

dr Jolanta Skowroń  
dr Lidia Zapór  
dr Katarzyna Miranowicz-Dzierżawska

# Zalecenia do oceny i ograniczania ryzyka zawodowego dla pracujących w narażeniu na biopaliwa II generacji

2016 r.



Opracowano w ramach realizacji III etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2014-2016) finansowanego z zakresu badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy. Projekt nr II.P.05 pn. *Ocena metodami in vitro szkodliwego działania biopaliwa II generacji otrzymanego w procesie transestryfikacji tłuszczów odpadowych.*

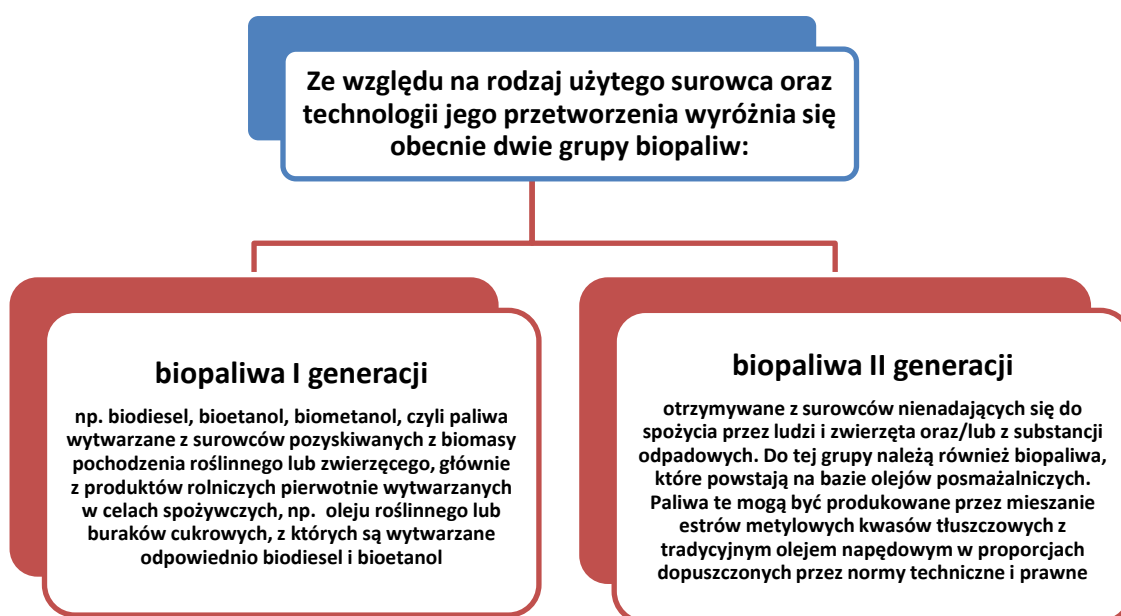
## Wprowadzenie

Jednym z proekologicznych działań mających na celu ograniczenie emisji ditlenku węgla do atmosfery jest upowszechnianie i wdrażanie wykorzystania **odnawialnych źródeł energii (OZE)**, w tym **biopaliw** transportowych. Emisja gazów cieplarnianych w cyklu życia biopaliw jest mniejsza w porównaniu z paliwami kopalnymi, a ponadto biopaliwa mogą być produkowane lokalnie. Te cechy są istotne z punktu widzenia rozwiązania dwóch kwestii w europejskiej polityce energetycznej: zatrzymania zmian klimatycznych i ograniczenia emisji ditlenku węgla przez środki transportu oraz uniezależnienia Europy od importu ropy. W rezultacie w wielu krajach Unii Europejskiej są dostępne ulgi podatkowe oraz inne zachęty, dzięki którym koszty użytkowania pojazdów na biopaliwa mogą być zmniejszone. Dodatkowo biopaliwa umożliwiają urozmaicenie rolnictwa oraz rynku rolnego oraz przyczyniają się do czystszej transportu miejskiego, co poprawia lokalnie jakość powietrza.

