

Środki ochrony skóry zabezpieczające przed substancjami organicznymi

mgr inż. JOANNA KURPIEWSKA

e-mail: jokur@ciop.pl

dr inż. JOLANTA LIWKOWICZ

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa

ul. Czerniakowska 16

Słowa kluczowe: dermatozy zawodowe, środki ochrony skóry, metody badań środków ochrony skóry.

Keywords: occupational dermatoses, skin protection measures, methods of testing skin protection measures.

Streszczenie

W artykule omówiono wpływ substancji organicznych na skórę ludzką oraz środki ochrony skóry – hydrofilowe preparaty barierowe chroniące przed ich drażniącym działaniem. Środki ochrony skóry – kremy i żele, są stosowane w profilaktyce dermatoz zawodowych.

Przedstawiono także opracowane w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym techniczne metody badania właściwości barierowych pięciu dostępnych na

rynku hydrofilowych środków ochrony skóry. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że badane preparaty mają zróżnicowane właściwości ochronne. Ponieważ oprócz produktów o dobrej jakości chroniących skórę, w sprzedaży znajdują się produkty mało wartościowe, opracowane metody pozwalają na dobór do stosowania na stanowiskach pracy preparatów o najlepszych właściwościach ochronnych.

Summary

Skin protection measures are very helpful in prevention of occupational dermatoses. This study discusses the influence of organic substances on human skin and barriers protecting against these irritating effects. This study also present tests of the effectiveness of five skin

protection products with technical methods. Barrier properties of these products differ significantly. Presented test methods are very helpful in selecting product with the best protective properties and barrier creams from care creams.

WPROWADZENIE

Choroby skóry zajmują bardzo istotne miejsce wśród wszystkich chorób zawodowych w środowisku pracy. Kontaktowe zapalenie skóry (CD, *contact dermatitis*) na tle podrażnień i alergii (dermatozy) jest jedną z najczęściej rozpoznawalnych chorób zawodowych. Zmiany występujące w kontaktowym zapaleniu skóry lokalizują się najczęściej na powierzchni: dłoni, twarzy i szyi. Są one często powodem przewlekłej choroby dermatologicznej, która wymaga opieki medycznej. Kontaktowe zapalenie skóry jest trzecią z najczęstszych przyczyn konsultacji dermatologicznych (Cao, Taylor 2008).

O powszechności występowania kontaktowego zapalenia skóry świadczy fakt, że dotyczy ono około 22,5 ÷ 33% (w zależności od państwa) populacji europejskiej i występuje praktycznie we wszystkich sektorach przemysłu i biznesu. Kontaktowe zapalenie skóry, wyprysk czy egzema należą do najczęstszych przyczyn niezdolności pracowników do pracy, które stwarzają konieczność przekwalifikowania pracownika, a nawet orzeczenia inwalidztwa. Powoduje to ponoszenie znacznych nakładów finansowych przez: państwo, firmy ubezpieczeniowe i pracodawców, wynikających z: kosztów leczenia, rent, odszkodowań i absencji w pracy (European Commission... 2012). Szacuje się, że zawodowe choroby skóry kosztują Unię Europejską około 600 mln euro rocznie, czyli około 3 mln dni roboczych uważa się za stracone (Kurpiewska, Liwkowicz 2011; Keegel i in. 2009).

W Polsce według danych Ministerstwa Pracy i Polityki Społecznej choroby zawodowe skóry znajdują się na szóstym miejscu pod względem liczby zachorowań wśród ogólnej liczby chorób zawodowych (Ocena... 2010). Należy zauważyć, że o ile w Niemczech notuje się 20 000 nowych przypadków zachorowań rocznie, to w Polsce jest ich kilkaset; prawdopodobnie nie jest to wynikiem lepszego stanu warunków pracy, lecz raczej słabym stanem krajowej diagnostyki.

Zachorowanie na zawodowe kontaktowe choroby skóry (OCD, *occupational contact dermatitis*) jest wypadkową indywidualnej podatności człowieka (czynniki endogeniczne) oraz występującego narażenia (czynniki egzogeniczne). Kontakt skóry z czynnikiem drażnią-

cym i/lub alergizującym stanowi przyczynę pojawienia się kontaktowego zapalenia skóry. Większość (95%) spośród związanych z pracą dermatoz jest podtypami zawodowych kontaktowych chorób skóry, pozostałe dermatozy stanowią inne jednostki chorobowe, takie jak: pokrzywka, trądziki olejowe i chlorowe, leukodermia pochodzenia chemicznego oraz infekcje (European Agency... 2008).

Kliniczny obraz zawodowych kontaktowych chorób skóry charakteryzuje szeroki zakres takich objawów, jak: swędzenie, pieczenie, zaczerwienienie, łuszczenie się naskórka, wysypka, pęcherzyki, skupiska grudek, spękanie, liszowacenie i rogowacenie naskórka.

Czynnikami drażniącymi skórę mogą być: mydła, środki czyszczące, detergenty, roztwory kwasów, zasad i soli, rozpuszczalniki organiczne, oleje, smary, smoły, tworzywa sztuczne, żywice, farby, lakiery, barwniki, cement, wapno, niektóre rośliny, rękawiczki z gumy naturalnej, a nawet woda (Kręcisz, Kieć-Świerczyńska 2007).

