

Badania środowiskowe nawierzchni placów zabaw zawierających granulaty gumowy pochodzący z recyklingu

Dr inż. Adam Niesłochowski, mgr inż. Halina Deptuła, Instytut Techniki Budowlanej

1. Wprowadzenie

Budowa sztucznych nawierzchni zawierających gumę pochodzącą z recyklingu na placach zabaw dla dzieci powoduje obawy, czy materiały te mogą niekorzystnie wpływać na zdrowie użytkowników. Pierwszą syntetyczną nawierzchnią do uprawiania sportu i rekreacji była sztuczna trawa wytworzona w USA w latach 60. XX wieku. Jej nazwa to „Chemgrass”. Zrobiona z plastiku, z wyglądu przypominała trawę naturalną. Wraz z jej rozpowszechnianiem zaczęły pojawiać się pierwsze obawy. Uważano, że jest twardsza od naturalnej i zwiększa ryzyko zranień. Tego typu syntetyczne murawy zostały wycofane ze stosowania w Wielkiej Brytanii w roku 1988, a w roku 1990 w USA część sztucznych nawierzchni ponownie przebudowano na naturalne. Wtedy po raz pierwszy zastosowano granulaty gumowy – jako posypkę wzmacniającą nawierzchnię trawiastą oraz jako czynnik amortyzujący.

2. Granulat gumowy jako nawierzchnia terenów sportowych i rekreacyjnych

Wśród zalet sztucznych darni wymienia się możliwość ich wykorzystania niezależnie od pogody, brak konieczności pielęgnacji i stosowania pestycydów. Obecnie (2015 rok) w USA istnieje około 4,5 tys. boisk, bieżni i pól pokrytych sztuczną trawą zawierającą granulaty gumowy. Granulaty gumowy stał się również popularnym surowcem do wykonywania nawierzchni placów zabaw i boisk szkolnych dla dzieci i młodzieży.

Według danych European Tyre and Rubber Manufacturers Association [1] w roku 2009 w Unii Europejskiej zużyto 3,281 mln ton opon. Z tej ilości 76% zostało zagospodarowane jako odpad. Do spalania w elektrociepłowniach i cementowniach przeznaczono 37%, a do recyklingu, w tym zmielenia, sproszkowania, depolimeryzacji itp. 39%. Zgrubnemu rozdrobieniu poddano 280 tys. ton opon, a zmieleniu 980 tys. ton.

Przetwarzanie zużytych opon na granulaty to jedna z metod recyklingu popularna w krajach rozwiniętych. Znaczna część otrzymanego granulatu o wielkości cząstek od 0,2 do 2 mm przerabiana jest na kompozyty służące do wykonania nawierzchni sportowych i rekreacyjnych.

Należą do nich powierzchnie placów zabaw, które w Polsce wykonywane są następującymi technikami:

- granulaty mieszany jest z lepiszczem i powstający kompozyt wylewany na twardym podłożu (nawierzchnie „pour-in-place”),
- granulaty i lepiszcze służy do wykonania w warunkach przemysłowych utwardzonych płyt, które następnie przyklejane są do twardego podłoża („rubber mats/tiles”).

Do wykonywania nawierzchni syntetycznych stosowane są najczęściej kompozyty zawierające granulaty gumowe SBR i EPDM oraz lepiszcza poliuretanowe. Granulaty SBR często pochodzą z recyklingu zużytych opon samochodowych. Skład opon poddanych recyklingowi w Europie jest następujący:

- mieszanina kauczuku syntetycznego SBR (styrene-butadiene rubber) i naturalnego około 41,9%,
- sadza – 21,9%,
- krzemionka – 5,1%,
- oleje ropopochodne – 5,9%,
- siarka – 1,4%,
- tlenek cynku – 1,6%,
- kwas stearynowy – 1,0%,
- środki przeciwstarzeniowe – 1,6%,
- metale – 13,3%,
- tkaniny – 5,4%.