## Technologie wytwarzania biopaliw

**Biopaliwa** powstają z przetwórstwa **biomasy**, czyli produktów pochodzenia organicznego (dyrektywa 2009/28/WE). Mogą występować w postaci stałej, ciekłej lub gazowej. Surowcami do ich produkcji są: (a) oleje otrzymane z przetwórstwa roślin oleistych, np.: olej rzepakowy, słonecznikowy, palmowy, sojowy, (b) surowce pozyskiwane z roślin uprawnych, takich jak: zboża, burak cukrowy, trzcina cukrowa, ziemniaki oraz (c) oleje roślin niejadalnych, drewno i jego odpady, słoma, również w postaci granulatu (Skowroń i Golimowski, 2015), (rys. 1).

Biopaliwa są paliwami wytwarzanymi w procesach: chemicznej, fizycznej lub termicznej konwersji biomasy w samoistne paliwa (Golimowski i in., 2013) lub dodatki do paliw konwencjonalnych, nazywane biokomponentami paliw mineralnych.

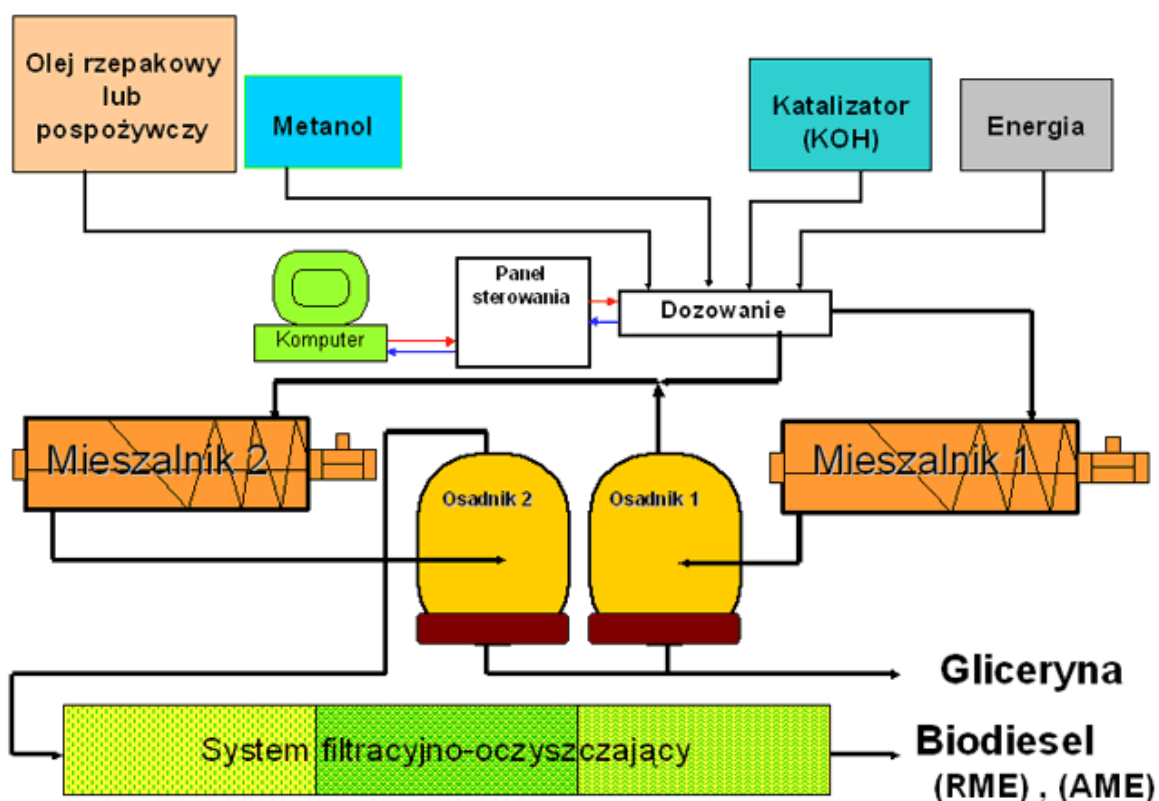


Rys. 1. Podział biopaliw ze względu na rodzaj użytego surowca oraz technologię przetwarzania

Technologia otrzymywania biopaliw w procesie transestryfikacji tłuszczów odpadowych polega na zamianie triacylogliceroli na estry wyższych kwasów tłuszczowych w reakcji z alkoholem metylowym lub etylowym w obecności wodorotlenku sodu lub potasu. Substancje te należą do niebezpiecznych, a więc kontakt z nimi wytwórcy, którym ma być docelowo rolnik, wymaga przestrzegania zasad bezpieczeństwa w ściśle kontrolowanych warunkach (zagrożenie wybuchem, działanie żrące, drażniące, wpływ na rozrodczość).