Wiele substancji chemicznych wchłania się przez skórę i wywiera działanie toksyczne, np. przenika przez skórę do organizmu dinitrotoluen (DNT), substrat do produkcji elastycznych pianek poliuretanowych i materiałów wybuchowych. Monitoring biologiczny pracowników narażonych na dinitrotoluen wykazał większe ilości metabolitów w moczu niż wynikałoby to ze stężeń dinitrotolenu w środowisku pracy. Autorzy badań przyjęli, że przyczyną jest wchłanianie dinitrotolenu przez skórę. Natomiast dla *p*-nitrotolenu istnieją dane klasyfikujące go jako związek potencjalnie toksyczny przy działaniu na skórę (Sapota, Skrzypińska-Gawrysiak 2009). Również łatwo wchłania się przez skórę 1,2,3-trichloropropan (TCP), który jest stosowany jako produkt pośredni do produkcji polimerów oraz środek czyszczący, odłuszczący, do usuwania farb i lakierów. Nanoszenie dawki 250 mg/kg masy ciała 1,2,3-trichloropropanu na skórę królików spowodowało: padnięcia zwierząt, silne działanie drażniące na skórę oraz zmiany w narządach wewnętrznych, wskazujące na wchłanianie się związku przez skórę (Skowroń 2009).

Jednym z najszybciej wchłanianych przez skórę związków jest tetrachlorek węgla, który jest stosowany na przykład do produkcji pianek z tworzyw sztucznych i w gaśnicach. Szybkość wchłaniania tetrachloru węgla przez skórę wynosi $0,59 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$ (Jakubowski 2011).

W celu zabezpieczenia skóry rąk przed kontaktem ze szkodliwymi substancjami stosuje się odpowiednio dobrane rękawice wykonane z: gumy naturalnej, poliakrylonitrylu, polichloroprenu, polichloru winylu, polialkoholu winylowego i kauczuku butylowego. Jednak na nie-

których stanowiskach pracy rękawic używać nie wolno, na przykład przy obrabiarkach czy innych urządzeniach z elementami wirującymi, które mogłyby pochwycić rękawicę i zmiażdżyć dłoń (szlifierza, frezera, tokarza). Na innych stanowiskach pracy, na których konieczna jest sprawność manualna (np. na stanowisku modelarza, konserwatora dzieł sztuki) lub pracują osoby uczulone na materiał rękawic ochronnych, jedynym sposobem ograniczenia kontaktu skóry rąk z substancjami drażniącymi jest zastosowanie środków ochrony skóry.

ŚRODKI OCHRONY SKÓRY

Środki ochrony skóry dzielą się na preparaty hydrofilowe – zabezpieczające przed substancjami organicznymi, nierozpuszczającymi się w wodzie, hydrofobowe – zabezpieczające przed wodą i substancjami w niej rozpuszczonymi oraz chroniące przed promieniowaniem UV.

Żele hydrofilowe zabezpieczające skórę przed substancjami organicznymi: olejami, smarami, rozpuszczalnikami, wszelkimi substancjami brudzącymi, po naniesieniu na skórę wysychają i tworzą cienki, elastyczny film – powłokę zabezpieczającą przed substancjami szkodliwymi. Preparaty te wraz z zabrudzeniem łatwo zmywają się wodą (Kurpiewska, Liwkowicz 2008; Brown 2004).

Środki ochrony skóry są wytwarzane w różnorodnym asortymencie, w handlu znajduje się kilkadziesiąt produktów tego typu.

Problem stanowi brak metod badania i norm, określających minimalne wymagania dla tych produktów oraz związany z tym brak certyfikacji, niezbędnej w przypadku ochron indywidualnych. Opracowanie metod badania tych preparatów jest niezwykle ważne, ponieważ oprócz produktów o dobrej jakości, chroniących skórę, w handlu znajdują się produkty mało wartościowe. Zdarza się, że zwykły krem pielęgnacyjny jest oferowany jako ochronny.

Prawidłowy dobór środka ochronnego jest zagadnieniem ważnym z następujących przyczyn:

- choroby skóry znajdują się na czołowych miejscach listy chorób zawodowych w Niemczech, Wielkiej Brytanii, Finlandii i USA

- kontaktowe schorzenia skóry są trudne do wyleczenia i powodują wiele przykrych dolegliwości

- leczenie tych schorzeń wiąże się z dużymi nakładami finansowymi

- kosmetyczne preparaty pielęgnacyjne są powszechnie stosowane jako ochronne, co jest niedopuszczalne i przynosi szkodę stosującym je pracownikom

- skuteczna ochrona skóry jest elementem profilaktyki zawodowych kontaktowych chorób skóry

- stosowanie efektywnego środka ochrony skóry wpłynie na poprawę bezpieczeństwa i higieny pracy, a także zmniejszy koszty związane z leczeniem dermatoz.

Metody badania hydrofilowych środków ochrony skóry

W celu sprawdzenia skuteczności środków ochrony skóry na działanie szkodliwych substancji stosuje się rozmaite metody – w warunkach *in vivo* (testy na ludziach i na zwierzętach) oraz w warunkach *in vitro*. Pierwsze badania były prowadzone na zwierzętach. Badano stężenie rozpuszczalnika we krwi, stosowano testy podrażnieniowe, dokonano histologicznej oceny zmian na skórze chronionej i niechronionej preparatem barierowym, które powstały po działaniu: rozpuszczalników organicznych, olejów, kwasów, zasad i detergentów (Goh 1991; Starek 1990). Stosując nowoczesne metody badania fizjologii skóry: korneometrię, pH-metrię,

sebumetrię, pomiar transepidermalnej utraty wody oraz metodę Dopplera, próbowano określić wpływ środków ochronnych na skórę. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że preparaty ochronne mogą zmniejszać możliwość wystąpienia kontaktowego zapalenia skóry lub skłonność do uczuleń (Gabard, Treffel 2001; Perrenoud i in. 2001; Berndt i in. 2000). Jednak metody w warunkach in vivo nie zawsze dają wyniki ilościowe, a

organizmy żywe różnią się predyspozycjami osobniczymi. Metody te nie są więc przydatne do ewentualnej certyfikacji środków ochrony skóry.