Otrzymany z przerobu granulaty jest złożoną mieszaniną związków chemicznych, istnieją obawy, że niektóre z nich mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla wykonawców i użytkowników obiektów sportowych i rekreacyjnych. W wielu krajach prowadzono badania oceny ryzyka chemicznego zagrożenia ze strony poddane go recyklingowi granulatu SBR dla dzieci w wieku od 1 do 12 lat, korzystających najczęściej z placów zabaw. Pod uwagę brano były następujące drogi szkodliwego oddziaływania:

- zatrucie drogą pokarmową poprzez połknięcie ścinoków granulatu,
- podanie doustne poprzez wstępny kontakt ze skórą dłoni,
- działanie alergiczne na skórę,
- wyfukiwanie szkodliwych związków do wód gruntowych i ścieków,

- zanieczyszczenie powietrza lotnymi związkami organicznymi i pyłami.

Ostatnie dwa rodzaje badań wykonywane były w laboratoriach, w warunkach modelowych oraz w terenie w warunkach naturalnych. Wśród składników oznaczanych w ekstraktach wodnych otrzymywanych z granulatu SBR były m.in.:

- związki cynku jako główny składnik wymywalny, występujący w ekstraktach,
- inne metale, wśród nich kadm, chrom, miedź, selen, ołów,
- związki organiczne np. pochodne benzotiazolu, aminy i węglowodory alifatyczne.

3. Badanie emisji chemicznej do powietrza z nawierzchni sportowych i rekreacyjnych na bazie gumy – przegląd literatury

Badania emisji lotnych związków organicznych z granulatu gumowego w komorach klimatyzowanych wykazały, że stanowi on źródło emisji wielu różnych związków organicznych. Na przykład w raporcie opublikowanym w roku 2007 [2] wymieniono 112 związków emitujących z granulatu gumowego do powietrza. Badania prowadzono w warunkach modelowych, w temperaturze $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Stężenie sumy lotnych związków organicznych bezpośrednio po rozpoczęciu badania było równe $1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Po 28 dniach obniżyło się do $134 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Bazując na dostępnych danych toksykologicznych, oszacowano narażenie i obliczono ryzyko dla zdrowia, biorąc pod uwagę 16 zidentyfikowanych związków chemicznych występujących w największym stężeniu. Uwzględniając scenariusz narażenia w czasie instalacji granulatu i późniejszej jego eksploatacji, autor doszedł do wniosku, że materiał nie stwarza ryzyka dla zdrowia, z wyjątkiem okresu jego instalacji w małych i źle wietrzonych pomieszczeniach.

Badania stężenia lotnych związków organicznych w powietrzu nad sztucznymi placami zabaw dały wyniki na granicy poziomów wykrywalności, znacznie niższe od wyników otrzymywanych w obiektach zamkniętych. Pomimo prowadzenia badań w upalne dni lata bardziej istotny od wpływu temperatury był wpływ dużej wymiany powietrza na terenach otwartych. Na przykład w badaniach prowadzonych w Connecticut w roku 2008 tylko jeden związek benzotiazol wykryto w ilości przekraczającej poziom tła, chociaż jego stężenie również było bardzo małe – $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [3]. Podobnie w innych badaniach z roku 2013 stwierdzono, że stężenie lotnych związków organicznych w powietrzu nad sztucznymi nawierzchniami nie odbiega od stężenia tła (odkrytych terenów w pobliżu badanych obiektów), a dla pojedynczych związków nie przekracza $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [4].