Przetwarzany olej musi być przefiltrowany i wstępnie przetworzony, w celu usunięcia wody i zanieczyszczeń, oraz jest mieszany z alkoholem (zazwyczaj metanolem) i katalizatorem (zazwyczaj wodorotlenkiem sodu lub potasu), (rys. 2). Następuje rozbicie molekuł oleju (trójglicerydów) na pochodne metylowe kwasów tłuszczowych i glicerynę. Przemysłowa produkcja biopaliwa daje dwa cenne produkty uboczne: glicerynę wykorzystywaną w produkcji farmaceutyków; wycłoczki składające się z materiału pozostałego z procesu tłoczenia nasion olejowych. Sprzedaż tych produktów ubocznych jest ważnym aspektem ekonomicznym produkcji biopaliwa. Ponieważ proces jest względnie prosty, więc biopaliwo może być produkowane na różną skalę, poczynsz od małej produkcji, np. w gospodarstwie lub w małym przedsiębiorstwie produkującym ok. 50 do 500 litrów dziennie (rys. 3), poprzez średnią produkcję dającą od 5 000 do 30 000 t rocznie, do produkcji przemysłowej, powyżej 100 000 t rocznie. Takie zróżnicowanie umożliwia produkcję lokalną, współpracę kilku dostawców, a nawet funkcjonowanie bardzo dużych zakładów przemysłowych (*Poradnik stosowania biopaliw*, 2008).

## Proces produkcyjny



Rys 2. Schemat produkcji biopaliwa (źródło: <http://jaron.salon24.pl>)

**Narażenie pracowników na działanie takich żrących substancji chemicznych stosowanych w produkcji biopaliwa, jak:**

- wodorotlenek sodu lub potasu
- amoniak
- kwas siarkowy(VI)

**może być przyczyną oparzenia/podrażnienia skóry i oczu.**



Rys. 3. Zakład produkcji biopaliw z surowego oleju rzepakowego (fot. CIOP-PIB)

## Substancje chemiczne stwarzające zagrożenia, stosowane w produkcji biopaliw

W tabelach 1-5 podano klasyfikację substancji stwarzających zagrożenie, stosowanych w produkcji biopaliw, zgodnie z rozporządzeniem 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (rozporządzenie CLP).



**Metanol [CAS: 67-56-1]**

**Niebezpieczeństwo**

Rys. 4. Piktogramy dla metanolu [CAS: 67-56-1]

(źródło <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20160101&from=PL> )

Metanol (rys. 4) jest substancją wysoce łatwopalną, która wchłania się do organizmu drogą oddechową i przez skórę. W zatruciach ostrych metanolem wyróżnia się trzy okresy: fazę narkotyczną, okres utajenia oraz fazę uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego. Przemiana metanolu w organizmie człowieka polega na utlenianiu, głównie w wątrobie, do aldehydu mrówkowego, a następnie

do kwasu mrówkowego, którego dalsze utlenianie przebiega bardzo powoli. Oba metabolity prowadzą do kwasicy metabolicznej oraz działają na komórki siatkówki oka, co może prowadzić do ślepoty. Przewlekłe narażenie pracowników na metanol może powodować: bóle i zawroty głowy, bezsenność, nudności, zaburzenia żołądkowe, zapalenie spojówek, zaburzenia widzenia oraz ślepotę (Starek, 2002). Na podstawie wyników pomiarów stężeń metanolu przy produkcji biodiesla w małym zakładzie produkcyjnym w USA wykazano przekroczenia wartości chwilowej STEL ustalonej na poziomie 250 ppm (328 mg/m<sup>3</sup>), (Law i in., 2011).