Aby umożliwić obiektywne badania i ocenę właściwości barierowych hydrofilowych środków ochrony skóry w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym opracowano metody techniczne (Kryteria... 2012).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem niniejszej pracy było zbadanie i porównanie, zgodnie z opracowanymi metodami, pięciu dostępnych na rynku preparatów hydrofilowych, które oznaczono literami: A, B, C, D, E.

Materiały i metody

Materiał doświadczalny stanowiły dostępne na rynku kremy ochronne, w tym preparat opracowany przez CIOP-PIB. Kremy barierowe oznakowano następująco:

- A – krem do rąk, zapobiegający wysuszeniu i pękaniu skóry
- B – żel ochronny powłokowy chroniący przed działaniem: rozpuszczalników organicznych, olejów, tłuszczów roślinnych i zwierzęcych, a także przed pigmentami, pyłami, lakierami i żywicami
- C – krem ochronny zabezpieczający i ułatwiający zmywanie skóry narażonej na działanie: farb, olejów, rozpuszczalników i grafitu
- D – krem zabezpieczający przed działaniem: rozpuszczalników organicznych, farb oraz organicznych substancji brudzących
- E – krem zabezpieczający i ułatwiający mycie skóry narażonej na brud pochodzenia olejowego chroniący przed szkodliwym działaniem organicznych rozpuszczalników. Krem stosuje się przy pracach z: olejami,

farbami, lakierami, smarami, grafitem, pyłami metali i sadzą.

Do przeprowadzenia badań odporności preparatów na działanie substancji organicznych użyto: octanu etylu (cz.d.a. POCH), oleju silnikowego firmy Castrol, smaru maszynowego Towot Tedex oraz lakieru Autorenolak firmy Nobiles.

W celu oceny właściwości hydrofilowych środków ochrony skóry wykorzystano opracowane w CIOP-PIB metody techniczne, pozwalające zbadać je w zakresie:

- odporności preparatu na działanie bezwodnych rozpuszczalników organicznych – wyznaczenie czasu przenikania octanu etylu przez żel/ krem ochronny, z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (tab. 1.)
- odporności preparatu na działanie oleju/smaru – wyznaczenie szybkości przesiąkania olejów/smarów przez krem/żel ochronny metodą planimetryczną (tab. 2. i 3.)
- odporności preparatu na działanie lakieru – określenie właściwości antyadhezyjnych, tj. łatwości usuwania zaschniętego lakieru z powierzchni pokrytej badanym preparatem metodą siatki nacięć.

Wyniki badań zamieszczono w tabelach 1. ÷ 4.

Tabela 1.**Czas przebiccia octanu etylu przez membrany gumowe pokryte badanymi środkami ochronnymi**

| Preparat | Średni czas przebiccia octanu etylu, BT , min | Czas przenikania octanu etylu, P_K , min | Odchylenie standardowe | Współczynnik zmienności, % |
|-----------|---|--|------------------------|----------------------------|
| Bez kremu | 7,868 ($BT_{0\text{śr}}$) | 0,00 | – | – |
| A | 8,890 ($BT_{K\text{śr}}$) | 1,02 | 0,430 | 4,8 |
| B | 30,634 ($BT_{Z\text{śr}}$) | 22,77 | 0,525 | 1,7 |
| C | 8,277 ($BT_{K\text{śr}}$) | 0,41 | 0,371 | 4,5 |
| D | 8,780 ($BT_{K\text{śr}}$) | 0,91 | 0,030 | 0,3 |
| E | 9,980 ($BT_{K\text{śr}}$) | 2,11 | 0,181 | 1,8 |

Czas przebiccia octanu etylu przez membranę niepokrytą środkiem ochronnym wynosi 7,89 min. Preparaty A, C i D wydłużają czas przenikania rozpuszczalnika przez membranę nimi pokrytą

tylko o około 1 min, co oznacza brak odporności. Preparat E wykazuje czas przenikania 2,11 min. Najlepszą odporność wykazuje preparat B – czas przenikania 22,7 min.

Tabela 2.**Wyniki pomiaru na membranie celulozowej powierzchni pola nasiąkniętego olejem typu Castrol (20 μ l)**

| Preparat | Średnie pole nasiąkniętej olejem próbki P , cm^2 | Zmniejszenie nasiąkliwości próbki Z , % | Odchylenie standardowe | Współczynnik zmienności, % |
|-----------|---|---|------------------------|----------------------------|
| Bez kremu | 4,183 ($P_{0\text{śr}}$) | 0,00 | – | – |
| A | 4,122 ($P_{K\text{śr}}$) | 1,46 | 0,309 | 7,5 |
| B | 0,087 ($P_{Z\text{śr}}$) | 97,92 | 0,019 | 22,1 |
| C | 2,547 ($P_{K\text{śr}}$) | 39,11 | 0,276 | 10,8 |
| D | 0,839 ($P_{K\text{śr}}$) | 79,94 | 0,185 | 22,1 |
| E | 1,979 ($P_{K\text{śr}}$) | 52,69 | 0,042 | 2,1 |

