizika jak pro pracovní, tak pro životní prostředí. Životní prostředí může být negativně ovlivňováno odpady, emisemi, pachy nebo hlukem. Tato práce je zaměřena pouze na rizika pracovního prostředí. K významným rizikovým faktorům pracovního prostředí gumárenského průmyslu patří prach a chemické látky (např. saze, kaolin, oxid křemičitý, vulkanizační dýmy, polycyklické aromatické uhlovodíky, nitrosaminy, senzibilizující látky apod.), dále

hluk, fyzická zátěž a mikroklimatické podmínky. Rizikovými provozy jsou zejména mísírny (válcovny) směsí a lisovny, kde probíhá proces vulkanizace výrobků lisováním.

V Královéhradeckém kraji je několik významných zpracovatelů gumárenských směsí. Většina závodů vyrábí pryžové výrobky pro automobilový průmysl, z dalších výrobků jsou to veloplášť, veloduše, nádrže, vaky a různá lisovaná technická pryž. Ve dvou provozech kraje jsou mísírny směsí.

CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je definovat rizikové faktory gumárenského průmyslu Královéhradeckého kraje, popsat hlavní součásti gumárenské technologie a shromáždit dostupné informace o kvalitě pracovního prostředí, kategorizaci prací a pracovně-lékařských službách.

Metodou práce je shromáždění dostupných poznatků, využití informačního systému Kategorizace prací a zkušeností z provádění státního zdravotního dozoru v provozovnách gumárenského průmyslu. Za nutnou součást této práce autorka považuje seznámení s gumárenskou technologií. Bez znalosti technologie tj. surovinových vstupů, technologických postupů a zařízení není možno porozumět rizikům, která vyplývají z výroby a opracování gumárenských výrobků.

Bakalářská práce je určena zájemcům o hodnocení zdravotních rizik v gumárenském průmyslu. Mohou to být odborní pracovníci hygienických stanic, pracovníci bezpečnosti a ochrany zdraví při práci nebo lékaři pracovnělékařské péče, kteří provádějí preventivní prohlídky pracovníků v gumárenském průmyslu. Teoretickou část práce lze využít pro hodnocení zdravotních rizik ve všech gumárenských provozech.

1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Gumárenská technologie

Tato část bakalářské práce se zabývá surovinami, chemickými látkami a výrobními zařízeními, která se používají při výrobě gumárenských směsí a jejich následném zpracování.

1.1.1 Kaučuky

Nejdůležitější složkou gumárenských směsí jsou kaučuky. Přírodní kaučuk je získáván z latexu kaučukovníku. Ostatní kaučuky jsou syntetické a dělí se do dvou skupin: syntetické kaučuky pro všeobecné použití a speciální syntetické kaučuky. [2]

1.1.1.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk (NR) se získává čepováním latexu. Čerstvý latex je disperze 1,4 polyisoprenu (2-methylbutadienu). Latex se zpracovává koagulací kyselinami (mravenčí nebo octovou) nebo samovolným bakteriálním rozkladem, kdy dochází k pozvolnému okyselování a následné koagulaci. Latexový koagulát je pak sušen horkým vzduchem. Vulkanizát z NR má vysokou mechanickou pevnost a elasticitu a nízkou odolnost proti oděru. Je málo odolný vůči UV záření, ozonu, vysoké teplotě a polárním rozpouštědlům. Používá se ve směsích se syntetickými kaučuky pro výrobu pneumatik, pneumatických pružin, konstrukčních prvků pro tlumení vibrací apod.

1.1.1.2 Syntetické kaučuky pro všeobecné použití

Butadien-styrenový kaučuk (SBR) – surovinou pro výrobu tohoto kaučuku je ropa, je velmi často používaným kaučukem, tvoří asi ½ spotřeby syntetických kaučuků, používá se zejména při výrobě pneumatik (ve směsích s dalšími kaučuky).

Butadienový kaučuk (BR) – vyrábí se z butadienu, samotný je těžko zpracovatelný, často se používá proto ve směsích se NR nebo SBR, ve směsích zlepšuje odolnost proti oděru a zvyšuje elasticitu, používá se ve směsích s dalšími kaučuky při výrobě pneumatik.

Isoprenový kaučuk (IR) – má podobné vlastnosti jako NR, používá se pro zdravotnické prostředky a běhouny pneumatik.

1.1.1.3 Speciální syntetické kaučuky

Ethylen-propylenové kaučuky (EPM a EPDM) – EPM je kopolymer ethylenu a propylenu, v EPDM je přítomen dienový uhlovodík jako třetí monomer, zvulkanizovaný EPDM má velmi dobrou odolnost proti ozonu, vodě a povětrnostním vlivům, tyto kaučuky se používají k výrobě těsnění, střešních folií, bočnic pneumatik.

Butylkaučuky (IIR) – jsou kopolymery isobutylenu s isoprenem, mají dobrou odolnost proti ozonu, povětrnosti, vysokým teplotám, polárním rozpouštědlům, používají se pro výrobu střešních folií, izolace proti vodě, konstrukčních prvků pro tlumení vibrací.

Silikonové kaučuky (Q) – používají tam, kde se vyžaduje odolnost na vysoké teploty nebo vysoká elasticita při nízkých teplotách, oblast použití je zejména v letectví, zdravotnictví, potravinářství a automobilovém průmyslu.

Polyuretanové kaučuky – vznikají reakcí polyolu s izokyanáty, používají se např. v polygrafickém nebo automobilovém průmyslu.

Dalšími druhy speciálních kaučuků jsou například chloroprenový kaučuk, butadien-akrylonitrilový kaučuk, akrylátové kaučuky, ethylen-akrylátové, epichlorhydrinové, polyborne a fluorokaučuk.

1.1.1.4 Směsi kaučuků

Kaučuky se používají ve směsích z důvodu splnění různorodých požadavků na vlastnosti finálních výrobků. Kaučuky použité v jedné gumárenské směsi musí být vzájemně mísitelné. Dobře navzájem mísitelnými kaučuky jsou NR, IR, BR a SBR (výroba pneumatik). Pro nemísitelné kaučuky se používají dispergační přísady, které smísení kaučuků umožní. [2]

1.1.2 Přísady

Přísady a chemikálie gumárenských směsí mají vliv na získání požadovaných vlastností a chování vulkanizátů. Jedná se o vulkanizační činidla, aktivátory, urychlovače, antiozonanty, plniva a další látky. [3]

1.1.2.1 Vulkanizační činidla

Vulkanizační činidla jsou látky zajišťující spojení (zesíťování) kaučukových molekul pomocí chemických vazeb. Viskózní kaučuková směs se vulkanizací změní v elastický vulkanizát (elastomer). Jako vulkanizační činidlo se používá elementární síra, organické peroxidy, oxidy kovů nebo pryskyřice. Nejčastěji používaným vulkanizačním činidlem je síra, která chemicky reaguje s postranními řetězci nenasycených kaučuků (obsahují dvojné vazby – např. NR, SBR, NBR) a vytváří mezi nimi tzv. sirné můstky. Nasycené kaučuky (např. EPM, silikony) nelze vulkanizovat sírou, k vulkanizaci se proto používají peroxidy. Nevýhodou peroxidické vulkanizace je nepříjemný a dráždivý zápach. Chloroprenový kaučuk se vulkanizuje pomocí oxidů kovů – MgO, ZnO, PbO, PbO_2, Pb_2O_3. Jako vulkanizační činidlo pro butylkaučuk se používají reaktivní pryskyřice – fenolformaldehydová, bromfenolová nebo epoxidová. Pro polyuretany jsou vulkanizačním činidlem diizokyanáty.

1.1.2.2 Aktivátory vulkanizace

Aktivátory vulkanizace zvyšují účinnost a obvykle i rychlost síťování, používají se oxidy kovů (nejčastěji oxid zinečnatý - ZnO). Do sirných vulkanizačních systémů se jako aktivátor používá směs ZnO a stearinu (směs kyseliny stearové a palmitové).

1.1.2.3 Urychlovače sirné vulkanizace

Vulkanizace samotnou sírou je pomalá a vlastnosti takového vulkanizátu mají nízkou odolnost proti stárnutí. *Urychlovače* zvyšují rychlost a účinnost síťování, umožňují snížení vulkanizační teploty a zlepšují vlastnosti vulkanizátů. Jako urychlovače se používají merkaptidy, sulfonamidy, sulfenimidy, thiuramy, dithiokarbamáty, aminy, thiomočoviny, dithiofosfáty a další látky. Urychlovače na bázi sekundárních aminů (thiuramy, dithiokarbamáty) mohou při vulkanizaci uvolňovat nitrosaminy. Rychlost vulkanizace je třeba nastavit tak, aby byla zajištěna zpracovatelská bezpečnost (nesmí docházet k navulkanizaci během míchání směsi).

1.1.2.4 Antidegradanty

Stárnutím mění vulkanizáty své vlastnosti. Odolnost proti stárnutí je daná použitým kaučukem. Průběh stárnutí lze zpomalit použitím *antidegradantů*

(antiozonantů, antioxidantů) jako jsou fenylendiaminy, fenoly, difenylaminy, dihydrochinoliny, benzimidazoly. Určitou nevýhodou některých antidegradantů je silné zbarvování směsí. Často používané antidegradanty patřící do skupiny difenylenaminů mají senzibilizující účinky a jsou podezřelé karcinogeny.

1.1.2.5 Plniva

Podstatnou část gumárenských směsí tvoří *plniva.* Ovlivňují vlastnosti, zpracovatelnost i cenu. Snižují elasticitu výrobků, ovlivňují fyzikální vlastnosti jako tvrdost, pevnost, oděruvzdornost, odolnost pro stárnutí, barvu, přilnavost, propustnost a tlumení vibrací.

Podle ztužujícího účinku se plniva dělí na:

- *ztužující* (zvyšují strukturní pevnost, pevnost v tahu a oděruvzdornost) – jemné saze, srážený oxid křemičitý (silika)
- *poloztužující* (zvyšují strukturní pevnost) – hrubé saze, tvrdý kaolin, srážený uhličitan vápenatý
- *neztužující* (nezvyšují pevnost) – měkký kaolin, uhličitan vápenatý, mastek.

Saze jsou nejdůležitějším plnivem. Jejich přídavek dává gumárenským výrobkům černou barvu. Černá barva pohlcuje světelné záření, saze tak zároveň působí jako UV absorber a antidegradant. Saze se skládají z amorfního a krystalického uhlíku s malou příměsí těkavého organického podílu a síry. Vyrábějí se částečným spalováním organických látek. Nejčastěji se používají retortové saze vyráběné ze směsi zemního plynu, odpadních olejů a dehtu. Tepelným rozkladem vznikají nejdříve kulové primární částice, které se navzájem spékají v agregáty. Ze sazových agregátů vnikají následně tlakem aglomeráty.

Minerální plniva (někdy také nazývaná bílá plniva) jsou převážně přírodní materiály, které mají různý ztužující účinek. Jeho velikost je daná zejména tvarem částic a chemickým složením plniva. Mezi minerální plniva patří srážený oxid křemičitý (silika), pyrogenní oxid křemičitý, mletý krystalický oxid křemičitý (krystalická silika), kaolin, uhličitan vápenatý (nebo křída), mastek (syn. klouzek, talek) a aluminium trihydrát (hydroxid vápenatý).

Silika (srážený oxid křemičitý) se používá do různých gumárenských směsí pro zvýšení strukturní pevnosti, odolnosti proti vzniku trhlin a odolnosti proti tepelnému

stárnutí řady výrobků. Časté je použití v běhounech pneumatik. Velikost primárních částic je v rozmezí 5 – 50 nm, agregáty mají velikost až 500 nm.

Pyrogenní oxid křemičitý je dražším plnivem, používá se do silikonových kaučuků.

Krystalická silika (mletý krystalický SiO_2) se používá do levných gumárenských výrobků.

Kaolin je v současné době nejdůležitějším minerálním plnivem gumárenských směsí. Obsahuje převážně minerál kaolinit (Al_2O_3 . $2SiO_2$. $2H_2O$). Pro použití v gumárenských směsích se kaolin dělí na tvrdý kaolin s průměrnou velikostí částic 0,25 – 0,5 μm a měkký kaolin s průměrnou velikostí částic 1 – 2 μm. Tvrdý kaolin má výrazně ztužující účinek.

Uhličitan vápenatý je neaktivní plnivo, které se používá ke zlevnění směsi a zvýšení tvrdosti výrobků.

Mastek je hydratovaný křemičitan hořečnatý, ve směsích se používá tam, kde je rozhodující vzhled povrchu výrobku.

1.1.2.6 Nanoplniva

K přípravě nanočástic se používají speciální postupy – např. příprava nanočástic z plynné fáze nebo tzv. sol-gel proces. Z *nanoplniv* se můžeme v gumárenském průmyslu setkat s nanosazemi nebo nanooxidem křemičitým. Při míchání se nanoplnivo v kaučukové směsi může rozpadnout až na jednotlivé vrstvy (exfoliace). Použití takových plniv má opodstatnění při přípravě směsí pro speciální účely.

1.1.2.7 Změkčovadla

Ke snížení mezimolekulárních sil v kaučuku a zvýšení plasticity se používají *změkčovadla*. Pro nepolární kaučuky jsou účinnými změkčovadly minerální oleje. Do polárních kaučuků se používají syntetická změkčovadla.

Minerální oleje se dělí na aromatické, naftenické a parafinické. Některé kaučuky jsou nastaveny minerálním olejem již od výrobce.

Syntetická změkčovadla jsou dražší, ale jejich spotřeba je nižší. Používají se pro polární kaučuky, které jsou špatně mísitelné s minerálními oleji. Jsou to esterová

změkčovadla, etherová změkčovadla, chlorované uhlovodíky, chlorované parafíny a polymerní změkčovadla.

1.1.2.8 Zpracovatelské přísady

Zpracovatelské přísady se používají k ovlivnění míchacího procesu nebo ovlivnění chování hotové směsi při jejím dalším zpracování. Je to skupina různorodých chemických látek – mastné kyseliny (stearová, palmitová), kovová mýdla (zinečnatá, vápenatá), zvířecí a rostlinné tuky a oleje (lanolin – tuk z ovčí vlny, palmový, sojový olej). Ke zvýšení konfekční lepivosti, snížení viskozity a zlepšení zpracovatelnosti směsí se používají fenol-formaldehydové pryskyřice, xylen–formaldehydové pryskyřice, kalafuna a další látky. Do gumárenských směsí se pro ovlivnění některých vlastností přidávají sirné, kyslíkaté nebo izokyanátové faktisy. Faktisy vznikají reakcemi rostlinných olejů s obsahem nenasycených mastných kyselin se síťovacími činidly (síra, peroxidy, diisokyanáty).