**Tabela. 1.** Klasyfikacja metanolu zgodna z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (tzw. rozporządzenie CLP)

Międzynarodowa terminologia chemiczna	Klasyfikacja		Oznakowanie	
	klasa zagrożenia, kody kategorii	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	piktogram, kody haseł ostrzegawczych	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Metanol	Flam. Liq. 2 Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 Acute Tox. 3 STOT SE 1	H225 H331 H311 H301 H370 (**)	GHS02 GHS06 GHS08 Dgr	H225 H331 H311 H301 H370 (**)

Objaśnienia:

Flam. Liq. 2	Wysoce łatwopalna ciecz i pary, kategoria zagrożenia 2.
H225	Wysoce łatwopalna ciecz i pary.
Acute Tox. 3	Toksyczność ostra (po narażeniu inhalacyjnym), kategoria zagrożenia 3.
H331	Działa toksycznie w następstwie wdychania.
Acute Tox. 3	Toksyczność ostra (po naniesieniu na skórę), kategoria zagrożenia 3.
H311	Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.
Acute Tox. 3	Toksyczność ostra (droga pokarmowa), kategoria zagrożenia 3.
H301	Działa toksycznie po połknięciu.
STOT SE 1	Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kategoria zagrożenia 1.
H370	Powoduje uszkodzenie narządów <podać szczególny skutek, jeśli jest znany>, <podać drogę narażenia, jeżeli udowodniono, że inne drogi narażenia nie stwarzają zagrożenia>.
(**)	W przypadku niektórych klas zagrożeń, np. STOT, droga narażenia powinna zostać określona w zwrocie wskazującym rodzaj zagrożenia, jeżeli ostatecznie udowodniono, że inna droga narażenia nie powoduje zagrożenia zgodnie z kryteriami określonymi w załączniku I.

Wartości dopuszczalnych stężeń obowiązujące w Polsce: NDS – 100 mg/m<sup>3</sup>; NDSCh – 300 mg/m<sup>3</sup> (rozporządzenie z 06.06.2014, ze zm.).



**Amoniak [CAS: 7664-41-7]**

**Niebezpieczeństwo**

Rys. 5. Piktogramy dla amoniaku [CAS: 7664-41-7]

(źródło <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20160101&from=PL>)

**Tabela 2.** Klasyfikacja amoniaku zgodna z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 ze zm. (tzw. rozporządzenie CLP)

Międzynarodowa terminologia chemiczna	Klasyfikacja		Oznakowanie	
	klasa zagrożenia, kody kategorii	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	piktogram, kody haseł ostrzegawczych	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Amoniak	Flam. Gas 2 Press. Gas Acute Tox. 3 Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H221 H331 H314 H400	GHS04 GHS06 GHS05 GHS09 Dgr	H221 H331 H314 H400

Objaśnienia:

Flam. Gas 2	Gazy łatwopalne, kategoria zagrożenia 2.
H221	Gaz łatwopalny.
Press Gas	Gaz pod ciśnieniem.
Acute Tox. 3	Toksyczność ostra (po narażeniu inhalacyjnym), kategoria zagrożenia 3.
H331	Działa toksycznie w następstwie wdychania.
Skin Corr. 1B	Działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 1B.
H314	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
Aquatic acute 1	Stwarza zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie ostre, kategoria zagrożenia 1.
H400	Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.

Amoniak (rys. 5) jest bezbarwnym gazem o ostrym i odpychającym zapachu, wyczuwalnym w zakresie stężeń 0,6 – 40 mg/m<sup>3</sup>. Narażenie pokarmowe lub skórne może być wynikiem przypadkowego spożycia soli amoniaku lub polania się jego stężonym roztworem. Skutki powtarzanego narażenia na amoniak są przede wszystkim związane z jego działaniem drażniącym na górne drogi oddechowe. Amoniak ulega szybkiemu wchłanianiu i wydalaniu w górnych drogach oddechowych, dlatego nie powoduje zmian w głębszych tkankach organizmu. Najmniejsze stężenie amoniaku, po którym obserwowano drażnienie górnych dróg oddechowych i oczu oraz pogorszenie funkcji oddechowej płuc, wynosiło 70 mg/m<sup>3</sup> (Tarkowski M. i Tarkowski S., 2003).

Wartości dopuszczalnych stężeń obowiązujące w Polsce: NDS – 14 mg/m<sup>3</sup>; NDSC – 28 mg/m<sup>3</sup> (rozporządzenie z 06.06.2014, ze zm.).