Membrana celulozowa niepokryta preparatem ochronnym i poddana działaniu oleju wykazuje całkowity brak odporności. Po pokryciu membrany środkami ochronnymi nasiąkliwość zmniejsza się w zależności od zastosowanego preparatu. Próbka pokryta preparatem B prawie wcale nie nasiąka olejem. Krem D zmniejsza

nasiąkliwość próbki o 79,94%, krem E o 52,69%, a krem C o 39,11%. Krem A zmniejsza nasiąkliwość zaledwie o 1,46%, tym samym wykazuje brak odporności na działanie oleju, a powierzchnia nasiąknięta olejem dla próbki pokrytej tym preparatem jest tylko o 1,46% mniejsza niż dla samej membrany.

Tabela 3.**Wyniki pomiaru na membranie celulozowej powierzchni pola nasiąkniętego smarem typu towot (0,1 g)**

| Preparat | Średnie pole nasiąkniętej smarem próbki P , cm^2 | Zmniejszenie nasiąkliwości próbki Z , % | Odchylenie standardowe | Współczynnik zmienności, % |
|-----------|---|---|------------------------|----------------------------|
| Bez kremu | 0,820 ($P_{0\text{śr}}$) | 0,00 | – | – |
| A | 0,733 ($P_{K\text{śr}}$) | 10,67 | 0,016 | 2,2 |
| B | 0,015 ($P_{Z\text{śr}}$) | 98,20 | 0,004 | 24,0 |
| C | 0,221 ($P_{K\text{śr}}$) | 73,05 | 0,006 | 2,9 |
| D | 0,117 ($P_{K\text{śr}}$) | 85,70 | 0,001 | 0,8 |
| E | 0,140 ($P_{K\text{śr}}$) | 82,98 | 0,006 | 4,2 |

Membrana celulozowa niepokryta preparatem ochronnym jest nieodporna na działanie smaru. Po pokryciu membrany środkami ochronnymi nasiąkliwość się zmniejsza, w zależności od zastosowanego preparatu. Preparat B zmniejsza nasiąkliwość o 98%. Preparaty C, D i E zmniejszają nasiąkliwość odpowiednio o: 73,05; 85,7 i 82,98%, co

oznacza, że powierzchnia nasiąknięta olejem jest o więcej niż 70% mniejsza niż próbki niepokrytej kremem/żelem. Krem A zmniejsza nasiąkliwość o 10,67% i wykazuje brak odporności na działanie smaru, gdyż powierzchnia nasiąknięta smarem dla próbki pokrytej tym preparatem jest tylko o 10,67% mniejsza niż dla samej membrany.

Tabela 4.

Wyniki badania właściwości antyadhezyjnych (lakier typu Autorenolak)

| Preparat | Średni procent usuniętego lakieru, % | Odchylenie standardowe | Współczynnik zmienności, % |
|-----------|--------------------------------------|------------------------|----------------------------|
| Bez kremu | 0 | – | – |
| A | 22,4 | 0,25 | 11,2 |
| B | 97,6 | 0,25 | 2,6 |
| C | 46,4 | 0,23 | 4,9 |
| D | 58,4 | 0,32 | 5,5 |
| E | 98,0 | 0,23 | 2,4 |

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań stwierdzono, że najłabsze właściwości antyadhezyjne ma preparat A. Pozwala on na usunięcie z powierzchni nim pokrytej około

22% lakieru. Po zastosowaniu preparatów C i D lakier można usunąć (około 46,4 i 58,4%). Preparaty B i E pozwalają na usunięcie ponad 95% lakieru.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku przeprowadzonych metodami technicznymi badań właściwości barierowych hydrofilowych środków ochrony skóry stwierdzono, że badane preparaty mają zróżnicowane właściwości ochronne. Najlepszym preparatem hydrofilowym jest preparat B, ponieważ wykazuje bardzo dobrą odporność na działanie: octanu etylu, oleju, smaru, a także ma najlepsze właściwości antyadhezyjne. Natomiast preparat A jest bardziej kremem pielęgnacyjnym, wykazuje najłabsze właściwości barierowe, a jego skuteczność ochrony skóry jest bardzo mała.

Techniczne metody badania środków ochrony skóry mogą być zastosowane przy certyfikacji tych produktów. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzające właściwości barierowe pozwalają na dobór preparatu o najlepszych właściwościach barierowych i wyeliminowanie

preparatów mało skutecznych, zwłaszcza stosowania kremów pielęgnacyjnych, przeznaczonych do aplikacji po pracy.

Stosowanie odpowiednich środków ochrony skóry ograniczy liczbę zachorowań na dermatozy, a także zmniejszy koszty ponoszone przez państwo: absencji w zakładach pracy, leczenia oraz zasiłków z tytułu niezdolności do pracy.

Na podstawie uzyskanych wyników opracowano (zamieszczone w Załączniku) trzy procedury badania:

- odporności preparatu na działanie bezwodnych rozpuszczalników organicznych
- odporności preparatu na działanie oleju/smaru
- właściwości antyadhezyjnych preparatów ochronnych.