1.1.2.9 Retardéry hoření

U některých gumárenských směsí je vhodné zvýšit odolnost proti hoření. Jako *retardéry (zpomalovače) hoření* se používají látky s obsahem halogenů. Nejdostupnější jsou chlorované parafiny s obsahem chloru 40 – 70 %. Dále se používají bromované sloučeniny např. dekabromodifenyloxid (DBDPO). Z důvodu vysoké toxicity je DBDPO postupně nahrazován dekabromdifenyletherem. (DBDFE). Jako synergická přísada k retardérům hoření se přidává oxid antimonitý, případně borát zinečnatý nebo estery organofosfátů. Hořlavost snižují i některá plniva - hydroxid hlinitý (aluminium trihydrát), hydroxid hořečnatý, uhličitan vápenatý. Slabý retardační účinek má i kaolin, mastek a oxid křemičitý.

1.1.2.10 Adhezivní směsi

Pro *zvýšení přilnavosti* gumárenské směsi ke kovu nebo textilu se používají organické sloučeniny kobaltu (kobalt-naftenát, kobalt-stearát) nebo resorcinové a melaminové pryskyřice.

1.1.2.11 Další přísady

Do gumárenských směsí se mohou přidávat další látky jako anorganické nebo organické pigmenty, nadouvadla pro výrobu mechové nebo mikroporézní pryže (při vulkanizaci se nadouvadla rozkládají za vzniku dusíku nebo oxidu uhličitého), antistatické přísady ke snížení elektrického odporu, grafit, sulfid molybdenatý, karborundum apod. [3]

1.1.3 Směsi a jejich zpracování

1.1.3.1 Složení směsí

Koncentrace jednotlivých přísad se v gumárenských směsích označuje *dsk* (díly na sto dílů kaučuku) nebo anglickým výrazem *phr* (parts per hundred rubber). *Příklad složení gumárenské směsi* - na 100 dílů kaučuku směs obsahuje: 0 – 4 díly síry, 5 dílů oxidu zinečnatého, 2 díly stearinu, 0,5 – 3 díly urychlovačů, 1 – 3 díly antioxidantů, 0 - 150 dílů plniv, 0 – 150 dílů změkčovadel. [4]

1.1.3.2 Míchání směsí

Míchání směsí je jedním z nejdůležitějších kroků gumárenské technologie. Na kvalitě směsi závisí následné zpracování směsí i vlastnosti vyrobených vulkanizátů.

Míchání gumárenských směsí probíhá *ve 4 fázích*:

1. ohřev a rozpracování kaučuku
2. míchání plniv a změkčovadel do připraveného kaučuku
3. dispergace – rozrušení aglomerátů plniv
4. distribuce – rozmíchání a homogenizace směsi

Míchání směsí se provádí na *dvouválcích nebo v hnětičích*. Nejstarším způsobem je míchání na dvouválci. *Dvouválec* se skládá ze dvou horizontálních navzájem rovnoběžných kovových válců, které se otáčejí proti sobě. V dnešní době se dvouválce používají k plastikaci (lámání) kaučuků, míchání směsí, chlazení směsí nebo předehřevu směsí. Nejčastěji se dvouválce používají k rychlému chlazení směsí po míchání ve hnětiči nebo k domíchávání některých chemikálií při nižší teplotě. Častým použitím je také míchání malých objemů v laboratořích při vývoji nových směsí.

Pro míchání velkých objemů směsí se používají tzv. *vnitřní hnětiče*, které se skládají z přítlačného klátu, násypky, 2 rotorů (válců) a výpusti. Hnětiče mohou mít

různou velikost, největší z nich mohou najednou pojmout 500 i více kilogramů směsi. Doba míchání je poměrně krátká (2 – 10 min). Při míchání postupně narůstá teplota až na hodnoty kolem 150 ^{o}C. Vzrůst teploty je způsoben vnitřním třením míchaného materiálu. K chlazení částí hnětiče se používá voda, protože navulkanizace směsi je nežádoucí.

U směsí s nenasycenými kaučuky je *míchací postup* obvykle tento: do hnětiče se dávkuje kaučuk, po jeho rozpracování se přidá oxid zinečnatý a stearin, dále se dávkují plniva a změkčovadla, nakonec, před vypuštěním směsi z hnětiče, je přidáván vulkanizační systém (síťovadlo a urychlovač).

Ethylenpropylendienové kaučuky (EPDM) teplem velmi rychle měknou. Aby došlo k důkladné dispergaci plniv, používá se *obrácený postup*: nejprve se dávkují plniva, přísady a změkčovadla a nakonec kaučuk. Při tomto postupu však může dojít k výraznější prašnosti v pracovním ovzduší.

V praxi se používá *jednostupňové nebo dvou i třístupňové míchání*. Při jednostupňovém míchání je směs ve vnitřním hnětiči zpracována najednou. Při dvoustupňovém je míchána v hnětiči nejdříve tzv. předsměs, která je vypuštěna na dvouválec, kde se zchladí. Poté se směs znovu vrací do hnětiče, kde se přimíchá vulkanizační systém. Finální směs se nakonec znovu vypustí na dvouválec. Třístupňové míchání se používá tam, kde není možno připravit kvalitní předsměs už v prvním kroku.

Po zamíchání se *finální směs* vypustí na první dvouválec (obrázek č. 1), kde se provádí její další homogenizace a dochází k chladnutí. Na druhém dvouválci se dále zchlazuje a po zchlazení v chladičce se ukládá před dalším zpracováním.

Obrázek č. 1: Válcování pryže na dvouválci {1}

1.1.3.3 Vytlačování

Dalším zpracovatelským procesem je *vytlačování*. Vyrobená kaučuková směs se vytlačuje do požadovaného tvaru na zařízení, které se nazývá extruder. Vytlačování slouží k výrobě hadic, profilů, běhounů apod. Vytlačovací stroje (extrudery) se dělí na šnekové a pístové. Směs je nutno vytlačovat při nižších teplotách, aby nedocházelo k nežádoucí navulkanizaci.

1.1.3.4 Válcování

Válcování na dvouválcových, tříválcových nebo čtyřválcových kalandrech se používá pro přípravu plošných tvarů výrobků nebo k přípravě technického pogumovaného textilu.

1.1.3.5 Konfekce a vulkanizace

Vytlačené kaučukové směsi se vulkanizují na hotové výrobky nebo se nejprve používají jako polotovary pro konfekci při výrobě složitějších výrobků (výroba pneumatik, veloplášťů apod.). Při vulkanizaci dochází ke vzniku příčných vazeb mezi řetězci kaučukových molekul. Z částečně plastické kaučukové směsi se vulkanizací stane rozměrově stálý elastický výrobek (vulkanizát, elastomer).

Konfekce je upravování polotovarů z kaučukových směsí na složitější tvary. Pro konfekční postupy musí být zajištěn určitý stupeň konfekční lepivosti směsi, tak aby byly spoje v polotovaru pevné. Lepivost se zvýší přidáním pryskyřice, oleje nebo se používá k lepení gumárenský roztok (gumárenská směs naředěná benzínem). Na konfekčních strojích se vyrábějí složité výrobky – pláště, pneumatiky apod. Do polotovarů se vkládají textilní kordy, ocelové kordy nebo dráty.

Vulkanizace je proces závislý na teplotě, s rostoucí teplotou se její rychlost zvyšuje. Platí, že navýšením teploty o 10 ^{o}C se vulkanizační doba zkracuje přibližně na polovinu. Vulkanizační teplota se pohybuje od 110 do 300 ^{o}C. K vulkanizaci se používají různé technologické postupy, z nichž nejdůležitější jsou:

- kontinuální vulkanizace
- vulkanizace v lise (lisování)
- volná vulkanizace (v tlakových kotlích)

Kontinuální vulkanizace: Těsnící profily, hadice a podobné výrobky se vulkanizují kontinuálně (obrázek č. 2). Extrudát (vytlačený výrobek) je třeba nejprve ohřát na vulkanizační teplotu (180 ^{o}C, případně i vyšší). Vulkanizační dráha (tunel) je dlouhá až 40 m, materiál musí být na vulkanizační teplotě udržován po celou dobu vulkanizace. Dráha je zakrytovaná a odsávaná. K ohřevu se používá solná lázeň (luquid cudiny medium - směs dusičnanu draselného, dusitanu sodného a dusičnanu sodného) nebo mikrovlnné záření (UHF), ionizační záření případně horký vzduch.

Obrázek č. 2: Kontinuální vulkanizace – vstup do vulkanizačního tunelu (zdroj vlastní)

Vulkanizace v lise (lisování): Pro tuto metodu se používají vyhřívané lisy (obrázek č. 3). Do předehřáté kovové formy se přivede potřebné množství směsi a provede se její stlačení. Teplem směs změkne a tlakem vyplní dutinu formy. Po několik minut probíhá vulkanizace, výrobek se stává tvarově stabilním a v horkém stavu se vyjímá z formy. Tento typ vulkanizace se dále dělí na lisování tlakové (compression moulding – CM), transferové (transfer moulding -TM) a lisování vstřikováním (injection moulding – IM). Typickým výrobkem jsou pneumatiky, veloplášť, autokoberce nebo technická lisovaná pryž. [5]

Volná vulkanizace se provádí v tlakových kotlích. Používá se pro vulkanizaci menších výrobků, výrobků se slabší stěnou (např. veloduše) nebo naopak pro vulkanizaci velkých výrobků (vaky, nádrže, gumové povlaky kol, válců). Vulkanizace probíhá za tlaku 0,5 - 0,6 MPa (přetlak vodní párou nebo stlačený vzduch) a teploty 130 – 160 ºC. Vulkanizace v tlakovém kotli probíhá mnohem déle než v lisu, celý proces trvá několik hodin. Z hlediska pracovního prostředí se jedná o technologii, která méně zatěžuje pracovníka. Látky uvolněné při vulkanizaci se před otevřením kotle odvádějí mimo pracovní ovzduší.

Obrázek č. 3: Hydraulický vulkanizační lis {2}

1.2 Klasifikace gumárenského průmyslu, rizikové faktory a jejich limity

1.2.1 IARC - zařazení gumárenského průmyslu

Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC - International Agency for Research on Cancer) sídlí ve francouzském Lyonu a je součástí Světové zdravotnické organizace (WHO). IARC vede databázi karcinogenů a vydává k jednotlivým látkám nebo procesům monografie.

Gumárenský průmysl (rubber industry) zařazuje IARC do skupiny 1- *prokazatelně karcinogenní pro člověka*. Epidemiologické studie prokazující karcinogenitu byly provedeny u pracovníků v gumárenském průmyslu v Kanadě, Číně, Finsku, Norsku, Švédsku, Švýcarsku, Velké Británii a USA. Problémem pro hodnocení je skutečnost, že pracovníci gumárenského průmyslu jsou exponováni směsím mnoha různých chemických látek a určení expozice a příčinné souvislosti se vznikem rakoviny je velmi nesnadné. Vysoké riziko karcinomu močového měchýře mají zejména pracovníci zaměstnaní v gumárenském průmyslu před rokem 1950. Tato skutečnost je

spojena s expozicí aromatickým aminům (2-naftylamin) a je dostatečně prokázána. Riziko výskytu leukémie je spojeno s expozicí rozpouštědlům, zejména benzenu, který se dříve používal v gumárenském průmyslu jako rozpouštědlo. U pracovníků, kteří jsou exponováni chemickým látkám při přípravě gumárenských směsí a jejich zpracování (míchání, vytlačování, vulkanizace) je potvrzen vyšší výskyt karcinomů plic a žaludku. Rakovina kůže (např. spinocelulární karcinom) může souviset s expozicí minerálním olejům a sazím, příčinná souvislost však zatím nebyla zcela prokázána.

V monografii ke gumárenskému průmyslu IARC uvádí, že mnohé chemické látky, které se vyskytují v gumárenském průmyslu, patří mezi *mutageny* nebo *karcinogeny*. Jde o minerální oleje, saze, vulkanizační dýmy, některé monomery, rozpouštědla, nitrososloučeniny, aromatické aminy, thiuramy, dithiokarbamáty, ethylenethioureu, di(2-ethylhexyl)ftalát, di(2-ethylhexyl)adipát apod.

U pracovníků gumárenského průmyslu byly také zkoumány *chromozomální aberace* (cytogenetická analýza periferních lymfocytů) a prováděny testy na mutagenitu moči. Výsledky svědčí pro expozici mutagenům a karcinogenům. [6]

1.2.2 HSE – metoda stanovení vulkanizačních dýmů

Hodnocením rizik a měřením škodlivin v gumárenském průmyslu se zabývají ve světě různé organizace a úřady dozorující bezpečnost a ochranu zdraví při práci. Významnou organizací je také britský úřad *Health and Safety Executive* (HSE).

V roce 1985 uveřejnil HSE poprvé metodu *stanovení frakce vulkanizačních dýmů rozpustnou v cyklohexanu*. Odběr vzorků a jejich následné zpracování se od roku 1999 provádí podle metody (Metods for the Determination of Hazardous Substance /MDHS/ – Determination of rubber process dust a rubber fume /measured as cyclohexane-soluble materiál/ in air, 47/2) vypracované British Rubber Manufactures Association.

Tato metoda je založena na jednostupňových odběrech vzorků celkového aerosolu na filtry ze skleněných vláken pomocí čerpadel. Hlavice čerpadel jsou umístěny v dýchací zóně pracovníka. Odebrané vzorky celkového aerosolu resp. filtry jsou v laboratoři zváženy na analytických vahách a následně po dobu minimálně 16 hodin extrahovány cyklohexanem v Soxhletově přístroji podle výše uvedené metodiky MDHS 47/2. Frakce vulkanizačních dýmů extrahovatelná cyklohexanem je

stanovena vážkově na základě rozdílu vah odebraného vzorku před extrakcí a po extrakci cyklohexanem na analytických vahách. [7]

Pro frakci vulkanizačních dýmů extrahovanou cyklohexanem stanovil britský úřad HSE expoziční limit pro pracovní prostředí WEL (Workplace Exposure Limit) 0,6 mg/m^3 pro osmihodinovou pracovní dobu. [8]

Metodu stanovení frakce vulkanizačních dýmů extrahovanou cyklohexanem převzal Státní zdravotní ústav (SZÚ) a na základě žádostí hygienických stanic doporučuje Komise pro expoziční limity a kategorizaci při SZÚ od roku 2003 pro konkrétní gumárenské provozy přípustný expoziční limit (PEL) 0,6 mg/m^3.

1.2.3 Vulkanizační dýmy

Vulkanizační dýmy (rubber fume) jsou složitou směsí různých chemických sloučenin, které s vysokou pravděpodobností obsahují karcinogenní látky jako polycyklické aromatické uhlovodíky nebo nitrosaminy. Samotný termín „vulkanizační dýmy“ není v literatuře jednoznačně definován. Za vulkanizační dýmy se považují dýmy vznikající při tepelném zpracování kaučuku (resp. gumárenských směsí). Dýmy se uvolňují při míchání, mletí a homogenizování gumárenských směsí (míchárny nebo válcovny směsí) a při vulkanizaci gumárenských výrobků (zejména v lisovnách). Chemické složení dýmů nelze přesně stanovit, neboť závisí na složení gumárenské směsi (velké gumárenské závody používají při výrobě desítky nebo i stovky různých směsí), na podmínkách homogenizace a vulkanizace směsí (teplota a doba vulkanizace).