**Wodorotlenek potasu [CAS: 1310-58-3]**

**Niebezpieczeństwo**

Rys. 6. Piktogramy dla wodorotlenku potasu [CAS: 1310-58-3]

(źródło <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20160101&from=PL>)



**Tabela 3.** Klasyfikacja wodorotlenku potasu zgodna z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 ze zm. (tzw. rozporządzenie CLP)

Międzynarodowa terminologia chemiczna	Klasyfikacja		Oznakowanie	
	klasa zagrożenia kody kategorii	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	piktogram, kody haseł ostrzegawczych	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
wodorotlenek potasu	Acute Tox. 4 Skin Corr. 1A	H302 H314	GHS05 GHS07 Dgr	H302 H314

Objaśnienia:

Acute Tox. 4	Toksyczność ostra (droga pokarmowa), kategoria zagrożenia 4.
H302	Działa szkodliwie po połknięciu.
Skin Corr. 1A	Działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożeń 1A.
H314	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.



**Wodorotlenek sodu [CAS: 1310-73-2]**

**Niebezpieczeństwo**

Rys. 7. Piktogram dla wodorotlenku sodu [CAS: 1310-73-2]

(źródło <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20160101&from=PL>)

**Tabela 4.** Klasyfikacja wodorotlenku sodu zgodna z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 ze zm. (tzw. rozporządzenie CLP)

Międzynarodowa terminologia chemiczna	Klasyfikacja		Oznakowanie	
	klasa zagrożenia kody kategorii	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	piktogram, kody haseł ostrzegawczych	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Wodorotlenek sodu	Skin Corr. 1A	H314	GHS05 Dgr	H314

Objaśnienia:

Skin Corr. 1A	Działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożeń 1A
H314	Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

**Wodorotlenek sodu oraz potasu** (rys. 6 i 7) w postaci pyłu, pary lub aerozolu wywołują ból i łzawienie oczu, uczucie pieczenia w nosie i gardle, kaszel, uczucie duszenia się. Skażenie skóry wywołuje ból, zaczerwienienie, oparzenie chemiczne: pęcherze i martwicę. Rozległe skażenie skóry może spowodować wstrząs i zapaść. Skutkiem skażenia oczu pyłem lub roztworem jest zniszczenie aparatu ochronnego oczu, oparzenie gałki ocznej – rogówki i głębszych struktur oka. Przyjęty, przeważnie przypadkowo, drogą pokarmową wywołuje oparzenie błony śluzowej jamy ustnej, gardła i dalszych części przewodu pokarmowego; istnieje ryzyko uszkodzenia ścian, perforacji, krwotoku ze wstrząsem i zgonem (Bugajska i in., 2010).

Wartości dopuszczalnych stężeń obowiązujące w Polsce:

Wodorotlenek potasu: NDS – 0,5 mg/m<sup>3</sup>; NDSC<sub>h</sub> – 1 mg/m<sup>3</sup> (rozporządzenie z 06.06.2014 ze zm.).

Wodorotlenek sodu: NDS – 0,5 mg/m<sup>3</sup>; NDSC<sub>h</sub> – 1 mg/m<sup>3</sup> (rozporządzenie z 06.06.2014 ze zm.).



**Kwas siarkowy(VI) [CAS: 7664-93-9]**

**Niebezpieczeństwo**

Rys. 8. Piktogram dla kwasu siarkowego(VI) [CAS: 7664-93-9]

(źródło <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20160101&from=PL>)

**Tabela 5.** Klasyfikacja kwasu siarkowego(VI) zgodna z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 ze zm. (tzw. rozporządzenie CLP)

Międzynarodowa terminologia chemiczna	Klasyfikacja		Oznakowanie	
	klasa zagrożenia kody kategorii	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	piktogram, kody haseł ostrzegawczych	kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Kwas siarkowy(VI)	Skin Corr. 1A	H314	GHS05 Dgr	H314

Objaśnienia:

Skin Corr. 1A

Działanie żrące/drażniące na skórę, kategoria zagrożeń 1A.

H314

Powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.

