

Odzież chroniąca przed działaniem szkodliwych rozpuszczalników organicznych w zakresie zachowania parametrów ochronnych podczas użytkowania w różnych warunkach temperatury otoczenia

Materiały informacyjne dla użytkowników odzieży

**mgr inż. Krzysztof Łęzak, CIOP-PIB
2013 r.**

Według Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy (EU OSHA) każdego roku w Europie dochodzi do 7 000 zgonów związanych z narażeniem na niebezpieczne substancje chemiczne w miejscu pracy. Oznacza to, że 10 razy więcej pracowników umiera na skutek kontaktu z substancjami niebezpiecznymi niż na skutek wypadków przy pracy. 19 % pracowników UE narażonych jest na trujące opary przez przynajmniej jedną czwartą czasu pracy, a dla 15 % pracowników obsługa substancji niebezpiecznych jest częścią ich codziennej pracy. Jest to konsekwencją wykorzystywania w sferze współczesnych technologii ok. 300 tys. substancji i preparatów chemicznych. Najliczniejszą grupę zużywanych na świecie substancji stanowią rozpuszczalniki, z czego ok. 20 % to lotne rozpuszczalniki organiczne (min. etanol, izopropanol, aceton, toluen, ksylen lub ich mieszaniny).

Substancje chemiczne, w zależności od ich właściwości fizykochemicznych i toksycznych, mogą działać na skórę drażniąco, zapalnie, łączyć się z białkami i powodować stan uczulenia. Mogą również przenikać przez skórę do krwi i wywoływać zmiany ustrojowe do skutków śmiertelnych włącznie. Zatrucia przez skórę to druga, po zatruciach przez układ oddechowy, przyczyna zatrucia organizmu. Tak więc ocena narażenia na czynniki chemiczne występujące w środowisku pracy powinna uwzględniać narażenie skóry – tzw. narażenia dermalnego [1]. Jest ono definiowane jako ilość substancji chemicznej mającej kontakt z zewnętrznymi warstwami skóry, która może być przez nią absorbowana, wykazując działanie układowe i/lub może powodować działanie miejscowe na skórze [2,3,4].

Kontakt z niebezpiecznymi substancjami chemicznymi występuje praktycznie we wszystkich branżach przemysłowych: najczęściej przy otwieraniu opakowań, przelewaniu i mieszaniu, podczas wykonywania określonych procesów technologicznych, konfekcjonowania wytwarzanych preparatów (np. środków czystości, klejów, zapraw itp.) [5]. Pracownicy przeprowadzający utylizację odpadów chemicznych narażeni są na działanie substancji chemicznych o nierozpoznanym składzie, zwłaszcza w przypadku ich niewłaściwego przechowywania (w Polsce tzw. mogielniki). W rolnictwie i ogrodnictwie podczas wykonywania zabiegów chemizacyjnych stosowane są środki ochrony roślin o dużej toksyczności i szkodliwym oddziaływaniu na zdrowie i życie z uwagi na dużą zdolność kumulowania się w organizmie. [6,7].

Aby zatem skutecznie przeciwdziałać szkodliwemu oddziaływaniu ciekłych i gazowych substancji chemicznych w wielu przypadkach konieczne jest stosowanie środków ochrony indywidualnej w tym odzieży i rękawic ochronnych.

Odzież chroniącą przed działaniem substancji chemicznych zgodnie z dyrektywą 89/686/EWG (Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 grudnia 2005 r.) zalicza się ją do środków ochrony indywidualnej III kategorii [8] podlegających ocenie typu WE. Dzieli się ona na 6 typów w tym 4 wymienione poniżej to odzież, która wytwarzana jest z materiałów powleczonych:

- typ 1 i 2 odzież chroniąca przed działaniem szkodliwych gazów, par, cieczy i drobnych cząstek stałych (zgodnie z PN-EN 943-1:2005 i PN-EN 943-2:2005) [9,10],
- typ 3 odzież chroniąca przed działaniem strumienia cieczy
- typ 4 odzież chroniąca przed działaniem rozpylonej cieczy (zgodnie z 14605+A1:2010)[11].

Na rusunku 1 przedstawiono przykłady odzieży chroniącej przed działaniem ciekłych substancji chemicznych wykonanej z materiałów powleczonych elastomerami.