Přípustný expoziční limit vulkanizačních dýmů (resp. frakce vulkanizačních dýmů rozpustných v cyklohexanu) je stanoven doporučením Státního zdravotního ústavu na 0,6 mg/m^3. Měření koncentrace frakce vulkanizačních dýmů se provádí v Královéhradeckém kraji již rutinně vždy ke kategorizaci prací, při změnách technologie výroby, vzduchotechniky nebo dalších změnách podmínek výkonu prací v gumárenském průmyslu.

1.2.4 Ostatní chemické látky

1.2.4.1 Polycyklické aromatické uhlovodíky

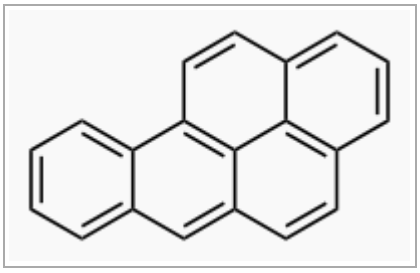
Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou aromatické uhlovodíky s nejméně

dvěma benzenovými jádry. Vznikají při nedokonalém spalování. V gumárenském průmyslu se nacházejí v pracovním ovzduší provozů, kde se vulkanizují gumárenské výrobky (lisovny – vulkanizace v lise, kontinuální vulkanizace, volná vulkanizace). Mohou však vznikat i při míchání a homogenizaci směsí.

IARC zařazuje do skupiny 1 Carcinogenic to humans (karcinogenní pro člověka) benzo(a)pyren, do skupiny 2A Probably carcinogenic to humans (pravděpodobně karcinogenní pro člověka) benzo(a)antracen. Do skupiny 2B Possibly carcinogenic do humans (možné karcinogeny pro člověka) zařazuje IARC např. tyto PAU: benzo(b)fluoranthen, benzo(j)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, dibenzo(a,e)pyren, dibenzo(a,h)pyren, dibenzo(a,i)pyren, dibenzo(a,l)pyren. [9]

V pracovním ovzduší gumárenských podniků mohou být detekovány i další PAU jako: pyren, fenanthren, benzo(g,h,i)perylen, ideno(1,2,3-cd)pyren.

Limit je stanoven v České republice pouze pro *benzo(a)pyren* (obrázek č. 4). Dle nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, ve znění pozdějších předpisů, činí přípustný expoziční limit (PEL) 0,005 mg/m^3 a nejvyšší přípustná koncentrace v pracovním ovzduší (NPK-P) 0,025 mg/m^3. [10] Pro ostatní PAU doporučuje SZÚ používat limity OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA), které jsou 0,005 mg/m^3 pro benzo(a)antracen a dibenz(ah)anthracen, 0,04 mg/m^3 pro benzo(b)fluoranthen, benzo(k)fluoranthen, ideno(1,2,3-cd)pyren a 0,2 mg/m^3 pro fenanthren, pyren, fluoranthen, benzo(g,h,i)pyren a další PAU [11]. Měření koncentrace PAU a nitrosaminů by se měla dle doporučení SZÚ provádět při kategorizaci prací v gumárenských provozech a při změnách technologií v gumárenském průmyslu. [12]



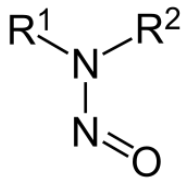
Obrázek č. 4: Benzo(a)pyren – strukturní vzorec {3}

1.2.4.2 Nitrosaminy

Nitrosaminy jsou ve většině případů karcinogenní sloučeniny, které v gumárenském průmyslu vznikají reakcí oxidů dusíku s dusíkatými sloučeninami (sekundárními aminy), které se používají jako suroviny pro výrobu směsí. Hlavním zdrojem nitrosaminů jsou urychlovače sirné vulkanizace – thiuramy (např. tetramethylthiurammonosulfid, tetramethylthiuramdisulfid) a dithiokarbamáty (např. Zn-dimethyldithiokarbamát, Zn-diethyldithiokarbamát).

V pracovním ovzduší gumárenského průmyslu mohou být detekovány: N-nitrosodimethylamin, N-nitrosodiethylamin (klasifikace IARC – skupina 2A), N-nitrosomorfolin, N-nitrosopiperidin, N-nitrosodi-n-propylamin (klasifikace IARC – skupina 2B) a další nitrosaminy. [13]

Limit pro nitrosaminy není v ČR a ani jinde ve světě závazně stanoven. PEL pro sumu nitrosaminů 0,15 $\mu g/m^3$ je pouze doporučen Státním zdravotním ústavem. [12] Měření koncentrace nitrosaminů by se měla provádět opět při kategorizaci prací v gumárenských provozech a při změnách technologií v gumárenském průmyslu. Problémem je nedostatek laboratoří, které jsou schopné nitrosaminy analyzovat. Odběr vzorků musí být dlouhodobý a provádí se na speciální sorbent. Vlastní stanovení nitrosaminů se provádí plynovou chromatografií s chemiluminiscenčním detektorem TEA. V České republice stanovení prováděl Výzkumný ústav organických syntéz v Rybitví na Pardubicku. Obecná struktura nitrosaminů je uvedena na obrázku č. 5.



Obrázek č. 5: Obecná struktura nitrosaminů {4}

Chemická struktura některých nitrosaminů:

N-nitrosodimethylamin	$(CH_3)_2$-N-N=O
N-nitrosodiethylamin	$(CH_3$-$CH_2)_2$-N-N=O
N-nitrosomorpholin	O-$(CH_2$-$CH_2)(CH_2$-$CH_2)$-N-N=O

1.2.4.3 Monomery

Syntetické kaučuky mohou být při míchání, válcování nebo vulkanizaci směsí *zdrojem monomerů*.

Butadien-styrenový kaučuk (SBR) může uvolňovat malá množství *1,3 butadienu*, který je dle IARC zařazen do skupiny 1 (Carcinogenic to human – karcinogenní pro člověka). 1,3 butadien může způsobovat rakovinu lymfohematopoetického systému. V organismu se 1,3 butadien metabolizuje na tři různé epoxidy, které mají mutagenní potenciál. V organismu vytvářejí adukty s hemoglobinem a výzkumně se používají jako biomarker expozice.

Dalšími monomery, které se mohou uvolňovat do pracovního ovzduší, jsou ethylen nebo styren. [14]

1.2.4.4 Těkavé organické látky

Těkavé organické látky (dále TOL) se používají v gumárenském průmyslu jako rozpouštědla. Mohou se v malém množství přidávat do gumárenských směsí (např. toluen, xylen). Roztok surové gumárenské směsi, benzínu nebo toluenu, a malého množství kalafuny se nazývá gumárenský roztok a používá se ke slepování částí gumárenských výrobků. Při výrobě pryžokovových výrobků se provádí ruční nebo strojní nanášení speciálních přípravků s obsahem toluenu nebo pryskyřic na kovové části. Nanesení přípravku zajistí kvalitní spojení kovu s pryží. Některé gumárenské výrobky se lakují, používané laky obsahují TOL v poměrně nízkých koncentracích (např. butylacetát).

Limity pro TOL jsou uvedeny v Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., ve znění pozdějších předpisů:

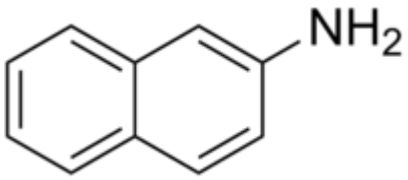
toluen – přípustný expoziční limit (PEL) 200 mg/m^3, nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-P) 500 mg/m^3,

benzíny - přípustný expoziční limit (PEL) 400 mg/m^3, nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-P) 1 000 mg/m^3,

butylacetát - přípustný expoziční limit (PEL) 950 mg/m^3, nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-P) 1 200 mg/m^3. [10]

1.2.4.5 Beta-naftylamin

Beta-naftylamin (obrázek č. 6) se používal jako antioxidant v gumárenském průmyslu asi do roku 1950. Jedná se o prokázaný karcinogen (IARC – skupina 1). Expozice beta-naftylaminu může způsobit karcinom močových cest – zejména močového měchýře. [9]



Obrázek č. 6: ß-naftylamin - strukturní vzorec {5}

1.2.5 Prach

1.2.5.1 Saze

Saze jsou důležitým plnivem gumárenských směsí. Chemicky se jedná o téměř čistý uhlík s malou příměsí těkavých organických látek (1-5 %). Saze jsou považovány za kožní škodlivinu, expozice může způsobovat spinocelulární karcinom kůže. [15] Podle IARC jsou zařazeny ve skupině 1 – prokazatelně karcinogenní pro člověka (karcinomy kůže, scrota, plic).[16] Expozice sazím v gumárenském průmyslu je v mísírnách směsí při přípravě surovin. V nových mísírnách se saze dávkují kontinuálně, ve starších mísírnách dochází k vyšší expozici pracovníků při manipulaci s big bagy, v kterých se saze dodávají. Důležitá je ochrana dýchacích cest a pokožky (používání respirátoru, používání pracovního oděvu a rukavic, mytí pokožky, časté praní pracovního oděvu). Při překročení limitů pro koncentraci sazí v pracovním prostředí je práce zařazena jako riziková.

Limit pro prach s nespecifickým účinkem - saze je uveden v Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., ve znění pozdějších předpisů:
Saze – přípustný expoziční limit – celková koncentrace (PEL_c) 2 mg/m^3. [10]

1.2.5.2 Bílá plniva, talek, amorfní oxid křemičitý

Nejčastěji používaným bílým plnivem pro přípravu gumárenských směsí je kaolin (kaolinit - chemicky oxid hlinitý, oxid křemičitý /SiO_2/, voda), vápenec

(chemicky uhličitan vápenatý), křída (tj. porovitý čistý vápenec). Tímto prachem jsou exponováni pracovníci v mísírnách směsí při přípravě surovin. Kaolin je hodnocen jako prach s převážně fibrogenním účinkem (ostatní křemičitany), koncentrace prachu se měří dvoustupňově, stanovuje se respirabilní frakce a obsah volného SiO_2 (podle něho se pak určuje přípustný expoziční limit).

Talek (syn. klouzek, mastek) nebo kabosil (amorfní SiO_2) jsou prostředky, které se v gumárenství používají k separaci surových výrobků např. veloduší nebo vytlačených profilů.

Limity pro prach s fibrogenním účinkem, možným fibrogenním účinkem a prach s nespecifickým účinkem jsou uvedeny v Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., ve znění pozdějších předpisů:

vápenec - přípustný expoziční limit – celková koncentrace (PEL_c) 10 mg/m^3,

amorfní SiO_2 – přípustný expoziční limit – celková koncentrace (PEL_c) 4 mg/m^3,

talek, ostatní křemičitany (s výjimkou azbestu) - přípustný expoziční limit – celková koncentrace (PEL_c) 10 mg/m^3, respirabilní frakce (PEL_r) pro obsah fibrogenní složky $\leq$ 5% 2 mg/m^3, pro obsah fibrogenní složky $\geq$ 5 % 10 : F_r (tj. 10 děleno respirabilní frakcí – F_r). [10]

1.2.5.3 Navažování maloobjemových chemikálií

Jedná se o pracoviště přípravy surovin v mísírnách gumárenských směsí, kde se navažují a chystají chemikálie používané jako vulkanizační činidla, urychlovače vulkanizace, zpracovatelské prostředky, nadouvadla, antidegradanty, antiozonanty a další látky. Jedná se o látky nebo směsi s účinky dráždivými, senzibilizujícími, žíravými, mohou se vyskytovat i látky nebo směsi s účinky mutagenními nebo karcinogenními.

Limity nejsou stanoveny. U sypkých látek lze měřit celkovou koncentraci prachu, u roztoků event. obsah těkavých látek. Tato pracoviště patří podle epidemiologických studií mezi riziková právě pro výskyt karcinogenních nebo mutagenních látek. Problémem je tyto látky definovat a určit faktor, pro který by mohla být práce zařazena do rizikové kategorie. Pracovníky je nutno chránit instalací místního odsávání, zajistit důsledné používání osobních ochranných pracovních prostředků a dodržování osobní hygieny.

1.2.5.4 Prach z broušení gumy

Prach z broušení gumy (pneumatik) se vyskytuje na pracovištích, kde probíhá opracování již zvulkanizované pryže.

Limity pro prach s dráždivým účinkem jsou uvedeny v Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., ve znění pozdějších předpisů:

prach z broušení pneumatik - přípustný expoziční limit – celková koncentrace (PEL_c) 3,0 mg/m^3. [10]

1.2.6 Ostatní faktory pracovního prostředí

Z ostatních faktorů pracovního prostředí se v gumárenském průmyslu vyskytuje nadměrný hluk, fyzická zátěž, nefyziologické pracovní polohy, nevyhovující mikroklimatické podmínky a psychická zátěž.

Hluk přesahující přípustný limit 85 dB se vyskytuje při obsluze vulkanizačních lisů, hnětičů, kalandrů, omílání výrobků a při používání tlakového vzduchu. [17] Hluk je nejčastějším rizikovým faktorem v gumárenském průmyslu.

Celková fyzická zátěž je záležitostí zejména výroby směsí – manipulace se surovinami, válcování směsí na kalandrech apod. Lokální svalová zátěž se vyskytuje při opracování gumárenských výrobků (ostřihávání přetoků nebo ruční obrušování výrobků), případně při dalších činnostech jako je výroba pryžotextilních nebo silikontextilních hadic, při montáži, spojování, dokončování nebo kontrole výrobků.

Zaujímání nefyziologické polohy při práci se může vyskytovat ve výrobě směsí, obsluze konfekčních strojů, ale i při dokončovacích operacích nebo balení výrobků.

Mikroklimatické podmínky jsou v některých provozech nevyhovující hlavně v letním období. Jedná se o pracoviště s vývinem technologického tepla – vulkanizace, válcování. Pracoviště jsou nuceně větrána, ale ve většině případů není z ekonomických důvodů zajištěno chlazení přiváděného vzduchu.

Psychická zátěž vyplývá z třísměnného provozu, u některých prací z monotónní práce nebo z práce ve vnuceném pracovním tempu na výrobních linkách. [10]

2. PRAKTICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika gumárenských provozů kraje

V provozovnách gumárenské výroby v Královéhradeckém kraji pracovalo dle Informačního systému hygienické služby Kategorizace prací ke dni 15.3.2013 celkem 3239 výrobních pracovníků. Do tohoto počtu nejsou zahrnuti administrativní pracovníci ani management (předpokládá se, že se jedná o pracovníky zařazené v kategorii 1), ale pouze výrobní, případně techničtí pracovníci (kategorie 2 - 4).