PIŚMIENNICTWO

- Berndt U., Wigger-Alberti W., Gabard B., Elsner P. (2000) Efficacy of a barrier cream and its vehicle as protective measures against occupational irritant contact dermatitis. *Contact Dermatitis* 42, 77–80.
- Brown T. (2004) Strategies for prevention: occupational contact dermatitis. *Occupational Medicine* 54, 450–457.
- Cao L.Y., Taylor J.S. (2008) Contact dermatitis and related disorders. 2 *Dermatology*. ACP Medicine. [Red.] D.C. Dale, D.D. Federmann. BC Decker Inc. Hamilton [http://www.acpmedicine.com – wrzesień 2012].
- European Agency for Safety and Health at Work (2008) European Risk Observatory report: Occupational skin diseases and dermal exposure in the EU (EU-25) [http://osha.europa.eu/en/publications/reports/TE7007049E_NC_skin_diseases].
- European Commission – Health in Europe: Information and data interface (2012) [http://ec.europa.eu/health/major_chronic_diseases/diseases/work_health/index_en.htm#fragment2].
- Gabard B., Treffel P. (2001) Pre-clinical development of a new skin protection cream. *Occupational and Environmental Dermatology* 49, 59–66.
- Goh C.L. (1991) Cutting oil dermatitis on guinea pig skin. (I). Cutting oil dermatitis and barrier cream. *Contact Dermatitis* 24, 81–85.
- Jakubowski M. (2011) Tetrachlorek węgla. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *PiMOŚP* 4 (70), 119–150.
- Keegel T., Moyle M., Dharmage S., Frowen K., Nixon R. (2009) The epidemiology of occupational contact dermatitis (1990–2007): a systematic review. *International Journal of Dermatology*, vol.48 (6), 571–578.
- Kręcisz B., Kieć-Świerczyńska M. (2007) Zagrożenia dermatologiczne wywołane środowiskiem pracy. *Praca i Zdrowie* 4, 22–24.
- Kryteria oceny zgodności pod względem bezpieczeństwa i ochrony zdrowia. KOW/Z-02/12. Środki ochrony skóry. ICS 13.340.99. Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Ośrodek Certyfikacji Wyrobów. Żele i kremy hydrofilowe chroniące przed bezwodnymi rozpuszczalnikami i substancjami organicznymi.
- Kurpiewska J., Liwkowicz J. (2008) Hydrożele jako składniki hydrofilowych środków ochrony skóry. *Chemicznik* 2, 78–80.
- Kurpiewska J., Liwkowicz J. (2011) Występowanie zawodowych chorób skóry w Unii Europejskiej. *Bezpieczeństwo Pracy* 6, 24–26.
- Ocena stanu bezpieczeństwa i higieny pracy w 2009 r. (2010) Warszawa, Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej, czerwiec, 13–16.
- Perrenoud Z., D., Gallezot D., Lubbe J., Akapko C., Ruffieux C., van Melle G., Pittet D. (2001) Effect of a protective cream against skin irritation associated with hand hygiene practices. *Occupational and Environmental Dermatology* 49, 91–94.
- Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M. (2009) Dinitrotoluen – mieszanina izomerów. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *PiMOŚP* 1(59), 1–34.
- Skowroń J. (2009) 1,2,3-Trichloropropan. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. *PiMOŚ* 1(59), 69–104.
- Starek A. (1990) Wchłanianie fenolu z roztworów wodnych przez skórę u szczurów. *Folia Medica Cracoviensia* 31, 4, 266–278.

PROCEDURY BADAWCZE

Wytyczne ogólne

Przed wykonaniem badania kremy i nośniki należy aklimatyzować przez 24 h w temperaturze (23 ± 2) °C.

Pomiary powinny być wykonywane przy zachowaniu tych samych warunków środowiskowych, tj.: temperatury pokojowej i wilgotności względnej, utrzymywanych z dokładnością: temperatura ± 2 °C, wilgotność $\pm 10\%$.

PROCEDURA BADANIA ODPORNOŚCI PREPARATU NA DZIAŁANIE BEZWODNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW ORGANICZNYCH

1. Zakres metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze wykorzystuje się do badania odporności preparatu na działanie bezwodnych rozpuszczalników. Podczas badania stosuje się detekcję płomieniowo-jonizacyjną.

Metoda ta służy także do badania odporności kremu/żelu na działanie rozpuszczalników zawartych w farbach/lakierach produkowanych na bazie rozpuszczalników organicznych.

2. Zasada metody

Metoda polega na wyznaczeniu czasu przenikania (czasu, po którym molekuly rozpuszczalnika pojawią się po drugiej stronie próbki) bezwodnych rozpuszczalników organicznych przez warstwę hydrofilowego środka ochrony skóry.

3. Materiały

Obiektem badań są środki ochrony skóry: kremy, maści i żele hydrofilowe chroniące przed rozpuszczalnikami organicznymi (SWW: 1324-316; PKWiU: 24.52.15-0916).

4. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

4.1. Chromatograf gazowy
Stosować chromatograf gazowy z gazem sprężonym do chromatografu: azot jako gaz nośny, powietrze oraz wodór do detektora z wytwornicy wodoru.

4.2. Cyfrowy termometr i miernik wilgotności
Stosować cyfrowy termometr na podczerwień i miernik wilgotności.

4.3. Grubościomierz
Stosować grubościomierz pozwalający na pomiar grubości z dokładnością do 0,01 mm.

4.4. Sekundomierz

4.5. Waga analityczna
Stosować wagę analityczną o dokładności pomiaru 0,0001 g.

4.6. Szklana dwukomorowa cela pomiarowa z teflonowymi uszczelkami
Stosować szklaną dwukomorową celę pomiarową z teflonowymi uszczelkami zgodnie z konwencją podaną w normie PN-EN 374-3:2005.