Znacznie większe zagrożenie występuje w pomieszczeniach wewnątrz, w których zastosowano nawierzchnie podłogowe z kompozytów gumowych, w tym z granulatu otrzymanego z opon. Wyroby z gumy stanowią w Stanach Zjednoczonych 5% rynku nawierzchni podłogowych, a laminaty

zawierające gumę dodatkową 2%. Raport na temat badań laboratoryjnych podłóg wykonanych z granulatu gumowego opublikowany w roku 2010 [5] informuje, że:

- wyroby z gumy zawierają znaczną ilość lotnych związków organicznych, dla których nie ma ustalonych na podstawie skutków zdrowotnych, wytycznych lub standardów dopuszczalnej zawartości w powietrzu,
- ponad 50% VOC emitujących z nawierzchni gumowych w badaniach laboratoryjnych stanowiły następujące związki: benzotiazol, metyloizobutyloketon, cykloheksanon, butyloowany hydroksytoluen, ksylen i etylobenzen.

Stężenie pyłów w powietrzu nad sztucznymi boiskami znajdowało się w przedziale $1\text{--}10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i było nieco wyższe od stężenia pyłów w dużym mieście $1\text{--}2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [6]. Wśród pyłów zidentyfikowanych w powietrzu nad sztucznymi nawierzchniami część pyłów respirabilnych od ok. 20% do 50% pochodziła z gumy, w zależności od rozmiaru pyłu.

4. Badanie wymywalności związków chemicznych z nawierzchni sportowych i rekreacyjnych na bazie gumy – przegląd literatury

Tlenek cynku używany jest w procesie produkcji opon jako aktywator procesu wulkanizacji. Granulat gumowy poddany procesowi wymywania uwalnia do roztworów wodnych jony cynku w ilości do 1,7% masy granulatu. Jest to co najmniej jeden rząd wielkości więcej od innych metali wykrywanych w ekstraktach, takich jak chrom, ołów i kobalt [7]. Cynk jest metalem szkodliwym dla organizmów wodnych i dlatego jego zawartość w wodach jest limitowana. W latach 2007–2008 badano kilkakrotnie zawartość cynku w wodach drenażowych zbieranych z kilku powierzchni pokrytych sztuczną murawą z granulem gumowym w stanie Connecticut [3]. Maksymalne stężenie jonów cynku w wodzie było równe $36 \mu\text{g}/\text{litr}$. Stężenie dopuszczalne według Connecticut Department of Environmental Protection równe jest $65 \mu\text{g}/\text{litr}$.

W Stanie Nowy York przeprowadzono badanie laboratoryjne wymywania cynku i związków organicznych z próbek czterech sztucznych nawierzchni użytkowanych od 1 do 7 lat [8]. Przewidywane na tej podstawie stężenie cynku w wodach gruntowych było niższe od wartości wytycznej NYS Groundwater Quality Standard, obecnie równej $5000 \mu\text{g}/\text{litr}$. Badanie wody powierzchniowej na terenie sztucznej nawierzchni w czasie deszczu dało wynik stężenia cynku $59,5 \mu\text{g}/\text{litr}$. Wartość wytyczna w tym przypadku dla wody powierzchniowej równa jest $82,6 \mu\text{g}/\text{litr}$ [9]. Nawierzchniom z gumy i ze sztucznej trawy zarzuca się, że w dni słoneczne nagrzewają się do skrajnie wysokiej temperatury. Przy okazji można więc dodać, że najwyższa zarejestrowana temperatura nawierzchni w trakcie powyższych badań była równa 62°C . W opracowaniu z roku 2008 [7] autorzy powołują się na najwyższą zarejestrowaną temperaturę nawierzchni ze sztucznej trawy równą 79°C .

5. Badanie laboratoryjne nawierzchni placów zabaw wykonane w Instytucie Techniki Budowlanej

Badania laboratoryjne dotyczyły sześciu rodzajów sztucznych nawierzchni wykonanych z gumy SBR oraz EPDM. Były to cztery płyty prefabrykowane dwuwarstwowe o grubości od 45 do 100 mm oraz dwie próbki nawierzchni typu „poured-in-place”, również dwuwarstwowe grubości 40 mm. W każdej próbce spodnią warstwę stanowił granulata SBR pochodzący z recyklingu oraz lepiszczce poliuretanowe, warstwę użytkową grubości od 5 do 12 mm stanowił granulata EPDM lub SBR (jedna próbka) oraz lepiszczce poliuretanowe.