Rys 1. Przykłady obecnie stosowanej odzieży chroniącej przed działaniem ciekłych substancji chemicznych wykonanej z materiałów powleczonych cienkimi warstwami elastomerów.

Do ich wytwarzania stosowane są różnego rodzaju błony i materiały powleczone stanowiące kompozycję cienkościennych powleczeń z różnego rodzaju elastomerów i nośników włókienniczych (najczęściej z włókien poliamidowych lub poliestrowych). Materiałami najbardziej odpornymi na działanie czynników chemicznych, wykorzystywanymi w konstrukcjach odzieży barierowej są materiały powleczone dwustronnie, np. nośnik wykonany z tkaniny poliamidowej powleczony dwustronnie poli(chlorkiem winylu) (PVC), kauczukiem butylowym (IIR) itd. Powleczenie dwustronne może być również kombinacją nośnika i dwóch różnych polimerów np.: kauczuku chloroprenowego (CR) i kauczuku butylowego (IIR), tetrafluoroetylen (TFE) i chlorosulfonowanego polietylen (CSPE) itd. Głównie właściwości elastomerowych warstw powleczenia warunkują barierowość wobec działania chemikaliów.

Odporności na przenikanie szkodliwych substancji chemicznych w/w typów odzieży (w tym odporności szwów, zapięć, połączeń itd.) są określane w postaci klas w zależności od tzw. czasu przebicia i powinny być zestawiane przez producentów odzieży w tzw. karcie charakterystyki chemicznej załączanej do każdego egzemplarza odzieży.

Czas przebicia materiału przez daną substancję tj. czas, po którym szybkość przenikania osiąga wartość $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$ określa maksymalny, bezpieczny czas przebywania w odzieży w środowisku danej substancji chemicznej.

Klasyfikację materiałów pod względem odporności na przenikanie substancji chemicznych zgodnie z PN-EN ISO 6529:2005 przedstawiono w tabeli 1 [12].

Tabela 1. Klasyfikacja materiałów pod względem odporności na przenikanie substancji chemicznych

Klasa odporności	Czas przebicia materiału [min]
6	> 480
5	> 240
4	> 120
3	> 60
2	> 30
1	> 10

Temperatura jest jednym z czynników nierozdzielnie związanym ze środowiskiem pracy. Determinuje ona właściwości zarówno materiałów elastomerowych jak i substancji chemicznych, a zwłaszcza lotnych rozpuszczalników organicznych. Ich interakcja przy wzajemnym kontakcie, w tym zjawisko przenikania w naturalny sposób jest również od niej zależna. Dlatego przenikanie jest wypadkową właściwości materiałów powleczonych elastomerami (błon elastomerowych), penetrującej

substancji chemicznej i jej stężenia oraz temperatury otoczenia. Ma to szczególne znaczenie w praktyce gdyż te same egzemplarze odzieży ochronnej eksponowane są na działanie różnych temperatur w zakresie (+50 / -30) °C - wynika to z faktu stosowania ich w różnych warunkach (np. w warunkach letnich i zimowych).

Motorem procesu przenikania jest różnica stężeń substancji przed i za materiałem barierowym. Kontakt materiału barierowego z rozpuszczalnikiem powoduje sorpcję rozpuszczalnika na jego powierzchni, spęczniecie struktury, dyfuzję cząsteczek cieczy do elastomeru i desorpcję po przeciwnej stronie bariery. Na przebieg tych procesów istotny wpływ ma temperatura. „Stres cieplny” przy przejściu od temperatury dodatniej do ujemnej oraz dłuższe przebywanie w skrajnych temperaturach może zmieniać odporność chemiczną materiałów barierowych i tym samym niekorzystnie wpływać na bezpieczeństwo użytkownika odzieży.

Z tego względu niezwykle istotne są badania, dzięki którym można określić ilościowo proces przenikania tych substancji przez materiały barierowe w rzeczywistej temperaturze użytkowania odzieży. Pozwalają one na określenie bezpiecznego czasu ich stosowania w czasie ekspozycji na działanie rozpuszczalników i właściwy dobór do konkretnych warunków zagrożenia.