**Kwas siarkowy(VI)**, (rys. 8) w postaci mgły i dymów wywołuje ból, łzawienie oczu, oparzenie spojówek i rogówki, ból gardła, kaszel, odruchowe spłycenie oddechu i przyspieszenie oddychania, duszność, skurcz głośni, obrzęk krtani, skurcz oskrzeli, obrzęk płuc. Śmierć może nastąpić wskutek skurczu głośni. Następstwem skażenia skóry jest oparzenie chemiczne; stężony kwas siarkowy może również spowodować oparzenie termiczne (reakcja egzotermiczna z wilgotną skórą). Skażenie oczu powoduje oparzenie powiek i gałki ocznej oraz ich trwałe uszkodzenie. Podany drogą pokarmową wywołuje oparzenie jamy ustnej, gardła i przełyku; może nastąpić perforacja przełyku i żołądka, krwotok z przewodu pokarmowego, wstrząs. Typowym skutkiem spożycia kwasu siarkowego(VI) jest rumień błon śluzowych jamy ustnej i uszkodzenie błony śluzowej przełyku i żołądka, a w konsekwencji także zwężenie przełyku i odźwiernika, martwica skrzepowa i perforacja żołądka. W związku z szybkim pasażem kwasu siarkowego(VI) w przełyku uszkodzenie części przedodźwiernikowej żołądka jest szczególnie silne. Dawka śmiertelna wynosi 6 – 8 g. Następstwem przewlekłego narażenia na mgły kwasu siarkowego mogą być zmiany nowotworowe (*Bugajska i in., 2010*).

Wartości dopuszczalnych stężeń obowiązujące w Polsce: frakcja torakalna NDS – 0,05 mg/m<sup>3</sup>; NDSC<sub>h</sub> – nie ustalono (rozporządzenie z 06.06.2014, ze zm.).



Inne zagrożenia dla pracowników zatrudnionych przy produkcji biopaliw (rys. 9) wynikają z:

- zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego
- groźby wybuchu i pożaru oraz
- zwiększonego ryzyka upadku spowodowanego śliską nawierzchnią podczas rozlania surowców biopaliw (*Scovronick i Wilkinson, 2014*).



Rys. 9. Różne rodzaje biopaliw (źródło: <http://cleantechnica.com/2012/02/20/report-global-biofuels-market-could-double-to-185-3-billion-by-2021/>)

Badania nad działaniem cytotoksycznym czterech biopaliw (rys. 10) otrzymanych w procesie transestryfikacji tłuszczów odpadowych na hodowlach komórkowych w warunkach in vitro wykazały, że:

- najsilniejsze działanie cytotoksyczne na komórki nabłonka skóry ludzkiej miało biopaliwo otrzymane z estryfikacji posmażalniczego tłuszczu roślinnego
- najsilniejsze działanie cytotoksyczne na komórki nowotworowe płuc, prawidłowe komórki ludzkiego nabłonka oskrzelowego oraz komórki jajnika chomika chińskiego miało biopaliwo otrzymane w procesie estryfikacji tłuszczu zwierzęcego
- najslabiej cytotoksycznie na komórki nabłonka skóry ludzkiej, nowotworowe komórki płuc oraz komórki jajnika działało biopaliwo będące mieszaniną estrów kwasów tłuszczowych otrzymanych w procesie estryfikacji przeterminowanego oleju rzepakowego (badania własne, rys. 10).



Rys. 10. Badania nad cytotoksycznym działaniem biopaliw metodami in vitro na płytkach 96-dółkowych (fot. CIOP-PIB)

Na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach in vitro można wnioskować, że badane biopaliwa prawdopodobnie mogą działać szkodliwie na skórę (biopaliwo otrzymane w procesie estryfikacji tłuszczów posmażalnicych) oraz drogi oddechowe (biopaliwo otrzymane w procesie estryfikacji tłuszczów zwierzęcych).

## Ocena ryzyka zawodowego przy produkcji biopaliw z tłuszczów odpadowych

Ustalając dopuszczalność ryzyka podczas produkcji i stosowania biopaliw II generacji, należy uwzględnić:

- niebezpieczne właściwości biopaliw
- informacje na temat skutków szkodliwych dla zdrowia człowieka i środowiska oraz zaleceń dotyczących bezpiecznego stosowania biopaliw II generacji, przede wszystkim informacje zawarte w kartach charakterystyki (rys. 11, 12)
- drogi przedostawania się substancji do organizmu pracownika w warunkach narażenia zawodowego (przez drogi oddechowe, przez skórę, przez układ pokarmowy)
- wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy dla substancji stosowanych do produkcji biopaliw II generacji
- częstotliwość stosowania substancji
- rzeczywisty czas narażenia pracownika
- warunki pracy przy produkcji i użytkowaniu biopaliw II generacji, z uwzględnieniem ich ilości
- efekty stosowania środków ochrony zbiorowej i indywidualnej oraz innych działań zapobiegawczych
- opinie lekarzy przemysłowych i wyniki badań lekarskich pracowników.

Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych jest to proces badania ich niebezpiecznych właściwości i warunków, w jakich ludzie pracują w kontakcie z nimi, w celu ustalenia zagrożeń oraz możliwej szkody, która może się pojawić, z uwzględnieniem możliwości występowania osobniczej wrażliwości.

Głównymi źródłami informacji o zagrożeniach dla zdrowia powodowanych przez substancje chemiczne są etykiety na opakowaniach oraz karty charakterystyki (rys. 6, 7).



Rys. 11. Przykładowe oznakowane opakowania substancji stwarzających zagrożenie oraz sposób ich przechowywania i magazynowania ( źródło: [http://www.opakowania.biz/img/art/2015\\_03/59987/original/0\\_upload\\_6af4c0869c.jpg](http://www.opakowania.biz/img/art/2015_03/59987/original/0_upload_6af4c0869c.jpg) )

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, zwane **rozporządzeniem CLP**, weszło w życie 20 stycznia 2009 r. Rozporządzenie CLP jest europejską implementacją Globalnego Systemu Zharmonizowany Klasyfikacji i Oznakowania Substancji i Mieszanin Chemicznych (GHS) ONZ. Wprowadza nowe ujednoczone kryteria klasyfikacji i oznakowania substancji i mieszanin chemicznych.

**JAKIE ELEMENTY POWINNA ZAWIERAĆ ETYKIETA ZGODNA Z CLP?**

Zgodnie z artykułem 17 oznakowanie substancji lub mieszaniny zaklasyfikowanej jako stwarzająca zagrożenie powinno zawierać:

- nazwę, adres i numer telefonu dostawcy lub dostawców,
- ilość substancji lub mieszaniny, jeżeli substancja lub mieszanina jest dostępna dla ogółu społeczeństwa, jeżeli informacja ta nie jest podana w innym miejscu na opakowaniu,
- identyfikator produktu,
- piktogramy określające rodzaj zagrożenia (znaki ostrzegawcze),
- hasło ostrzegawcze: „NIEBEZPIECZEŃSTWO” – (stosowane w przypadku kategorii zagrożeń wyższego stopnia), lub „UWAGA” – (stosowane w przypadku kategorii zagrożeń niższego stopnia),
- zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia (zwroty H),
- zwroty wskazujące środki ostrożności (zwroty P),
- ewentualnie inne informacje uzupełniające wymagane przepisami rozporządzenia CLP.

Etykieta produktu będącego w obrocie na terytorium RP powinna być sporządzona w **języku polskim**.

**PIKTOGRAMY GHS**



• toksyczność ostra (kat. 1, 2, 3)



• działanie szkodliwe na skórę  
• poważne uszkodzenie oczu  
• Działanie korodujące na metale



• toksyczność ostra (droga pokarmowa, po naniesieniu na skórę, po narażeniu inhalacyjnym) (kat. 4)  
• działanie drażniące na skórę (kat. 2)  
• działanie drażniące na oczy (kat. 2)  
• działanie uczulające na skórę (kat. 1)  
• działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kat. 3)  
• działanie drażniące na drogi oddechowe  
• skutek narkotyczny  
• zagrożenie dla warstwy ozonowej



• działanie uczulające na drogi oddechowe (kat. 1)  
• działanie mutagenne na komórki rozrodcze (kat. 1A, 1B, 2)  
• rakotwórczość (kat. 1A, 1B, 2)  
• działanie szkodliwe na rozrodczość (kat. 1A, 1B, 2)  
• działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (kat. 1, 2)  
• działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane (kat. 1, 2)  
• zagrożenie spowodowane aspiracją (kat. 1)



• łatwopalne  
• samoreaktywne (B, C, D, E, F)  
• piroforyczne (samozapłon w kontakcie z tlenem)  
• nadtlentki organiczne (B, C, D, E, F)  
• samonagrzewające się  
• w kontakcie z wodą wydzielają gazy łatwopalne



• gazy, ciecze i ciała stałe utleniające



• gazy pod ciśnieniem



• niestabilne materiały wybuchowe  
• materiały wybuchowe  
• substancje i mieszaniny  
• samoreaktywne, typu A, B  
• nadtlentki organiczne, typu A, B



Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego:  
• toksyczność ostra (kat. 1)  
• toksyczność przewlekła (kat. 1, 2)

Rys. 12. Oznakowanie substancji lub mieszaniny zgodnie z rozporządzeniem CLP, piktogramy (źródło: [http://images.slideplayer.pl/11/3640235/slides/slide\\_2.jpg](http://images.slideplayer.pl/11/3640235/slides/slide_2.jpg))

Ilościowa ocena ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na substancje chemiczne jest możliwa do przeprowadzenia tylko dla tych czynników, które w przepisach krajowych mają ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń – NDS, NDSch, NDSP.