Tabulka č. 1: Počty výrobních pracovníků v gumárenském průmyslu v kraji

ZÁVOD	celkem	žen	% žen
1	1467	610	41,6
2	553	259	46,8
3	369	121	32,8
4	334	196	58,7
5	221	163	73,8
ostatní	295	119	40,3
CELKEM	3239	1468	45,3

V tabulce č. 1 jsou uvedeny počty pracovníků z Informačního systému Kategorizace prací (kategorie 2 – 4) v závodech gumárenského průmyslu v Královéhradeckém kraji.

2.1.1 Závod 1

V ZÁVODĚ 1 se vyrábí veloplášť, veloduše, pružná uložení, pryžotextilní výrobky, klínové řemeny, silentbloky, hřídelová a jiná těsnění, protipovodňové vaky,

letecké nádrže a různá technická pryž. Ve třech provozech bylo ke dni 15.3.2013 zaměstnáno celkem 1467 výrobních pracovníků.

V současné době je ZÁVOD 1 jedinou gumárenskou společností, která vyrábí gumárenské směsi ve velkém objemu. Společnost má dvě vlastní válcovny (mísírny gumárenských směsí). K přípravě gumárenských směsí je používán přírodní kaučuk, ze syntetických kaučuků to jsou butadienstyrenové, butadienové, isoprenové, ethylenpropylendienové a chloroprenové kaučuky, butylkaučuk, případně další speciální druhy kaučuků. Jako plniva se ve směsích používají retortové saze, z minerálních plniv zejména vápenec, kaolin, srážený oxid křemičitý a pyrogenní oxid křemičitý. Ze změkčovadel se používají zejména minerální parafinické oleje. Do některých směsí se v malém množství používají minerální oleje s obsahem polyaromatických uhlovodíků. Chlorované parafiny C 15 – 18 slouží jako změkčovadla syntetická. Chlorované parafiny s krátkým řetězcem (C 10 – 13) se při přípravě směsí již nepoužívají. Změkčování směsí pomocí ftalátů (dibutylftalát, bis(2-ethylhexyl)ftalát) bude ukončeno do konce roku 2014. Jako vulkanizační činidla se používá síra, organické peroxidy a oxidy kovů (MgO, ZnO). Oxidy olova se k tomuto účelu již nepoužívají. Dále se jako vulkanizační činidlo používají fenolformaldehydové nebo epoxidové pryskyřice pro butylkaučuk, a peroxidy pro polyuretan. Thiuramy, dithiokarbamáty, thiomočovina a další látky se používají jako urychlovače vulkanizace. Jako antidegradanty se používají fenylendiaminy, difenylaminy a vosky. Bílá plniva, oxid antimonitý a chlorované parafiny (C15 – 18) slouží ve směsích jako zpomalovače hoření. Bromované zpomalovače hoření se zde do směsí nepoužívají. Další chemické látky slouží jako zpracovatelské přísady (faktisy, kovová mýdla, řepkový olej, stearát, palmitát). V obou válcovnách (mísírnách směsí) je připravováno mnoho různých gumárenských směsí – pro vlastní použití v provozovnách závodu i pro prodej směsí dalším zákazníkům.

2.1.2 Závod 2

Hlavním výrobním programem tohoto závodu je výroba těsnících systémů pro pohyblivé díly karoserií automobilů, gumové těsnění oken a dveří – tzv. vytlačované profily (obrázek č. 7). Dále se zde vyrábí lisovaná technická pryž.

V současné době je ve výstavbě nová mísírna směsí. Společnost má v Královéhradeckém kraji 2 provozy.

Obrázek č. 7 Hala výroby vytlačovaných profilů - ZÁVOD 2 (zdroj vlastní)

2.1.3 Závod 3

V této společnosti se vyrábí různé pryžové hadice pro použití v automobilovém průmyslu a dále části dojících zařízení. Vulkanizace probíhá v kotlích, některé výrobky se vulkanizují v lisech.

2.1.4 Závod 4

Tato společnost se zabývá výrobou drobných pryžových dílů pro automobilový průmysl (rozdělovače, různá těsnění, kroužky). Výroba probíhá celkem ve 3 halách. Používané gumárenské směsi jsou zejména na bázi ethylenpropylendienových a styrenbutadienových kaučuků.

2.1.5 Závod 5

V tomto závodu se vyrábí a zpracovává pryž silikonová. Ve výrobním programu jsou silikontextilní hadice, profily, různá technická pryž, silikonové folie, dudlíky a šidítka pro kojence (obrázek č. 8). Silikonové výrobky jsou mimořádně odolné proti stárnutí, povětrnostním vlivům, ionizujícímu záření, vysokým i nízkým teplotám,

působení chemických látek, jsou fyziologicky neutrální a mohou být v kontaktu s potravinami i lidským tělem.

Surovina pro výrobu se vyrábí ze silikonového kaučuku s přidáním dalších látek, zejména peroxidů jako vulkanizačního činidla. K separaci výrobků se používá talek nebo amorfní oxid křemičitý (kabosil).

Obrázek č. 8: Výrobky ze silikonových směsí - ZÁVOD 5 {6}

2.1.6 Ostatní závody a provozovny

Většina z dalších osmi gumárenských společností a malých firem se zabývá výrobou pryžových nebo pryžokovových součástí pro automobilový průmysl. Jedná se o autokoberce, tlumiče, těsnění, pružná uložení, díly k řadicím pákám, volantům apod.

2.2 Výsledky měření a biomarkery expozice

2.2.1 Měření koncentrace škodlivin v pracovním prostředí

Z mnoha protokolů o měření uvádí autorka přehled výsledků měření škodlivin v největších gumárenských závodech Královéhradeckého kraje.

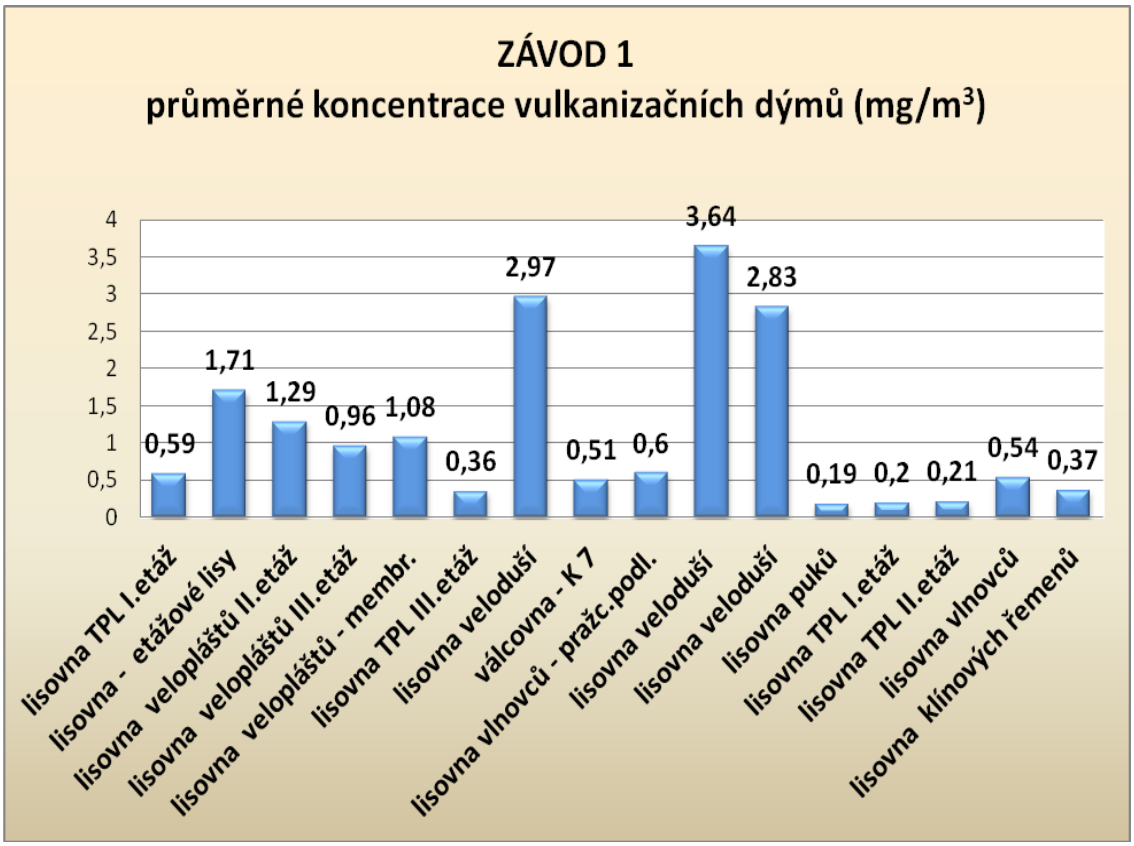
V tabulce č. 2 jsou uvedeny výsledky měření vulkanizačních dýmů v ZÁVODĚ 1. Nejvyšší koncentrace vulkanizačních dýmů byla zjištěna v lisovně veloduší. Většina veloduší se vulkanizuje v tlakových kotlích. Při tomto způsobu vulkanizace nedochází k překračování limitu 0,6 mg/m^3. U určitého procenta veloduší si však zákazníci přejí zvýšenou kvalitu a proto se vulkanizace provádí ručně v lisech. U obsluhy vulkanizačních lisů byly zjištěny velmi vysoké koncentrace vulkanizačních dýmů, které překračují i trojnásobek limitu.

Také v lisovnách veloplášťů a lisovnách technické pryže byly opakovaně zjištěny nadlimitní koncentrace vulkanizačních dýmů. V současné době je lisovna veloplášťů zrekonstruována a koncentrace vulkanizačních dýmů se snížila zhruba na polovinu limitu.

ZÁVOD 1: VULKANIZAČNÍ DÝMY		
pracoviště	**průměrná koncentrace vulkanizačních dýmů (mg/m^3)**	**rok měření**
lisovna TPL I.etáž	**0,59**	**2008**
lisovna - etážové lisy	**1,71**	**2008**
lisovna veloplášťů II.etáž	**1,29**	**2008**
lisovna veloplášťů III.etáž	**0,96**	**2008**
lisovna veloplášťů - membrány	**1,08**	**2008**
lisovna TPL III.etáž	**0,36**	**2008**
lisovna veloduší	**2,97**	**2008**
lisovna veloduší	**3,64**	**2008**
válcovna – obsluha kalandrů K7	**0,51**	**2010**
lisovna vlnovců – pražc. podložky	**0,60**	**2010**
lisovna vlnovců	**0,54**	**2010**
lisovna klínových řemenů	**0,37**	**2010**
lisovna puků	**0,19**	**2011**
lisovna TPL I. etáž	**0,20**	**2011**
lisovna TPL II. etáž	**0,21**	**2011**
lisovna veloduší	**2,83**	**2011**

Tabulka č. 2: Výsledky měření koncentrace vulkanizačních dýmů v ZÁVODĚ 1

Zajímavý je výsledek koncentrace vulkanizačních dýmů zjištěný ve válcovně (mísírně směsí) při obsluze 1. a 2. kalandru (hnětič K 7), který potvrzuje, že vulkanizační dýmy se vyskytují nejenom v lisovnách, ale i při přípravě gumárenských směsí. Přehledné vyjádření těchto výsledků je uvedeno v grafu č. 1.



Graf č. 1: Výsledky měření koncentrace vulkanizačních dýmů v ZÁVODĚ 1

V tabulce č. 3 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace sazí v ZÁVODĚ 1. Stáčení sazí a bílých plniv patří mezi pracoviště s nadměrným výskytem prachu. Na pracovišti bylo provedeno několik technických opatření, přesto však nedošlo k podstatnému snížení prašnosti a práce zůstává zařazena v rizikové kategorii.

ZÁVOD 1: PRACH - SAZE		
pracoviště	**průměrná koncentrace sazí (mg/m^3)**	**rok měření**
chronos C stáčírna sazí	**4,69**	**2008**
stáčení sazí a bílých plniv	**7,72**	**2008**

Tabulka č. 3: Výsledky měření koncentrace prachu - sazí v ZÁVODĚ 1

V tabulce č. 4 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace talku v ZÁVODĚ 1. Z výsledků měření je zřejmé, že při vytlačování a spojování veloduší došlo k významnému snížení koncentrace separačního prostředku s fibrogenním účinkem (talek) z původních hodnot celkové koncentrace prachu v rozmezí 7,11 – 29,13 mg/m^3 v roce 2008 na hodnoty v rozmezí 2,56 – 4,95 mg/m^3 v roce 2011.

Celý prostor výrobní haly byl důsledně uklizen specializovanou firmou. Bylo provedeno odsátí veškerého usazeného prachu na všech konstrukcích a zajištěno výkonnější odsávání. Na pracovišti je i v současné době dodržován důsledný režim každodenního úklidu (odsávání usazeného prachu z povrchů výrobních zařízení a podlahy).

ZÁVOD 1 – PRACH - TALEK			
pracoviště	**talek CP**	**talek RF**	**rok měření**
veloduše - pětipramenná linka	**29,13**	**2,02**	**2008**
veloduše - dvoupramenná linka	**12,78**	**1,02**	**2008**
spojování veloduší	**25,09**	**3,31**	**2008**
kompletace a kontrola veloduší	**7,11**	**0,46**	**2008**
veloduše - pětipramenná linka	**2,96**	**0,44**	**2011**
veloduše - dvoupramenná linka	**2,56**	**0,47**	**2011**
spojování veloduší	**4,95**	**0,65**	**2011**
kompletace a kontrola veloduší	**3,43**	**0,38**	**2011**
CP = celková koncentrace prachu			
RF - respirabilní frakce			

Tabulka č. 4: Výsledky měření koncentrace prachu – talku v ZÁVODĚ 1

V tabulce č. 5 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace vulkanizačních dýmů v ZÁVODĚ 2. V lisovně technické pryže jsou opakovaně zjišťovány koncentrace vulkanizačních dýmů na hranici limitu. Při spojování profilů se vulkanizuje pouze malá plocha a výsledky koncentrace vulkanizačních dýmů jsou většinou v polovině stanoveného limitu. Výsledky měření nepřekračující limit jsou i při kontinuální vulkanizaci profilů. Vulkanizační dráhy všech výrobních linek jsou zakrytované a odsávané.

ZÁVOD 2 – VULKANIZAČNÍ DÝMY		
pracoviště	**průměrná koncentrace vulkanizačních dýmů (mg/m)**	**rok měření**
spojování profilů - lisy Steinl	**0,36**	**2006**
spojování profilů - lisy Engel	**0,31**	**2006**
spojování profilů - lisy DESMA	**0,19**	**2006**
spojování profilů - lisy DESMA	**0,34**	**2008**
spojování profilů - lisy LBW	**0,29**	**2008**
lisovna TPL – lisy LBW	**0,21**	**2011**
lisovna TPL – lisy DESMA 250	**0,61**	**2011**
lisovna TPL – lisy DESMA 250	**0,54**	**2011**

Tabulka č. 5: Výsledky měření koncentrace vulkanizačních dýmů v ZÁVODĚ 2

V tabulce č. 6 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků v ZÁVODĚ 2 v lisovně technické pryže. Měření bylo provedeno v roce 2003. Z výsledků měření je zřejmé, že zjištěné koncentrace PAU jsou mnohonásobně nižší než limity doporučené Státním zdravotním ústavem.