Obecnie badania przenikania w układzie rozpuszczalnik – materiał elastomerowy stosowany na barierową odzież ochronną prowadzone są głównie w warunkach temperatury normalnej, tj. ok. 20 °C. Jednak w praktyce ta sama odzież ochronna eksponowana jest w trakcie użytkowania na działanie różnych temperatur wynikających z różnych warunków otoczenia. Na podstawie danych literaturowych jak również w oparciu o wyniki badań pilotażowych przeprowadzonych w CIOP-PIB można stwierdzić, że temperatura otoczenia wpływa na kinetykę procesu przenikania substancji chemicznych przez elastomerowe materiały barierowe. Nie ma w tym zakresie uniwersalnych zależności. Badania tego procesu należy prowadzić dla konkretnych układów elastomer – substancja chemiczna – temperatura otoczenia. Dlatego w Zakładzie Ochron Osobistych CIOP-PIB w ramach II etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” opracowano metodę badania przenikania rozpuszczalników organicznych przez elastomerowe materiały barierowe w warunkach niskich temperatur. Pozwala ona w pełni prowadzić eksperymenty w tym zakresie w warunkach niskich temperatur.

Literatura

1. M. Pośniak, M Galwas *Ocena narażenia dermalnego* Bezpieczeństwo Pracy 11-2007. B.
2. Van Wendel de Joode, R. Vermeulen, J. J. Van Hemmen, W. Fransman, H. Kromhout: *Accuracy of a semiquantitative method for Dermal Exposure Assessment (DREAM)*. *Occup. Environ. Med.*, 2005, 62, 623 – 632.
3. N. D. Warren, H. Marquart, Y. Christopher, J. Laitinen, J. J. Van Hemmen: *Task-based Dermal Exposure Models for Regulatory Risk Assessment*, *Ann. Occup. Hyg.*, 2006, 50, 491 – 503.
4. Rocznik statystyczny 2005. GUS, Warszawa 2005.
5. Majchrzycka K., Pościk A. (red.): CIOP-PIB, Warszawa 2007, 54-55
6. Pawłowska Z.: *Dobór zestawów ochron dla przykładowych stanowisk pracy w rolnictwie przy stosowaniu pestycydów*. CIOP, Warszawa 1977.
7. Majczakowa W: *Narażenie pracowników rolnictwa na pestycydy drogą wziewną i przez skórę*. *W: Medycyna Wiejska 1982, XVII, z. 3-4.*
8. Dyrektywa Europejskiej Wspólnoty Gospodarczej dotycząca środków ochrony indywidualnej 89/686/EWG
9. PN-EN 943-1:2005 *Odzież chroniąca przed ciekłymi i gazowymi chemikaliami, łącznie z aerozolami i cząstkami stałymi -- Część 1: Wymagania dotyczące wentylowanych i niewentylowanych, gazoszczelnych (Typ 1) i niegazoszczelnych (Typ 2) ubiorów ochronnych.*
10. PN-EN 943-2:2005 *Odzież chroniąca przed ciekłymi i gazowymi chemikaliami, łącznie z aerozolami i cząstkami stałymi -- Część 2: Wymagania dotyczące gazoszczelnych ubiorów ochronnych (Typ 1) przeznaczonych dla zespołów ratowniczych (ET).*

11. PN-EN 14605+A1:2010 *Odzież chroniąca przed ciekłymi chemikaliami -- Wymagania dotyczące odzieży ochraniającej całe ciało, z połączeniami nieprzepuszczającymi cieczy w postaci płynnej (Typ 3) lub rozpylonej (Typ 4), łącznie z wyrobami zapewniającymi tylko częściową ochronę ciała (Typy PB[3] i PB[4]).*
12. PN-EN ISO 6529:2005 *Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi. Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów.*
13. PN-EN ISO 6529:2005 *Odzież ochronna. Ochrona przed substancjami chemicznymi. Wyznaczanie odporności materiałów na odzież ochronną na przenikanie cieczy i gazów.*

Publikacja opracowana na podstawie wyników II etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, sfinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy-Państwowy Instytut Badawczy. Zadanie nr 03.A.06 pn. „Opracowanie metody badania procesu przenikania rozpuszczalników organicznych w warunkach niskich temperatur przez barierowe materiały powleczone modyfikowane nanonapełniaczami”