Nawierzchnie poddane zostały poniższym badaniom.

- Emisja lotnych związków organicznych w komorach laboratoryjnych, w temperaturze 23°C i wilgotności względnej powietrza 50% zgodnie z normą EN ISO 16000-9:2009 (zbadano 3 nawierzchnie). Badanie wykonano po 3 i 12 dobach sezonowania próbek nawierzchni w komorach, identyfikując i oznaczając ilościowo wydzielone związki chemiczne.
- Przyspieszona emisja lotnych związków organicznych w desorberze termicznym w temperaturze 60°C i 80°C, w atmosferze helu, w czasie 15 min (zbadano 5 nawierzchni). Dla każdej nawierzchni wykonano po dwa badania: warstwy spodniej i warstwy użytkowej.
- Oznaczenie zawartości ogólnego węgla organicznego oraz metali (Pb, Cd, Cr, Zn, Sn, Hg) w eluatach z próbek nawierzchni (zbadano 5 nawierzchni). Eluenty otrzymano zgodnie z normą EN 12457-4:2006.

Wyniki badania emisji lotnych związków organicznych z próbek nawierzchni placów zabaw przedstawiono w tabelach 1 i 2, a wyniki badania wymywania rozpuszczonego węgla organicznego i metali w tabeli 3.

Z przeprowadzonych badań wynika, że jedynym związkiem chemicznym zidentyfikowanym nad próbkami nawierzchni placów zabaw, w temperaturze 23°C, w komorach laboratoryjnych był 4-metylo-2-pentanon. Jest to dosyć popularny rozpuszczalnik organiczny stosowany w wielu gałęziach przemysłu. W zależności

Tabela 1. Wynik badania emisji lotnych związków organicznych z próbek trzech różnych nawierzchni w komorach klimatyzowanych

Zidentyfikowany związek chemiczny Nr CAS	Czas sezonowania w komorach doby	Stężenie związku w powietrzu komory $\mu\text{g}/\text{m}^3$
4-Metylo-2-pentanon (MIBK) 108-10-1	3	10 – 33
	12	4 – 32
Inne lotne związki organiczne	3	< 1
	12	< 1

od nawierzchni poziom emisji tego rozpuszczalnika był zróżnicowany. Również spadek emisji w czasie był inny dla poszczególnych próbek. Według danych literaturowych źródłem jego pochodzenia w granulacie gumowym mogą być niektóre antyutleniacze stosowane do produkcji opon.

W badaniach wykonanych przez U.S. Environmental Protection Agency [10] jedynym związkiem chemicznym wykrytym w powietrzu nad sztucznymi nawierzchniami zawierającymi granulata gumowy był 4-metylo-2-pentanon. Podobny wynik zarejestrowano w czasie badań prowadzonych w roku 2010 przez California Department of Resources Recycling and Recovery [11]. 4-Metylo-2-pentanon jest powszechnie kojarzony z gumą pochodzącą z opon samochodowych. Jak podaje raport opublikowany w roku 2010 [5], związki chemiczne 4-metylo-2-pentanon i benzotiazol wykrywano w znaczącej ilości w czasie badania odcieków ze zużytych opon samochodowych.

Badania laboratoryjne wykonane w temperaturze 60°C i 80°C wykazały, że nawierzchnie stanowią źródło emisji kilkunastu związków chemicznych. W temperaturze 80°C poziom emisji był większy od 2,5 raza do 9 razy. W obydwu temperaturach każda z badanych pięciu nawierzchni była źródłem emisji par alkoholu kumylowego i węglowodorów alifatycznych dodekanu, tridekanu i tetradekanu. Cztery nawierzchnie emitowały pary rozgałęzionych alkilobenzenów o 10, 11 lub 12 atomach węgla w łańcuchu bocznym. Trzy nawierzchnie emitowały 4-metylo-2-pentanon. W temperaturze 80°C ilość nawierzchni emitujących benzotiazol i butylowany hydroksytoluen wzrosła do czterech.