4.7. Przepływomierz banieczkowy
Stosować przepływomierz banieczkowy 10 cm³.

4.8. Membrany
Stosować membrany z gumy naturalnej o średnicy 30 mm i grubości $0,9 \pm 0,05$ mm.

4.9. Pipeta laboratoryjna, strzykawka gazoszczelna
Stosować pipetę laboratoryjną 10 cm³ i strzykawkę gazoszczelną 50 µl.

4.10. Nożyczki.

5. Procedury przygotowawcze

Membranę zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do 0,001 g, pokryć równomiernie badanym preparatem, a następnie rozprowadzić palcem w jednorazowej rękawiczce gumowej, zważyć ponownie i obliczyć masę naniesionego preparatu. Do badań zastosować membrany pokryte żelem/kremem w ilości $0,035 \text{ g} \pm 20\%$. Przez 10 min kondycjonuje się próbkę w tempe-

raturze (30 ± 3) °C w suszarce. Następnie należy tak umieścić próbkę między komorami celi pomiarowej, aby strona pokryta badanym preparatem była skierowana do góry. Zmontowaną celę pomiarową włącza się w obieg gazu nośnego chromatografu.

6. Przeprowadzenie pomiarów

Do górnej komory celi pomiarowej wprowadzić 10 cm^3 zastosowanego w badaniu rozpuszczalnika. Badanie czasu przenikania rozpuszczalnika należy określić zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-EN 374-3:2005. Wyniki pomiarów są rejestrowane w postaci wykresu, będącego zależnością skumulowanej masy rozpuszczalnika w strumieniu gazu nośnego w funkcji czasu. Początkowo jest to linia prosta równoległa do osi x. Badanie jest prowadzone do momentu, gdy zintegrowana powierzchnia pola piku na otrzymanym chromatogramie odpowiada szybkości przenikania na poziomie $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ min}$. Czas odpowiadający tej wartości będzie czasem przenikania (BT_0) rozpuszczalnika dla danej membrany obliczanym w minutach. Badanie przeprowadza się dla pięciu membran niepokrytych preparatem i pięciu membran pokrytych badanym preparatem.

7. Opracowanie wyników pomiarów

Rejestrowanym parametrem jest czas przenikania (BT) rozpuszczalnika przez cienką warstwę badanego preparatu naniesioną na gumową membranę.

Na podstawie uzyskanych wartości czasu przebiccia należy obliczyć: średnie czasy przenikania ($BT_{K/\bar{Z}} \text{ sr}$ i $BT_0 \text{ sr}$), odchylenie standardowe s oraz współczynnik zmienności V , w procentach.

Jeżeli współczynnik V jest większy niż 25%, należy dodatkowo wykonać trzy pomiary i ponownie obliczyć: wartość średnią, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności z całości. Za wynik końcowy oznaczania czasu przenikania ($P_{K/\bar{Z}}$) stosowanego rozpuszczalnika przez badany preparat przyjmuje się różnicę średniego czasu przenikania przez membranę pokrytą preparatem ($BT_{K/\bar{Z}} \text{ sr}$) i średniego czasu przenikania przez membranę niepokrytą preparatem ($BT_0 \text{ sr}$).

Oznaczenie czasu przenikania obliczamy w minutach na podstawie wzoru:

$$P_{K/\bar{Z}} = BT_{K/\bar{Z}} \text{ sr} - BT_0 \text{ sr}.$$

PROCEDURA BADANIA ODPORNOŚCI PREPARATU NA DZIAŁANIE OLEJU/SMARU

1. Zakres metody

Metodę podaną w niniejszej procedurze wykorzystuje się do badania odporności preparatu na działanie oleju/smaru. Badanie przeprowadza się z zastosowaniem planimetru biegunowego.

2. Zasada metody

Badania mające na celu określenie skuteczności kremów i żeli chroniących skórę rąk przed działaniem olejów/smarów wykonuje się metodą polegającą na określeniu szybkości przesiąkania oleju przez warstwę kremu, miarą, której jest wielkość pola powierzchni nasyconej olejem/smarem, który przesiąknął przez próbkę na drugą stronę nośnika po określonym czasie.

3. Materiały

Obiektem badań są hydrofilowe środki ochrony skóry: kremy, maści i żele. Standardowe badanie wykonuje się, stosując olej silnikowy Castrol oraz smar towot.

4. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

4.1. Planimetr biegunowy

4.2. Papier do drukarki

Stosować papier do drukarki Xerox 90 g/m² – nośnik.

4.3. Folia polipropylenowa

Stosować folię polipropylenową o grubości 0,15 mm.

4.4. Czarna farba wodna i pędzelek

Stosować czarną farbę wodną (roztwór około 10-procentowy) i pędzelek.

4.5. Taśma klejąca

Stosować taśmę klejącą typu Scotch.

4.6. Waga laboratoryjna

Stosować wagę laboratoryjną o dokładności ważenia 0,0001 g.

5. Procedury przygotowawcze

Przed badaniem stosowany olej i smar aklimatyzuje się przez 24 h w temperaturze (23±2) °C. Z papieru wycina się kwadraty o wymiarach około 80 x 80 mm, pięć sztuk dla każdego badanego kremu/żelu i pięć jako próbki porównawcze bez preparatu. Na próbki nanosi się około 0,2 g badanego preparatu i dokładnie rozprowadza palcem w jednorazowej rękawiczce gumowej, kondycjonowanej przez 10 min w badanym preparacie. Powierzchnia kwadratu powinna być równomiernie pokryta badanym preparatem. Po naniesieniu preparatu próbki się waży. Do badań użyto kwadratów papieru o naniesieniu kremu 0,0025±20% g.