ZÁVOD 2 – POLYAROMATICKÉ UHLOVODÍKY koncentrace v mg/m^3			
škodlivina	**lisy Engel**	**lisy Steinl**	**Limit**
anthracen	**≤0,000005**	**≤0,000005**	**0,2**
benzo(a)anthracen	**0,00001**	**0,000008**	**0,005**
benzo(a)pyren	**≤0,000005**	**≤0,000005**	**0,005**
fenanthren	**0,000095**	**0,000145**	**0,2**
fluoranthen	**0,000061**	**0,000104**	**0,2**
pyren	**0,00113**	**0,000222**	**0,2**
limity mimo benzo(a)pyrenu nejsou v ČR stanoveny, na základě doporoučení SZÚ jsou uvedeny limity OSHA (USA)			

Tabulka č. 6: Výsledky měření koncentrace polyaromatických uhlovodíků v ZÁVODĚ 2

Ve stejném roce (2003) byl na pracovišti stejné lisovny proveden také odběr a stanovení nitrosaminů v pracovním ovzduší. Odběr vzorků provedl Zdravotní ústav, pracoviště Náchod a vlastní analýzu Zkušební laboratoř č. 1057 Výzkumného ústavu

organických syntéz, Rybitví, Pardubice. Ve vzorcích byly nalezeny v detekovatelném množství dimethylnitrosamin a N-nitrosomorfolin v rozmezí 0,035 – 0,2 μg/m^3. Doporučený limit Státním zdravotním ústavem pro sumu nitrosaminů je 0,15 μg/m^3.

V tabulce č. 7 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace talku, amorfního oxidu křemičitého a dichlorbenzenu v ZÁVODĚ 5.

ZÁVOD 5 – ŠKODLIVINY V PRACOVNÍM OVZDUŠÍ					
pracoviště	**talek CP**	**talek RF**	**1,3-dichlorbenzen**	**amorfní SiO2**	**rok měření**
příprava směsí - ruční	**-**	**-**	**-**	**49,9**	**2008**
příprava směsí - vytlačování	**-**	**-**	**-**	**31,3**	**2008**
vytlačování profilů COLMEC	**2,13**	**0,01**	**1,4**	**-**	**2008**
dokončování - klouzkování	**41,3**	**1,25**	**-**	**-**	**2008**
dokončování - sekání profilů	**22**	**0,43**	**-**	**-**	**2008**
dokončování - stáčení profilů	**5,86**	**0,24**	**-**	**-**	**2008**
vytlačování profilů COLMEC	**33**	**0,99**	**-**	**-**	**2012**
dokončování - klouzkování	**25,6**	**0,48**	**-**	**-**	**2012**
vytlačování profilů COLMEC	**4,02**	**0,43**	**-**	**-**	**2013**
dokončování - klouzkování	**9,28**	**0,23**	**-**	**-**	**2013**
dokončování - sekání profilů	**10,5**	**0,38**	**-**	**-**	**2013**
obsah volného SiO2 - vždy nižší než 5 % hmotnostních					
pozn: 1,3 dichlorbenzen - nemá v ČR limit 1,2 a 1,4-dichlorbenzen - PEL 100 mg/m^3, NPK-P 200 mg/m^3					
ostatní limity uvedeny v kapitole 1.2					

Tabulka č. 7: Výsledky měření koncentrace prachu a dichlorbenzenu v ZÁVODĚ 5

Při přípravě silikonových směsí se používá separační prostředek s možným fibrogenním účinkem (amorfní SiO_2 – přípravek kabosil). Zjištěné koncentrace opakovaně překračují limit i přes řadu provedených technických opatření. Snížení expozice pracovníků je nyní řešeno organizačním opatřením – střídáním pracovníků.

Také při vytlačování složitých profilů a dokončovacích operacích bylo v roce 2012 zjištěno výrazné překročení celkové koncentrace PEL_c prachu – talku. Zaměstnavatel provedl opravu a vyčištění místního odsávání a na lince nainstaloval nový výkonný odsavač. Koncentrace talku se na některých pracovištích několikanásobně snížila.

Při zpracování silikonové směsi se do pracovního ovzduší uvolňuje dichlorbenzen, zjištěné koncentrace jsou však opakovaně nalézány ve velmi nízkých koncentracích. K dalším látkám, které se uvolňují při zpracování silikonových směsí, patří peroxidy. Působí dráždivě a mohou vnímavým jedincům způsobovat zdravotní potíže.

2.2.2 Biomarkery expozice

Jako biomarker expozice může být v gumárenském průmyslu využita *cytogenetická analýza periferních lymfocytů* (CAPL). V současné době se však v Královéhradeckém kraji neprovádí. CAPL není specifickým testem, výsledek analýzy zahrnuje působení všech genotoxických látek (nejenom z pracovního prostředí, ale i životního prostředí, příjmu potravy, kouření, léčby apod.) a odráží i aktuální zdravotní stav (akutní infekční onemocnění, rekonvalescence onemocnění apod.). Přesto jako skupinový test má vysokou vypovídající hodnotu o kvalitě pracovního prostředí.

V tabulce č. 8 jsou uvedeny výsledky cytogenetických analýz periferních lymfocytů u pracovníků ZÁVODU 1. Analýzu provedla genotoxikologická laboratoř Okresní hygienické stanice v Náchodě v letech 1993 – 1998.

CAPL - ZÁVOD 1			
rok	**pracoviště**	**počet osob**	**% aberantních buněk**
1993	**neuvedeno**	**44**	**2,61**
1997	**mísírna**	**24**	**4,56**
1998	**mísírna**	**12**	**2,96**
1998	**lisovna**	**15**	**4,86**
1998	**lisovna**	**12**	**3,78**
1998	**lisovna veloduší**	**16**	**5,93**

Tabulka č. 8: Výsledky cytogenetické analýzy periferních lymfocytů u pracovníků v ZÁVODĚ 1

Z výsledků vyplývá, že pracovníci uvedených pracovišť byli zvýšeně exponováni genotoxickým látkám. Limit pro neexponovanou populaci je ≤ 2 %. Nejméně příznivé výsledky byly v lisovně veloduší, kde byla zjištěna hodnota 5,93 % aberantních buněk. Na tomto pracovišti byly opakovaně také naměřeny nadlimitní koncentrace vulkanizačních dýmů a pracoviště bylo zařazeno do čtvrté kategorie. Při zjištění více než 5% aberantních buněk byla konkrétním pracovníkům doporučena vitaminizace, změna životního stylu, nekouření, případně změna pracoviště. Pro úplnost je třeba dodat, že za uplynulých 15 let došlo v pracovním prostředí mísírny (válcovny) i některých lisoven ZÁVODU 1 ke zlepšení pracovního prostředí a tím snížení expozice genotoxickým látkám.

Dalším biomarkerem expozice, který je možno využít na pracovištích, kde jsou pracovníci exponováni toluenu, je *biologický expoziční test (BET) – stanovení kyseliny hippurové.* Limitní hodnoty jsou uvedeny v příloze č. 2 vyhlášky MZ ČR č. 432/2003 Sb. [18]. BET byl dosud součástí periodické lékařské prohlídky.

V tabulce č. 9 jsou uvedeny výsledky biologických expozičních testů v ZÁVODĚ 1 v letech 2010 – 2013. Pracovníci výroby leteckých nádrží a vaků jsou exponováni toluenu při lepení výrobků gumárenským roztokem (roztok toluenu a benzínu). Nevyhovující jsou vzorky s překročenou limitní hodnotou kyseliny hippurové. Vyřazené vzorky jsou vzorky, u kterých nebylo dodrženo rozmezí kreatininu 0,3 – 3,0 g/l.

BET - kyselina hippurová - ZÁVOD 1 - výroba vaků a nádrží			
rok	**počet vzorků celkem**	**počet nevyhovujících vzorků**	**počet vyřazených vzorků**
2010	**15**	**4**	**0**
2011	**21**	**3**	**1**
2012	**21**	**3**	**1**
2013	**21**	**4**	**2**
limitní hodnota kys.hippurové - 1600 mg/g kreatininu			
koncentrace kreatininu v moči v rozmezí 0,3 - 3,0 g/l			

Tabulka č. 9: Výsledky biologického expozičního testu – kyselina hippurová – ZÁVOD 1

2.3 Kategorizace prací a REGEX

2.3.1 Kategorizace prací

Povinnost zaměstnavatele vyhledávat nebezpečné činitele a procesy pracovního prostředí a pracovních podmínek je legislativně zakotvena v zákoníku práce (§ 102 odst. 3 zákona č. 262/2006 Sb., ve znění pozdějších předpisů). [19] Povinnost kategorizovat práce (tj. zařadit profese do kategorií podle jednotlivých faktorů pracovního prostředí) vyplývá z požadavků § 37 zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů. [20]

Samotné zařazení práce se provede podle výsledků hodnocení expozice fyzických osob vykonávajících danou práci faktorům pracovního prostředí. Kritéria, faktory a limity pro zařazení práce jsou uvedeny v prováděcí vyhlášce č. 432/2003 Sb. Přípustné expoziční limity jednotlivých škodlivin jsou stanoveny v nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, ve znění pozdějších předpisů, nařízení vlády č. 272/2011 Sb., o ochraně zdraví před nepříznivými účinky hluku a vibrací, případně v dalších předpisech.

Posledním právním předpisem, který je nutno připomenout, je zákon č. 309/2006 Sb. (zákon o zajištění dalších podmínek bezpečnosti a ochrany zdraví při práci. Tento zákon v § 7 odst. 1 stanoví povinnost zaměstnavatele pravidelně, a dále vždy při změně podmínek výkonu práce, zjišťovat měřením rizikové faktory, kontrolovat je a omezovat na nejmenší rozumně dosažitelnou míru. [21] Z tohoto ustanovení vyplývá, že při změně technologie (změna ve výrobním zařízení, výrobním postupu, ve větrání pracoviště, v místním odsávání, změna vstupních surovin apod.) nebo dalších změnách na pracovišti (např. změna pracovní doby, změna rotace pracovníků apod.) má zaměstnavatel povinnost znovu měřit, kontrolovat a hodnotit faktory pracovního prostředí. Kategorizace prací, vyhledávání rizikových faktorů a jejich hodnocení je tedy procesem a nejenom jednorázovou akcí.

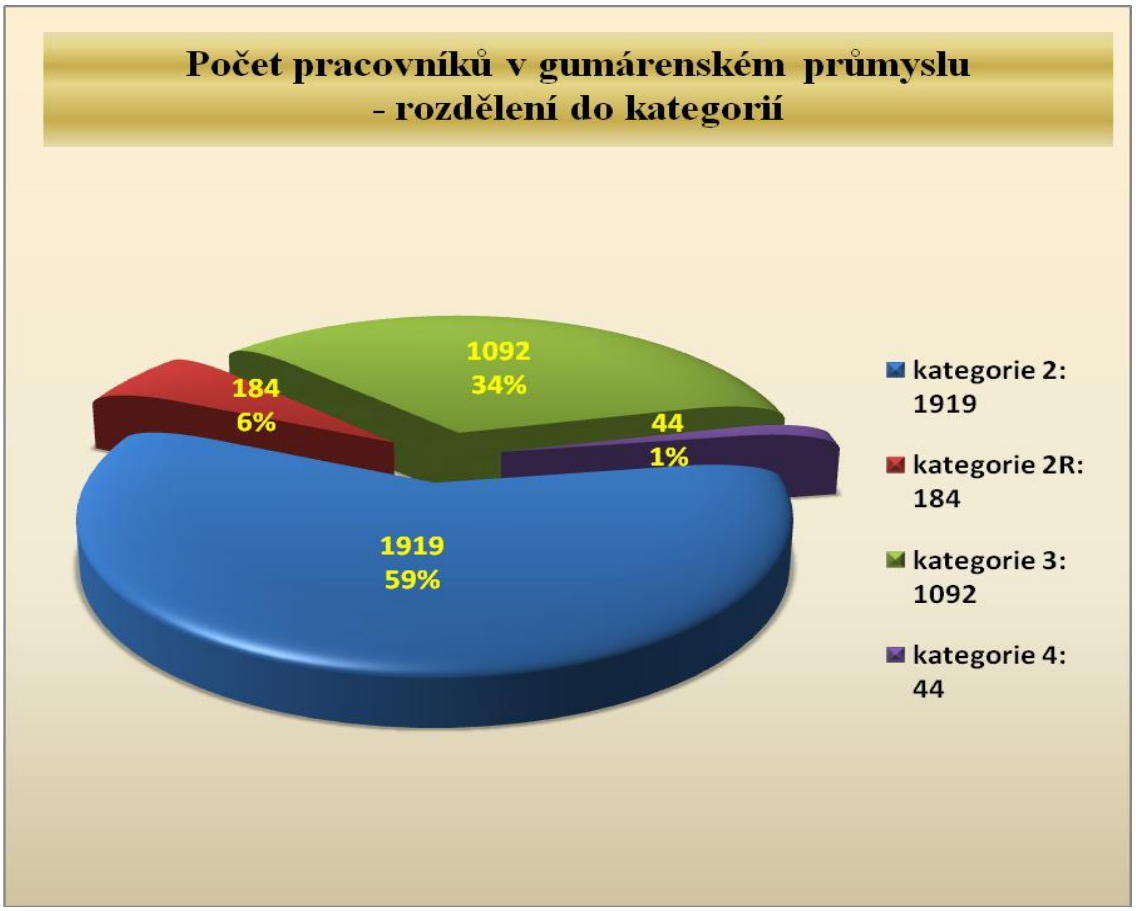
Kategorizaci prací provádí zaměstnavatel sám nebo si k této činnosti najímá odbornou firmu. Hodnocení zdravotních rizik a provedení kategorizace prací v gumárenské výrobě je poměrně složité, protože se jedná o velice specifickou průmyslovou oblast s množstvím rizikových faktorů a náročnou a variabilní technologií.

Na osobu, která tuto činnost provádí, jsou proto kladeny velké nároky a je vyžadována vysoká erudice.

Všichni zaměstnavatelé uvedeni v kapitole 2.1 mají ve svých provozovnách vykonávané práce zkategorizovány. Ke dni 15.3.2013 pracovalo v provozovnách gumárenské výroby v Královéhradeckém kraji celkem 3239 pracovníků, z toho 1468 žen, tj. 45,3%. Jedná se vždy o pracovníky ve výrobě.