Tabela 2. Emisja lotnych związków organicznych z pięciu nawierzchni placów zabaw w temperaturze 60°C i 80°C

Związek badany ¹⁾ Nr CAS	Temperatura badania oraz zakres emisji lotnych związków organicznych w badanych próbkach wyrażony w $\mu\text{g}/\text{g}$	
	60°C	80°C
Alkohol kumylowy 617-94-7	0,06–19,08	0,33–43,06
Węglowodory alifatyczne C12–C14 112-40-3, 629-50-5, 629-59-4	0,28–2,76	0,84–11,38
Alkilobenzeny rozgałęzione C6H6-C10, C6H6-C11, C6H6-C12 4537-13-7, 4621-36-7, 4537-12-6, 4537-11-5	nw ²⁾ –9,31	nw–81,79
4-Metylo-2-pentanon (MIBK) 108-10-1	nw–0,15	nw–0,51
Suma lotnych związków organicznych	3,89–23,19	10,30–89,82

1) Według częstości występowania

2) nw – nie wykryto

Wykryto również emisję benzotiazolu, butylowanego hydroksytoluenu, cykloheksanonu, α -metylostyrenu, acetofenonu, 1,1'-oksybis-2-propanolu, furfuralu i 5-metylofurfuralu.

Jak wykazały badania wykonane przez California Integrated Waste Management Board w latach 2003 i 2006, w klimatyzowanych komorach laboratoryjnych [9] nawierzchnie gumowe były źródłem emisji kilkudziesięciu związków chemicznych. W największym stężeniu wykryto w powietrzu nad nawierzchniami pary alkoholu kumylowego, acetofenonu, benzotiazolu i 4-metylo-2-pentanonu. Stwierdzono również emisję par α -metylostyrenu, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych. W temperaturze 60°C największy poziom emisji stwierdzono dla benzotiazolu i butylowanego hydroksytoluenu.

Dla pięciu badanych nawierzchni przygotowano eluaty wodne według normy PN-EN 12457-4:2006 [12] po czasie 24 i 48 godzin. W eluatach badano zawartość rozpuszczonego węgla organicznego, cynku, ołowiu, kadmu, chromu ogólnego, chromu VI, cyny i rtęci. Za podstawowy wskaźnik oceny nawierzchni pod kątem zawartości substancji organicznych uznano rozpuszczony węgiel organiczny (DOC) w eluacie. Obecność metali ciężkich w syntetycznych nawierzchniach sportowych wynika z dodatków stosowanych w procesach produkcji granulatów SBR i EPDM. Na przykład związki cynku stosowane są jako aktywatory procesu wulkanizacji, organiczne związki cyny stosowane są jako stabilizatory. Kadm, chrom i ołów mogą pochodzić z pigmentów. Otrzymane wyniki mieściły się w przedziale stężeń wyszczególnionym w tabeli 3.

Wyniki badań wymywania, stanowiących podstawę oceny oddziaływania nawierzchni na środowisko naturalne (glebę i wody gruntowe) wykazały, że badane nawierzchnie uwalniały cynk oraz niewielkie ilości związków

Tabela 3. Wyniki zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, cynku, ołowiu, kadmu, chromu ogólnego, chromu VI, cyny i rtęci w eluatach wodnych z próbek nawierzchni placów zabaw (zakres wyników dla próbek pięciu nawierzchni)

Czynnik badany	Zakres stężenia mg/l	Zalecenia środowiskowe ¹⁾ mg/l
Rozpuszczony węgiel organiczny	11–21	50
Cynk	0,022–0,672	1,0
Ołów	< 0,005	0,025
Kadm	< 0,005	0,005
Chrom ogólny	< 0,002	0,025
Chrom VI	< 0,002	0,008
Cyna	< 0,0005	0,04
Rtęć	< 0,0003	0,001

1) Według normy DIN 18035-6:2014-12, Załącznik A [13].

organicznych. Nie stwierdzono w eluatach obecności kadmu, chromu, chromu VI, ołowiu, cyny i rtęci (wyniki poniżej oznaczalności). Badane nawierzchnie sportowe spełniają wymagania normy DIN 18035-6:2014, Załącznik A, w zakresie oddziaływania na środowisko zewnętrzne (glebę i wody gruntowe).