6. Przeprowadzenie pomiarów

Na próbki ułożone na szklanych cylinderkach i przygotowane według punktu 5., nanieść pipetą laboratoryjną po 20 µl badanego oleju i pozostawić na 150 min w warunkach laboratoryjnych. Po upływie tego czasu zebrać z próbki nadmiar oleju bibułą filtracyjną. Próbkę odwrócić na drugą stronę, a następnie pędzelkiem nanieść kontrast – czarną farbę wodną. Dzięki temu można wyraźniej zaobserwować kontur powierzchni nasyconej olejem.

W taki sam sposób postępować z próbką zerową – nośnik bez warstwy kremu/żelu. Po wyschnięciu farby kontrastowej (około 30 min) wykonać pomiar wielkości powierzchni nasyconej przesiąkniętym olejem za pomocą planimetru w następujący sposób:

- próbkę przytwierdzić do podłoża taśmą klejącą
- obrysować ołówkiem kontur powierzchni nasiąkniętej olejem
- zaznaczyć punkt, w którym rozpoczyna się pomiar.

Każdą powierzchnię planimetruje się dwukrotnie: w prawą i w lewą stronę. Wartość średnia

oznacza pole P_i powierzchni nasiąkniętej olejem. Badanie przeprowadza się dla pięciu próbek.

7. Opracowanie wyników pomiarów

Na podstawie uzyskanych wyników badań należy obliczyć: wartość średnią $P_{\text{śr}}$, odchylenie standardowe s oraz współczynnik zmienności V , w procentach.

Jeżeli współczynnik zmienności jest większy niż 25%, należy dodatkowo wykonać trzy pomiary i ponownie obliczyć: wartość średnią, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności z całości.

Zmianę powierzchni pola nasiąkniętego olejem po zastosowaniu preparatu obliczyć na podstawie wzoru, w procentach:

$$Z = \frac{(P_{0\text{śr}} - P_{\text{kśr}})}{P_{0\text{śr}}} \cdot 100\%,$$

w którym:

$P_{\text{kśr}}$ – średnia (z pięciu badań) wartość pola powierzchni nasiąkniętej olejem/smarem dla próbki pokrytej preparatem ochronnym,

$P_{0\text{śr}}$ – średnia (z pięciu badań) wartość pola powierzchni nasiąkniętej olejem/smarem dla próbki niepokrytej preparatem ochronnym.

PROCEDURA BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ANTYADHEZYJNYCH PREPARATÓW OCHRONNYCH

1. Zakres metody

Metoda podana w niniejszej procedurze służy do badania właściwości antyadhezyjnych kremu /żelu w stosunku do farby/lakieru. Przeprowadza się ją z wykorzystaniem metody siatki nacięć zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN ISO 2409.

2. Zasada metody

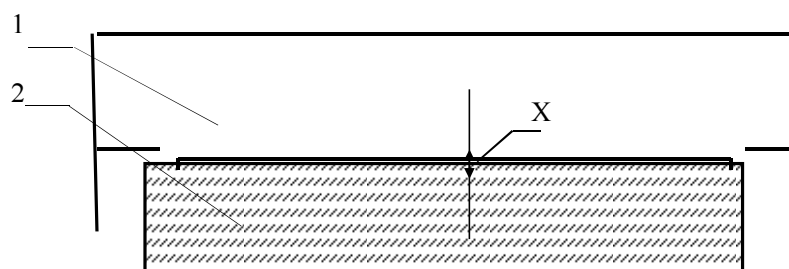
Metoda polega na określeniu (w procentach) powierzchni, z której można usunąć farbę w stosunku do całej powierzchni pokrytej powłoką farby, na którą naklejono taśmę. Celem jest wyznaczenie przyczepności powłoki do podłoża.

3. Materiały

Obiektem badań są hydrofilowe środki ochrony skóry: kremy, maści/żele, farba lub lakier (np. farba autorenolak w aerozolu).

4. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

4.1. Szablon do nakładania warstwy kremu



Rys 1. Szablon do nakładania warstwy kremu: 1) szablon, 2) podłoże, na które jest наносzony krem – folia polipropylenowa, 3) X – wysokość szczeliny wynosząca 0,20 μm

Na folii niezmywalnym flamastrem rysujemy pola badawcze – pięć prostokątów o wymiarach 4 x 7 cm (rys. 2.). Dwa pola pozostawiamy jako kontrolne „0” i „X”, a na pozostałe naniesić około 0,01 g badanego preparatu. Następnie dokładnie rozprowadzić palcem w jednorazowej rękawiczce gumowej, kondycjonowanej przez 10 min

Stosować szablon do nakładania warstwy kremu o grubości około 20 μm .

4.2. Nożyk

Stosować nożyk do testu siatki nacięć.

4.3. Płaska folia polipropylenowa

Stosować płaską folię polipropylenową o grubości 0,15 mm.

4.4. Przezroczysta taśma samoprzylepna

Stosować przezroczystą taśmę samoprzylepną o szerokości około 25 mm.

4.5. Szablon do pomiaru grubości warstwy mokrej

4.6. Waga laboratoryjna

Stosować wagę laboratoryjną o dokładności ważenia 0,0001 g.