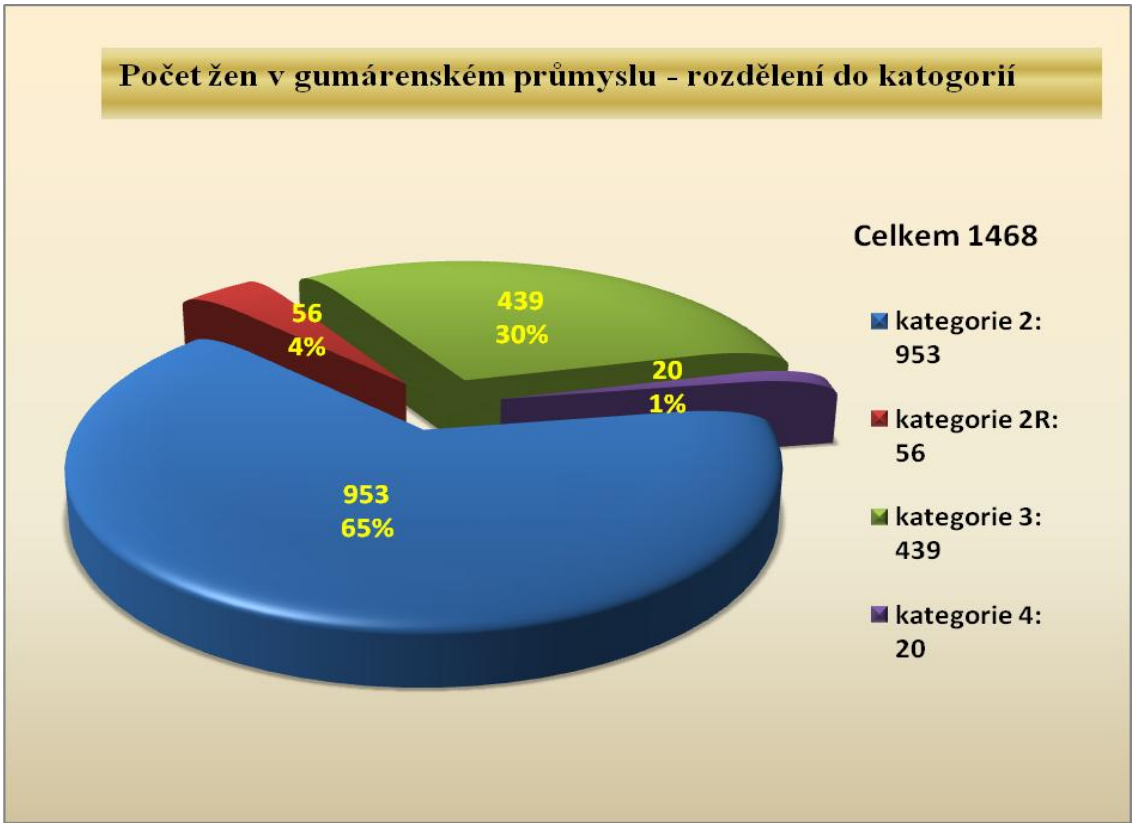
Z pohledu kategorizace prací jsou to pracovníci zařazení do kategorie druhé, druhé – rizikové, třetí a čtvrté. Pracovníci v administrativě nebo managementu firem nejsou uváděni. Údaje jsou čerpány z informačního systému Kategorizace prací.

V grafu č. 2 je uveden počet pracovníků gumárenského průmyslu v Královéhradeckém kraji k 15.3.2013 a jejich rozdělení do kategorií.



Graf č. 2: Pracovníci v gumárenském průmyslu Královéhradeckého kraje dle kategorií k 15.3.2013

V grafu č. 3 je uveden počet žen v gumárenském průmyslu v Královéhradeckém kraji k 15.3.2013 a jejich rozdělení do kategorií.



Graf č. 3: Ženy v gumárenském průmyslu Královéhradeckého kraje dle kategorií k 15.3.2013

2.3.2 Expozice faktorům pracovního prostředí

Vulkanizačním dýmům bylo k 15.3.2013 v Královéhradeckém kraji exponováno celkem 1040 pracovníků. Z celkového počtu exponovaných pracovníků bylo 372 žen, tj. 35,8 %. V riziku vulkanizačních dýmů (kategorie 2R, 3, 4) pracovalo celkem 575 pracovníků, z toho 161 žen, tj. 28,0 %.

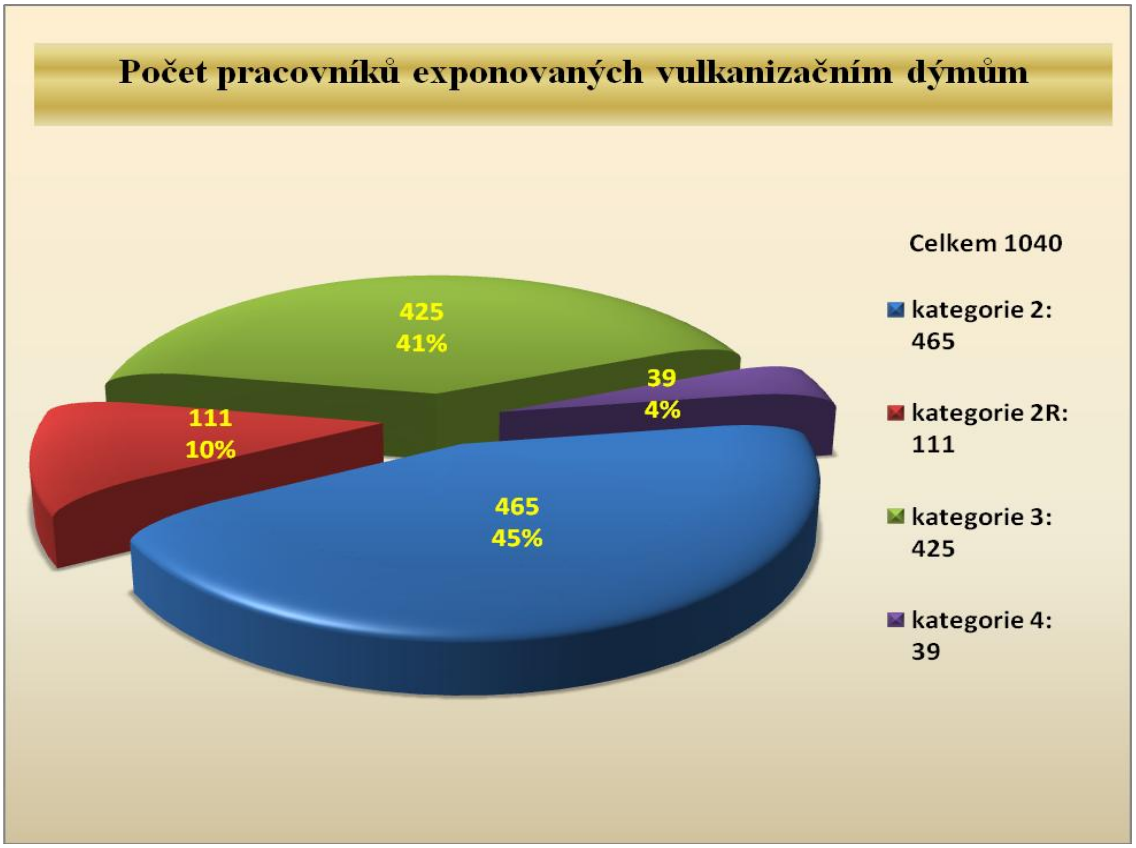
Do kategorie 2 riziková se faktor vulkanizační dýmy zařazuje při zjištěné průměrné celosměnové koncentraci vulkanizačních dýmů na hranici přípustného expozičního limitu (0,6 mg/m^3 ± 25 % /tj. nejistota měření/). Do kategorie 3 se faktor

zařazuje při překročení přípustného expozičního limitu. Do kategorie 4 při více než trojnásobném překročení přípustného expozičního limitu – tedy od 1,8 mg/m^3.

V kategorii 2 bylo vulkanizačním dýmům exponováno celkem 465 pracovníků, z toho 211 žen, tj. 45,4 % [22].

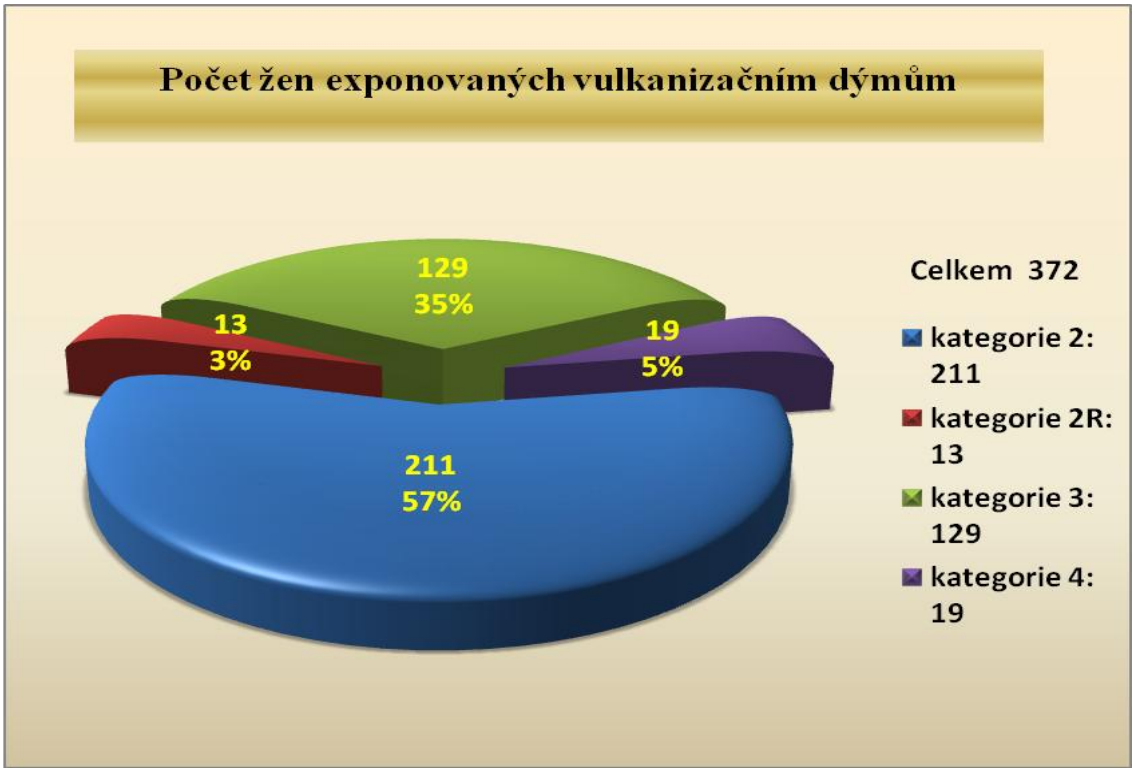
Jedná se o pracovníky, kteří byli exponováni vulkanizačním dýmům resp. průměrné celosměnové koncentraci v rozmezí 0,2 – 0,45 mg/m^3 (od 1/3 přípustného limitu do přípustného limitu ± 25 %). Nejistota měření musí být vždy v protokolu o měření uvedena a může se u různých laboratoří mírně odchylovat.

Je třeba si uvědomit, že vulkanizační dýmy jsou složitou směsí různých chemických látek (PAU, nitrosaminy, monomery apod.), které mají karcinogenní tedy stochastické účinky. Žádoucí je proto omezení expozice na co nejmenší míru, neboť i expozice nízkým koncentracím může mít z dlouhodobého hlediska nežádoucí vliv na zdraví. V grafu č. 4 je uveden počet pracovníků dle kategorií, kteří byli v Královéhradeckém kraji exponováni vulkanizačním dýmům.



Graf č. 4: Počet pracovníků exponovaných vulkanizačním dýmům v Královéhradeckém kraji dle kategorií k 15.3.2013

V grafu č. 5 je uveden počet žen dle kategorií v Královéhradeckém kraji, které byly exponovány vulkanizačním dýmům.



Graf č. 5: Počet žen exponovaných vulkanizačním dýmům v Královéhradeckém kraji dle kategorií k 15.3.2013

Z dalších faktorů pracovního prostředí je nutno připomenout expozici prachu, těkavým organickým látkám, hluku a senzibilizujícím látkám.

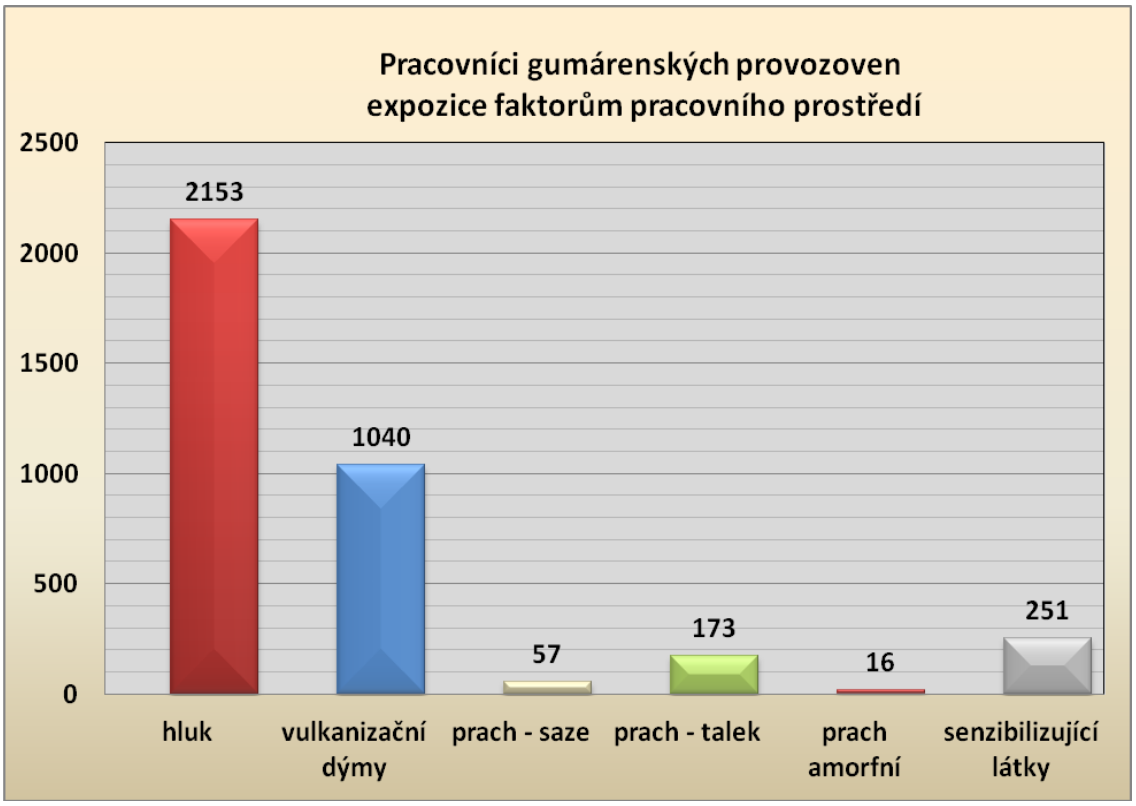
Pracovníci gumárenského průmyslu jsou exponováni prachu z broušení při opracování již zvulkanizované pryže, dále prachu plniv (saze, vápenec, kaolin) a prachu ze separačních prostředků (talek, amorfní oxid křemičitý, stearin). Jedná se o prachy s dráždivým účinkem (prach z broušení gumy), s fibrogenním účinkem (talek, ostatní křemičitany, amorfní oxid křemičitý), s nespecifickým účinkem (saze, vápenec). Celkem bylo těmto prachům v gumárenském průmyslu Královéhradeckého kraje exponováno 306 pracovníků, z toho celkem 69 v rizikových kategoriích (2R, 3, 4).