6. Podsumowanie

Badania laboratoryjne nawierzchni placów zabaw wykonanych z gumy wykazały, że zawierają one szereg lotnych związków organicznych, które pod wpływem podwyższonej temperatury mogą odparowywać do powietrza. W temperaturze pokojowej nad powierzchniami nawierzchni gumowych stwierdzono występowanie par 4-metylo-2-pentanonu. W temperaturze 60°C i 80°C w największym stężeniu występowały pary alkoholu kumylowego, węglowodorów alifatycznych C12 – C14, alkilobenzenenów rozgałęzionych o 10 do 12 atomów węgla w łańcuchach bocznych, benzotiazolu i BHT. Badania wymywania nawierzchni wodą wykazały zawartość w eluatach cynku oraz niewielkiej ilości związków organicznych, w ilościach nie przekraczających wartości zalecanych, określonych w DIN 18035-6:2014, Załącznik A. Nie stwierdzono w eluatach obecności kadmu, chromu, chromu VI, ołowiu, cyny i rtęci (wyniki poniżej oznaczalności).

BIBLIOGRAFIA

- [1] ETRMA, Tyre Generic Exposure Scenario End of Life Tyre Guidance, 2009
- [2] Moretto R., Environmental and Health Assessment of the Use of Elastomer Granulates (Virgin and from used Tyres) as Filling in Third-Generation Artificial Turf
- [3] Milone & MacBroom Inc., Evaluation of the Environmental Effects of Synthetic Turf Athletic Fields, Cheshire, Connecticut 2008
- [4] Rubber Manufacturers Association Washington, DC, Review of the Human Health & Ecological Safety of Exposure to Recycled Tire Rubber found at Playgrounds and Synthetic Turf Fields, 2013
- [5] California Department of Resources Recycling and Recovery, Tire-Derived Rubber Flooring Chemical Emissions Study: Laboratory Study Report, 2010
- [6] Connecticut Department of Public Health, Health Questions about Artificial Turf Fields, Technical Fact Sheet, październik 2007
- [7] New York City Department of Health and Mental Hygiene, A Review of the Potential Health and Safety Risks from Synthetic Turf Fields Containing Crumb Rubber Infill, maj 2008
- [8] Lim, L. and Walker, R., An Assessment of Chemical Leaching, Releases to Air and Temperature at Crumb-Rubber Infilled Synthetic Turf Fields, New York State Department of Environmental Conservation and Department of Health, maj 2009
- [9] NYS DEC Part 703: Surface Water and Groundwater Quality Standards and Groundwater Effluent Limitations, 2014
- [10] U.S. Environmental Protection Agency, A Scoping-Level Field Monitoring Study of Synthetic Turf Fields and Playgrounds, EPA/600/R-09/135, listopad 2009
- [11] California Department of Resources Recycling and Recovery, Safety Study of Artificial Turf Containing Crumb Rubber Infill Made From Recycled Tires: Measurements of Chemicals and Particulates in the Air, Bacteria in the Turf, and Skin Abrasions Caused by Contact with the Surface, 2010
- [12] PN-EN 12457-4:2006 Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie. Badanie zgodności dotyczące wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)
- [13] DIN 18035-6:2014-12, Załącznik A. Tereny sportowe – Część 6: Nawierzchnie syntetyczne. (DIN 18035-6:2014-12, Sports ground – Part 6. Synthetic surfaces)