5. Procedury przygotowawcze

Przed badaniem farbę i taśmę klejącą należy aklimatyzować przez 24 h w temperaturze (23 \pm 3) $^{\circ}\text{C}$.

Nanoszenie warstwy kremu za pomocą szablonu przedstawiono na rysunku 1.

w badanym preparacie. Za pomocą szablonu zebrać nadmiar kremu. Grubość nakładanej warstwy kremu sprawdzić za pomocą szablonu do pomiaru grubości warstwy mokrej, dokonując pomiaru warstwy kremu nałożonego na folię na polu oznakowanym X, która powinna wynosić 20 μm (w przeciwnym razie należy ponownie nanieść bada-

ny preparat). Tak przygotowaną folię pozostawić na 10 min do wyschnięcia. Między prostokątami pozostawić dwa paski o szerokości około 1,5 cm w celu wpisania numeru próby.

| | | | | |
|--------------|--------------|--------------|---|---|
| | | | | |
| Nr rej..../1 | Nr rej..../2 | Nr rej..../3 | 0 | X |
| Nr rej..../1 | Nr rej..../2 | Nr rej..../3 | 0 | X |
| | | | | |

Rys. 2. Pola badawcze do określania właściwości antyadhezyjnych kremu /żelu w stosunku do farby/lakieru

Na przygotowane prostokąty tak natrykuje się farbę w aerozolu, aby środkowa część prostokątów o szerokości około 3 cm była równomiernie pokryta warstwą farby o grubości około 30 μm (po wyschnięciu, po około 20 min, mierzy się grubościomierzem). Tak otrzymaną powłokę kondycjonuje się w warunkach laboratoryjnych przez około 2,5 h w celu odparowania rozpuszczalnika.

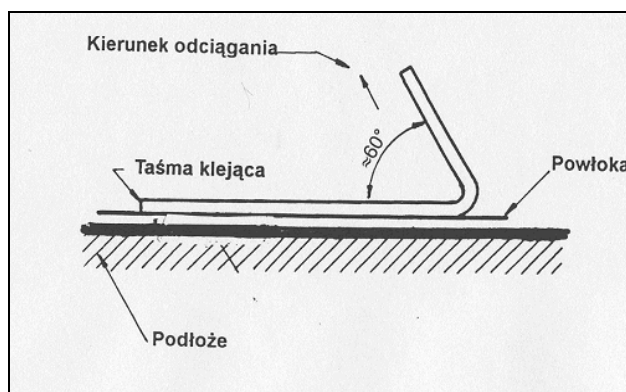
Nożykiem do testu siatki nacięć (z 11 ostrzami) wykonać dwa prostopadłe nacięcia, które utworzą pole pomiarowe. Przyczepność powłoki określamy wzrokowo w miejscu przecięcia i porównujemy wynik ze wzorcem określonym w normie.

Następnie rozwija się część taśmy klejącej i nakłada ją na pole pomiarowe równoległe do poziomego kierunku nacięć. Przed rozpoczęciem

nowej serii badań odwija się z rolki taśmy klejącej dwa pełne zwoje i odrzuca. Należy pozostawić około 5 cm taśmy poza folią jako uchwyt. Celem zapewnienia dobrego kontaktu z powłoką, taśmę należy mocno wygładzić palcem na siatce i około 15 mm poza nią. Barwa powłoki pod taśmą informuje o równomierności kontaktu.

6. Przeprowadzenie pomiarów

Po upływie 5 min od nałożenia taśmy usuwa się ją w następujący sposób: ujmuję się wolny koniec taśmy i równomiernie odciąga pod kątem około 60° do podłoża (rys. 3.). Czas odrywania taśmy musi być zgodny z procedurą zawartą w normie PN-EN ISO 2409 pkt 7.2.6.



Rys. 3. Sposób ściągania taśmy klejącej z folii polipropylenowej z naniesioną powłoką farby/lakieru (wg normy PN-EN ISO 2409)

Po wyschnięciu łatwość odrywania farby/lakieru z powierzchni pokrytej i niepokrytej badanym preparatem należy oszacować przez ocenę wyglądu powierzchni obszaru siatki nacięć, na którym wystąpią odpryski zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-EN ISO 2409 pkt 8.3.

7. Opracowanie wyników badań

Opracowane wyniki badań mogą się różnić tylko o jedną jednostkę – w przeciwnym razie badanie należy powtórzyć.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując:

– chromatograf gazowy firmy UNICAM typ 610 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym,

z kolumną szklaną o długości 30 cm, bez wypełnienia i średnicy wewnętrznej 4 mm

– planimetr biegunowy firmy SOKKIA.

WYKAZ DOKUMENTÓW ZWIĄZANYCH

Do stosowania niniejszej procedury są niezbędne następujące dokumenty:

1. Ustawa o kosmetykach z dnia 30.03.2001 r. (DzU nr 42, poz. 473, z późn. zm.; tekst jednolity 15.07.2011)

2. Normy dotyczące rękawic chroniących przed chemikaliami i mikroorganizmami:

– PN-EN 374-1:2005 Terminologia i wymagania.

– PN-EN 374-2:2005 Wyznaczanie odporności na przesiąkanie.

– PN-EN 374-3:2005 Wyznaczanie odporności na przenikanie chemikaliów.

3. Norma PN-EN ISO 2409 Farby i lakiery. Metoda siatki nacięć.