Hluk je nejčastějším rizikovým faktorem v gumárenském průmyslu. Hluku v gumárenských provozovnách Královéhradeckého kraje bylo exponováno celkem 2150 pracovníků, z tohoto počtu 768 pracovníků v rizikových kategoriích (2R, 3).

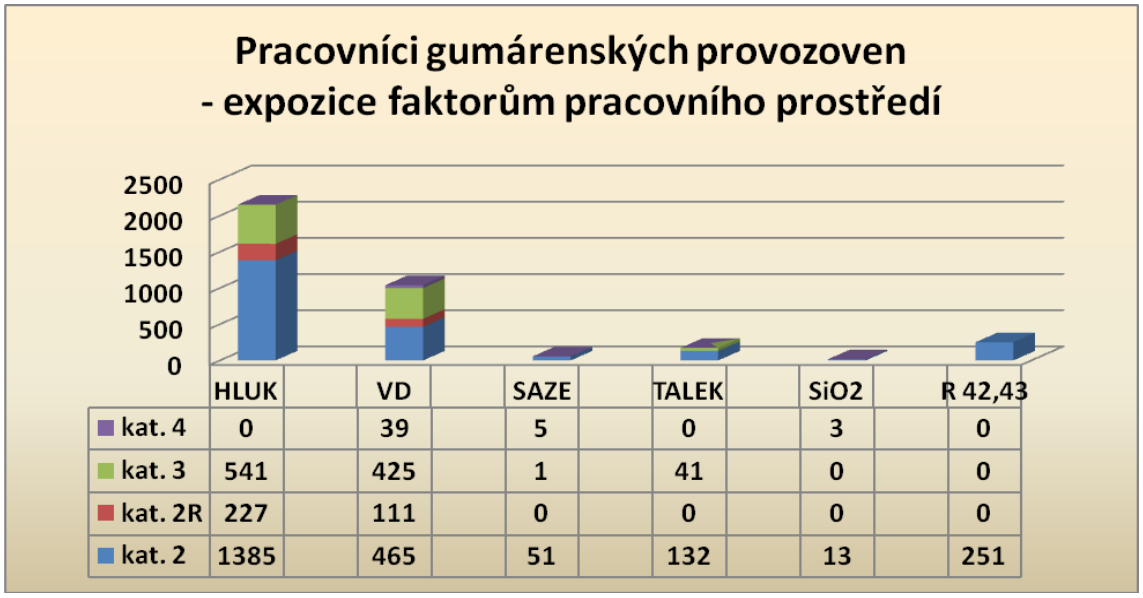
Těkavým organickým látkám (toluen, xylen, benzíny, dichlorbenzen, methylpentanon) bylo exponováno celkem 47 pracovníků, z tohoto počtu 15 pracovníků v rizikových kategoriích (2R, 3).

Senzibilizujícím látkám (chemické látky nebo směsi s větou R 42 /senzibilizující při dýchání/ a R 43 /senzibilizující při styku s kůží/) bylo podle informačního systému Kategorizace prací exponováno 251 pracovníků (kategorie 2). Většinou se jedná o pracovníky válcoven (mísíren) gumárenských směsí (ZÁVOD 1).

V grafu č. 6 jsou uvedeny celkové počty pracovníků, kteří byli exponováni hluku, vulkanizačním dýmům, sazím, talku, amorfnímu oxidu křemičitému a senzibilizujícím látkám. V grafu č. 7 je uvedeno rozdělení těchto pracovníků do jednotlivých kategorií.



Graf č. 6: Počty pracovníků gumárenského průmyslu Královéhradeckého kraje dle jednotlivých faktorů pracovního prostředí k 15.3.2013



Graf č. 7: Počty pracovníků gumárenského průmyslu Královéhradeckého kraje dle jednotlivých faktorů pracovního prostředí a dle kategorií k 15.3.2013

2.3.3 Registr expozice karcinogenům

Registr profesionálních expozic karcinogenům (dále REGEX) byl založen Státním zdravotním ústavem jako víceúčelový nástroj pro potřeby sledování rizik vzniku novotvarů způsobených pracovním prostředím. Jako subsystém 7 je součástí Systému monitorování zdravotního stavu obyvatelstva. Od roku 2009 je REGEX implementován do Informačního systému Kategorizace prací. V současné době jsou tak centralizována data o práci (profesi), pracovnících (jméno, příjmení, rodné číslo, údaj o kouření), expozici (naměřené koncentrace škodlivin, začátek a konec expozice), případně výsledky vyšetření biomarkerů do jednoho systému. Systém REGEX může v budoucnu poskytovat cenné informace o souvislosti expozice karcinogenním látkám s výskytem onemocnění zhoubnými novotvary. [23]

V gumárenském průmyslu se v systému REGEX sleduje zejména expozice vulkanizačním dýmům. V tabulce č. 10 je uvedena ukázka výstupu z analýzy REGEX. Jedná se o práci vulkanizace veloduší v ZÁVODĚ 1, kterou vykonávají 3 pracovníci. Tito pracovníci jsou exponováni faktoru vulkanizační dýmy zařazeného do kategorie 4. Označení (X) znamená, že tento faktor je pro účely REGEX považován za karcinogen. Osobní údaje z důvodu ochrany osobních dat nejsou neuvedeny. [22]

Závod 1, provoz C lisovna veloduší		
Název práce	**Expozice od – do**	**Faktor (kategorie) (typ)**
vulkanizace veloduší	01.09.1981 -	vulkanizační dýmy (4) (X)
		Hluk (2) ()
		Psychická zátěž (2) ()
		Pracovní poloha (2) ()
vulkanizace veloduší	01.01.1992 -	vulkanizační dýmy (4) (X)
		Hluk (2) ()
		Psychická zátěž (2) ()
		Pracovní poloha (2) ()
vulkanizace veloduší	01.01.2001 -	vulkanizační dýmy (4) (X)
		Hluk (2) ()
		Psychická zátěž (2) ()
		Pracovní poloha (2) ()

Tabulka č. 10: Výstup ze systému REGEX v lisovně veloduší ZÁVOD 1

2.4 Státní zdravotní dozor

2.4.1 Preventivní hygienický dozor

Preventivní hygienický dozor je velmi důležitou složkou činnosti Krajské hygienické stanice (KHS). Při posuzování projektových dokumentací je nutná vzájemná komunikace mezi projektantem, investorem a odborným pracovníkem KHS. Současně je důležitá znalost gumárenské technologie. Z hygienického hlediska jsou nejvíce rizikové lisovny pryže a mísírny směsí.

V lisovnách pryže je vždy největším problémem navržení dostatečné výměny vzduchu pomocí vzduchotechniky. Zdrojem dýmů jsou čerstvě zvulkanizované výrobky. Dýmy jsou velmi horké, stoupají vzhůru a dostávají se do dýchací zóny obsluhy lisu. Pro celkové větrání se osvědčuje přívod vzduchu vyústěními cca 0,5 m nad podlahou a odvod vzduchu nad lisy pod stropem. Velká výměna vzduchu je však většinou pracovníky vnímána jako průvan a v zimním období hodnocena negativně. V některých případech je odvod vzduchu řešen i místním odsáváním boxů, do kterých

se zvulkanizované výrobky odkládají. Podle dosavadních zkušeností je tento způsob vhodnější spíše u malých výrobků resp. u výrobků s menší plochou. U výrobků s velkou plochou (autokoberce, veloplášť apod.) se tento způsob příliš neosvědčil a nepomohlo ani zvýšení výkonu odsávání. Na těchto pracovištích je často překračován limit 0,6 mg/m^3.

Tato problematika byla řešena v nedávné době při rekonstrukci lisovny veloplášťů v ZÁVODĚ 1 (obrázek č. 9). Před rekonstrukcí byly v této lisovně zjištěny koncentrace vulkanizačních dýmů vysoko překračující limit. Po provedené rekonstrukci jsou koncentrace vulkanizačních dýmů v rozmezí 0,23 – 0,38 mg/m^3. Snížení koncentrace bylo docíleno stavebními úpravami (zvětšení celkového prostoru), instalací nové vzduchotechniky (přívod vzduchu velkoplošnými vyústěními u podlahy, odvod vzduchu potrubím pod strojem). Největší význam však mělo jednoduché opatření – spojení víka lisu se závěsným zařízením pro čerstvě zvulkanizované veloplášť. Při každém zavření lisu vyjede závěsné zařízení s veloplášti nahoru, kde je odvodná větev vzduchotechniky. Vulkanizační dýmy jsou tímto způsobem odvedeny z dýchací zóny pracovníka.

Obrázek č. 9: ZÁVOD 1, provoz A - lisovna veloplášťů (vlastní zdroj)

Pro případ povolování stavby nové mísírny směsí (válcovny) je důležité připomenout, že vulkanizační dýmy mohou vznikat i při míchání gumárenských směsí. Měření vulkanizačních dýmů na takových pracovištích většinou nepovažuje projektant ani investor za nutné s odůvodněním, že se směs při míchání nevulkanizuje.

V hnětičích však dosahuje teplota krátkodobě 100 – 130 ºC. K zahřívání směsi dochází i při homogenizaci na kalandrech. Při takových teplotách vulkanizační dýmy již vznikají. V mísírně (válcovně) směsí v ZÁVODĚ 1 byla zjištěna průměrná koncentrace vulkanizačních dýmů 0,51 mg/m^3. V současné době je ve výstavbě nová mísírna směsí také v ZÁVODĚ 2.

2.4.2 Běžný hygienický dozor

Běžný hygienický dozor je v provozovnách gumárenského průmyslu prováděn pravidelně podle plánu kontrol. Nejčastěji jsou kontrolována pracoviště, kde jsou vykonávány rizikové práce.

Na těchto pracovištích jsou stanoveny také termíny a rozsahy kontrolních měření koncentrací chemických látek nebo prachu (např. vulkanizační dýmy, saze, talek, toluen, prach z broušení gumy apod.). Tato měření si objednávají zaměstnavatelé a výsledky předkládají orgánu ochrany veřejného zdraví. Současně mají zaměstnavatelé podle § 102 zákoníku práce povinnost vyhledávat a hodnotit rizika a přijímat opatření k jejich minimalizaci.

Součástí běžného dozoru je provádění aktualizace kategorizace prací a aktualizace údajů v systému REGEX.

Orgán ochrany veřejného zdraví si může ke spolupráci v rámci státního zdravotního dozoru přizvat akreditovanou nebo autorizovanou laboratoř a provést kontrolní měření. V Královéhradeckém kraji jsou takto kontrolována některá pracoviště zařazená do kategorie druhé. Provádí se kontrolní měření vulkanizačních dýmů, prachu nebo dalších škodlivin. Měřením se ověřuje správnost zařazení do kategorie.

2.5 Pracovně lékařské služby

2.5.1 Náplň preventivních prohlídek – vulkanizační dýmy

Na základě doporučení Státního zdravotního ústavu se v Královéhradeckém kraji od roku 2008 stanovovala pro faktor vulkanizační dýmy náplň preventivní lékařské prohlídky, která je uvedena v tabulce 11.

Vulkanizační dýmy	
VSTUPNÍ	Vulkanizační dýmy: základní vyšetření pro látky s možným karcinogenním účinkem (obecná onkologická preventivní prohlídka), moč chemicky, močový sediment, sedimentace krve, krevní obraz s dif., jaterní testy (AST,ALT,GMT)
PERIODICKÉ	Vulkanizační dýmy: základní vyšetření pro látky s možným karcinogenním účinkem (obecná onkologická preventivní prohlídka), moč chemicky, močový sediment, sedimentace krve, krevní obraz s dif., jaterní testy (AST,ALT,GMT), RTG hrudníku 1x za 2 roky po 10 letech expozice. Lhůty: 1 x za 2 roky
VÝSTUPNÍ	Vulkanizační dýmy: v rozsahu periodické prohlídky
NÁSLEDNÉ	Vulkanizační dýmy: : 1x za 2 roky vyšetření v rozsahu periodické prohlídky po dobu 20 let od skončení významné expozice ,včetně zvážení nutnosti provedení RTG hrudníku

Tabulka č. 11: Náplň lékařské preventivní prohlídky doporučené SZÚ pro faktor vulkanizační dýmy

Vzhledem k tomu, že ve vyhlášce č. 79/2013 Sb., (vyhláška o pracovně-lékařských službách a některých druzích posudkové péče) není specifická náplň preventivních lékařských prohlídek pro gumárenský průmysl uvedena, uvádí autorka v tabulkách č. 12 a 13 další možné náplně preventivních prohlídek z této vyhlášky, které lze pro gumárenský průmysl použít. [24]

V tabulce č. 12 je uvedena náplň lékařské prohlídky pro faktor polycyklické aromatické uhlovodíky (bod 2.44. této vyhlášky) a v tabulce č. 13 náplň lékařské prohlídky pro látky s pozdním účinkem karcinogenním a mutagenním (bod 1.2. této vyhlášky). Definice karcinogenů a mutagenů je uvedena v zákoně č. 350/2011 Sb.,

o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon) a v Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 Úředního věstníku. [25] [26]

Polycyklické aromatické uhlovodíky	
VSTUPNÍ	PAU: základní vyšetření, močový sediment, sedimentace krve nebo CRP, krevní obraz s dif., jaterní testy (AST, ALT, GMT), RTG hrudníku
PERIODICKÉ	PAU: základní vyšetření, močový sediment, sedimentace krve nebo CRP, krevní obraz s dif., jaterní testy (AST, ALT, GMT), RTG hrudníku 1x za 2 roky, poprvé po 10 letech expozice Lhůty - 1x za 2 roky
VÝSTUPNÍ	PAU: vyšetření v rozsahu periodické prohlídky
NÁSLEDNÉ	PAU: vyšetření v rozsahu výstupní prohlídky nejméně po pětileté expozici 1x za 2 roky

Tabulka č. 12: Náplň lékařské preventivní prohlídky dle vyhlášky č. 79/2013 Sb. pro expozici polycyklickým aromatickým uhlovodíkům (bod 2.44.)

Látky s pozdním účinkem karcinogenním a mutagenním	
VSTUPNÍ	Látky s pozdním účinkem karginogenním a mutagenním: základní vyšetření, sedimentace krve nebo CRP, krevní obraz s dif., jaterní testy (ALT, GMT)
PERIODICKÉ	Látky s pozdním účinkem karginogenním a mutagenním: základní vyšetření, sedimentace krve nebo CRP, krevní obraz s dif., jaterní testy (ALT, GMT). Lhůty - 1x za 2 roky
VÝSTUPNÍ	Látky s pozdním účinkem karginogenním a mutagenním: vyšetření v rozsahu periodické prohlídky
NÁSLEDNÉ	Látky s pozdním účinkem karginogenním a mutagenním: vyšetření v rozsahu vstupní prohlídky, pokud jsou stanoveny rozhodnutím orgánu ochrany veřejného zdraví

Tabulka č. 13: Náplň lékařské preventivní prohlídky dle vyhlášky č. 79/2013 Sb. pro expozici látkám s pozdním účinkem karcinogenním a mutagenním (bod 1.2.)

Pro srovnání je v tabulce č. 14 uvedena i náplň prohlídky z dříve připravovaného návrhu dané vyhlášky (Posuzování zdravotní způsobilosti při volbě povolání, přípravě na povolání a k práci, standard 3 – návrh vyhlášky z r. 2011) pro práce v gumárenském průmyslu (bod 2.59 návrhu vyhlášky). [27]

Práce v gumárenském průmyslu	
VSTUPNÍ	Práce v gumárenském průmyslu: základní vyšetření pro karcinogeny (sedimentace krve nebo CRP, krevní obraz s dif. jaterní texty (ALT, GMT)
PERIODICKÉ	Práce v gumárenském průmyslu: základní vyšetření pro karcinogeny, CAPL Lhůty: 1x za 1 - 2 roky
VÝSTUPNÍ	Práce v gumárenském průmyslu: v rozsahu periodické prohlídky bez CAPL
NÁSLEDNÉ	Práce v gumárenském průmyslu: vyšetření v rozsahu výstupní prohlídky po nejméně 5 leté expozici 1x za 2 roky po dobu 20 let

Tabulka č. 14: Náplň lékařské preventivní prohlídky v návrhu vyhlášky z r. 2011 pro práci v gumárenském průmyslu

2.5.2 Spolupráce s lékaři pracovnělékařské služby

Gumárenský průmysl je charakteristický složitou technologií a množstvím rizikových faktorů. Odborní pracovníci KHS zodpovídají dotazy lékařů na kvalitu pracovního prostředí, výskyt a koncentrace konkrétních škodlivin. Reagují na podněty a upozornění lékařů na zdravotní problémy pracovníků. Dozor pak cíleně zaměřují na výkon určité práce.

Například na základě upozornění lékařky na zdravotní problémy pracovnic kontroly profilů v ZÁVODĚ 2 (obrázek č. 10) byl proveden cílený dozor na pracovišti a následné měření lokální svalové zátěže (Laboratoř fyziologie práce Zdravotního ústavu v Hradci Králové).

Měřením bylo zjištěno překračování hygienických limitů a práce, kterou vykonává 105 pracovníků, byla zařazena jako riziková. Současně začal zaměstnavatel také realizovat nápravná opatření ke snížení dané zátěže pracovníků.

Spolupráce je výhodná oboustranně a společným cílem pracovníků KHS i lékařů pracovnělékařských služeb má být zlepšení podmínek při práci a udržení dobrého zdravotního stavu pracovníků.

Obrázek č. 10: Kontrola profilů - riziko lokální svalové zátěže v ZÁVODĚ 2 (zdroj vlastní)

2.6 Nemoci z povolání

Hlášenými nemocemi z povolání v gumárenských provozovnách Královéhradeckého kraje byly v posledních letech případy kontaktních alergických dermatitid (alergie na pryž, antidegradační přípravky Santoflex, Dusantox, lubrikační emulzi P-80, kyanoakrylátové lepidlo Cyberbond), astma bronchiale (lepidlo Cilbond a další chemikálie s obsahem diisokyanátů), syndromu karpálního tunelu (lisování, kompletace, kontrola a čištění výrobků) a infekční parazitární onemocnění u pracovníků, kteří se vrátili ze zahraničních služebních cest (amébóza, askarióza, oxyuriáza).

3. Závěr

V gumárenském průmyslu se mezi nejnebezpečnější faktory pracovního prostředí bezesporu řadí vulkanizační dýmy, které mohou obsahovat genotoxicky působící látky (monomery, polycyklické aromatické uhlovodíky, nitrosaminy apod.). Vulkanizační dýmy vznikají při vlastní vulkanizaci pryže, ale i při míchání směsí. K dalším rizikovým faktorům patří hluk, těkavé organické škodliviny a prach.

V Královéhradeckém kraji vykonávalo k březnu 2013 rizikové práce v gumárenském průmyslu celkem 1320 osob, z toho 515 žen. Vulkanizačním dýmům, které překračovaly limit 0,6 mg/m^3, bylo exponováno 575 pracovníků, z toho 161 žen. Tito pracovníci jsou sledováni v systému REGEX, který je součástí Informačního systému hygienické služby Kategorizace prací.

Ve všech provozovnách gumárenského průmyslu Královéhradeckého kraje byla na základě vyhodnocení zdravotního rizika faktorů pracovního prostředí provedena kategorizace prací. Zařazení prací do kategorií se průběžně aktualizuje jak na ze strany zaměstnavatelů, tak i na základě výkonu státního zdravotního dozoru prováděného pracovníky Krajské hygienické stanice Královéhradeckého kraje.

Práce v gumárenském průmyslu je dle IARC zařazena jako faktor skupiny 1, tj. jako faktor prokazatelně karcinogenní pro člověka. Proto je velmi důležité, že i zde dochází k postupnému zlepšování pracovního prostředí. Instalují se výkonná odsávání, ruční práce je nahrazována bezobslužnými technologiemi a dochází k pozitivním změnám vlastností i složení vstupních surovin. Některé karcinogenní sloučeniny (beta-naftylamin, benzen) se již v gumárenském průmyslu nepoužívají vůbec. Ve směsích se omezují ftaláty a minerální oleje s obsahem polycyklických aromatických uhlovodíků. Jako vulkanizační činidla se přestaly používat oxidy olova. V některých směsích se snižuje obsah urychlovačů vulkanizace (thiuramy, dithiokarbamáty), z kterých mohou vznikat nitrosaminy.

Přesto je třeba i nadále věnovat gumárenskému průmyslu z hlediska ochrany zdraví při práci zvýšenou pozornost. Je třeba dbát na snižování expozice pracovníků všem škodlivým faktorům pracovního prostředí a zajistit kvalitní pracovnělékařské služby.

4. Souhrn - Summary

Tato práce se zabývá hodnocením zdravotních rizik v gumárenském průmyslu.

V teoretické části se věnuje technologii výroby, zpracování gumárenských směsí a vstupním surovinám. Dále jsou popsány jednotlivé rizikové faktory pracovního prostředí, jejich možný výskyt v gumárenském průmyslu a expoziční limity těchto škodlivin.

Praktická část je zaměřena na zjištěné výsledky měření škodlivin pracovního prostředí, biomarkery expozice, provádění kategorizace prací a zkušenosti ze státního zdravotního dozoru a pracovnělékařské péče v gumárenských závodech Královéhradeckého kraje.

This work deals with the evaluation of health risks in the rubber industry. The theoretical part is devoted to the production technology, processing of rubber mixtures and incoming raw materials. The description of the risk factors in the work environment, their possible ocurrence in the rubber industry and exposure levels of these pollutants.

. The practical part is focused on the results obtained by measurements of pollutants in the work environment, biomarkers of exposure, implementation of work categorization including the experience of state occupational health supervision and personnel safety care in rubber plants of Hradec Kralove region.

5. Použitá literatura a zdroje

1. MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie – 1. Úvod*. [online]. c2001 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://web.ft.utb.cz/cs/docs/GT1-_vod.pdf>

2. MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie – 2. Kaučuky*. [online]. c2001 [cit. 2013-03-15]. Dostupné z: <http://web.ft.utb.cz/cs docs/2_kaucuky.pdf>

3. MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie – 3. Přísady*. [online]. c2001 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://web.ft.utb.cz/cs docs/3_prisady.pdf>

4. MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie – 4. Směsi.* [online]. c2001 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://web.ft.utb.cz/cs docs/4_smesi.pdf>

5. MALÁČ, Jiří. *Gumárenská technologie – 5. Procesy*. [online]. c2001 [cit. 2013-03-20]. Dostupné z: < http://web.ft.utb.cz/cs docs/5 procesy.pdf>

6.. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Volume 28 The Rubber Industry*. IARC, International Agency for Research on Cancer [online]. c1982, last updated 8.4.1998 [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol28/volume28.pdf>

7. *Methods for the Determination of Hazardous Substances 47/2, Determination of rubber process dus and rubber fume (measured as cyclohexan – soluble materiál) in air*. HSE, Health and Safety Executive. [online]. c1999 [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs47-2.pdf>

8. *Health and safety in the rubber industry. Rubber Industry Advisory Committee - Statement on occupational cancers.* HSE, Health and Safety Executive. [online]. c1999 [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <http://www.hse.gov.uk/rubber/cancerstatement.html>

9. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Classifications.* IARC, International Agency for Research on Cancer. [online]. c2013, last updated 10.4.2013 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>.

10. Nařízení vlády ze dne 12.12.2007 č. 361/2007, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, ve znění pozdějších předpisů. *Sbírka zákonů č. 361/2007.* 12.12.2007, 111, s. 5086 – 5180.

11. *Chemical Sampling Information.* OSHA, Occupational Safety & Health Administration. c2005, last updated 26.3.2012, [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_219000.html>

12. HORNYCHOVÁ, M. a STRÁNSKÝ, V. *Vulkanizační dýmy doporučení PEL, posudek Státního zdravotního ústavu Praha,* 13.11.2003, nepublikováno.

13. *Cancer Statement.* HSE, Health and Safety Executive. [online]. c1999 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z: <http://www.hse.gov.uk/rubber/cancerstatement.html>

14. *The burden of occupational cancer in Great Britain, Lymphohaematopoietic cancer.* HSE, Health and Safety Executive. c2012 [cit. 2013-04-15]. Dostupné z: <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr859.pdf>

15. AMIRI, A. a HERCOGOVÁ, J. Nemelanomové karcinomy kůže, *Mladá fronta Zdravotnické noviny ZDN, postgraduální medicína.* [online]. ročník 2010, č. 8 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://zdravi.e15.cz/clanek/postgradualni-medicina/nemelanomove-karcinogeny-kuze>

16. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Suplement 7, Soots (Group 1).* IARC, International Agency for Research on Cancer. c1987, last updated 10.2.1998 [cit. 2013-04-14]. Dostupné z:

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/suppl7.pdf>

17. Nařízení vlády ze dne 24.8.2011 č. 272/2011 Sb., o ochraně zdraví před nepříznivými účinky hluku a vibrací. In: *Sbírka zákonů č. 272/2011.* 24.8.2011, 97, s. 3339.

18. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ze dne 4.12.2003 č. 432/2003 Sb., kterou se stanoví podmínky pro zařazování prací do kategorií, limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, podmínky odběru biologického materiálu pro provádění biologických expozičních testů a náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli. In: *Sbírka zákonů* č. 432/2003. 4.12.2003, 142, s.7222.

19. Zákon ze dne 21.4.2006 č. 262/2006 Sb., zákoník práce. In: *Sbírka zákonů č. 262/2006.* 2006, 084, s. 3167.

20. Zákon ze dne 14.7.2000 č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů. In: *Sbírka zákonů č. 258/2000.* 14.7.2000, 74, s. 3633.

21. Zákon ze dne 23.5.2006 č. 309/2006 Sb., kterým se upravují další požadavky bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v pracovněprávních vztazích a o zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při činnosti nebo poskytování služeb mimo pracovněprávní vztahy (zákon o zajištění dalších podmínek bezpečnosti a ochrany zdraví při práci). In: *Sbírka zákonů č. 309/2006.* 23.5.2006, 96, s. 3791.

22. *Registr kategorizace prací.* Ministerstvo zdravotnictví, odbor ochrany a podpory veřejného zdraví, c2004, verze 8.30 z 27.12.2010 [cit. 2013-03-15]. Dostupné pro registrované uživatele z: <https://snzr.ksrzis.cz/snzr/kap/>

23. *Registr profesionálních expozic karcinogenům.* Státní zdravotní ústav Praha. c2000, last updated 1.10.2007 [cit. 2013-04-10]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/publikace/registr-profesionalnich-expozic-karcinogenum>

24. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ze dne 26.3.2013 č. 79/2013 Sb., o provedení některých ustanovení zákona č. 373/2011 Sb., o specifických zdravotních službách (vyhláška o pracovnělékařských službách a některých druzích posudkové péče). In: *Sbírka zákonů č. 79/2013.* 26.3.2013, 37, s. 781.

25. Zákon ze dne 27.10.2011 č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon)). In: *Sbírka zákonů č. 350/2011*. 27.10.2011, 122, s. 4353.

26. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) ze dne 16.12.2008 č. 1272/2008, o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006, ve znění nařízení komise (ES) č. 790/2009 a nařízení Komise (EU) č. 286/2011 ze dne 10. března 2011, kterým se pro účely přizpůsobení vědeckotechnickému pokroku mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí. In: *Úřední věstník L 353,* 31.12.2008, s. 1.

27. Posuzování zdravotní způsobilosti při volbě povolání, přípravě na povolání a k práci, standard 3 – interní materiál Ministerstva zdravotnictví ČR, r. 2011, nepublikováno.

6. Zdroje použitých obrázků

1. Válcování pryže. *ZRUNEK Gummitechnik.* . [online]. c2001, last updated 1.2.2003 [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: <http://www.zrunek.at/cz/viton/kompetence/elastomerni-technologie/gumove-stroje/hnetaci-stroj-valcovaci-stroj-gumove-smesi.html>

2. Vulkanizační lis. *TS Plzeň.* [online]. c2008, last updated 11.2.2012 [cit. 2013-03-27]. Dostupné z: <lhttp://www.tsplzen.cz/cz/vulkanizacni-lisy-hydraulicke.asp - obrázek>

3. Polyaromatické uhlovodíky. In: *Wikipedie, otevřená encyklopedie.* [online]. c2005, last updated 30.3.2013 [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyaromatick%C3%A9_uhlovod%C3%ADky>

4. Nitrosaminy. In: *Wikipedie, otevřená encyklopedie.* [online]. c2005, last updated 2.3.2013 [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Nitrosamine_Formulae_V.1.svg>

5. Naftylamin. *Český hydrometeorologický ústav Praha* [online]. c2008, last updated 22.8.2011 [cit. 2013-04-02]. Dostupné z: < http://hydro.chmi.cz/pasporty/pasport.php?css=arrow&seq=4720219>

6. Silikon – výrobky. SICO [online]. c2006, last updated 12.7.2007 [cit. 2013-04-13]. Dostupné z: <http://www.sicorubena.cz/index.php?stranka=400&scid=104>