Wartości dopuszczalnych stężeń substancji chemicznych są zawarte w rozporządzeniu ministra właściwego do spraw pracy w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS, NDSch i NDSP) i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (rozporządzenie z 06.06.2014 r., ze zm., *Czynniki szkodliwe...*2016) . Wartości odnoszące się do substancji stosowanych w produkcji biopaliw podano w tabeli 6.

**Tabela 6.** Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń substancji stosowanych do produkcji biopaliw (rozporządzenie z 06.06.2014 r.; *Czynniki szkodliwe...*, 2016)

Nazwa substancji i nr CAS	NDS	NDSch	NDSP	Oznakowanie	Metody oznaczania stężeń
Amoniak [7664-41-7]	14	28	–	–	PN-Z-04009.03:1990 <sup>w</sup>
Kwas siarkowy(VI) – frakcja torakalna [7664-93-9]	0,05	–	–	C, Ft	PiMOŚP 2012, nr 1(71)
Metanol [67-56-1]	100	300	–	Ft, skóra	PN-Z-04476:2016 PiMOŚP 2014, nr 3(81)
Wodorotlenek potasu [1310-58-3]	0,5	1	–	C	PN-Z-04436:2011 PiMOŚP 2010, nr 1(63)
Wodorotlenek sodu [1310-73-2]	0,5	1	–	C	PN-Z-04435:2011 PiMOŚP 2009, nr 1(59)

Objaśnienia

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie jest to wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego, określonego w Kodeksie pracy, tygodniowego wymiaru czasu pracy przez okres jego aktywności zawodowej, nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń.

NDSCh – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 min i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 h.

NDSP – najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe, które nie może być w środowisku pracy przekroczone w żadnym momencie.

Frakcja torakalna – jest to frakcja aerozolu wnikażąca do dróg oddechowych w obrębie klatki piersiowej, która stwarza zagrożenie dla zdrowia po zdeponowaniu w obszarze tchawiczno-oskrzelowym i obszarze wymiany gazowej.

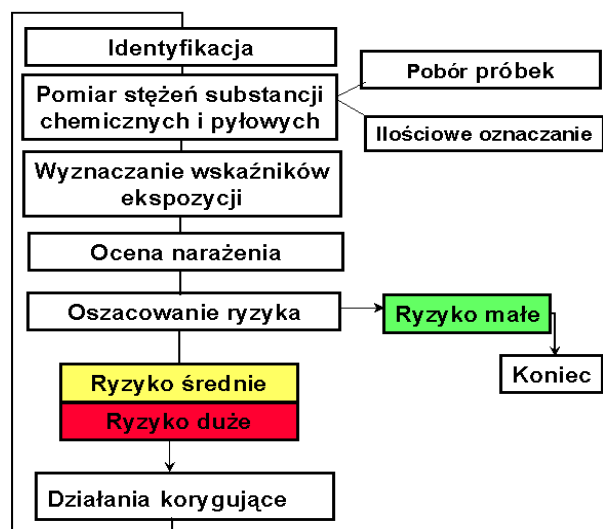
Skóra – wchłanianie substancji przez skórę może być tak samo istotne, jak przy narażeniu drogą oddechową.

C – substancja o działaniu żrącym, (r-r) w roztworach.

Ft – substancja działająca szkodliwie na płód.

PiMOŚP – kwartalnik „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”, www.ciop.pl .

Procedura oceny ryzyka polega na wykonaniu pomiarów stężeń substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy, a następnie ustaleniu relacji wskaźników narażenia wyznaczonych na podstawie tych pomiarów do odpowiednich wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń określonych w rozporządzeniu ministra właściwego do spraw pracy (rys. 13). W pomiarach z zastosowaniem dozymetrii indywidualnej wskaźnikiem narażenia jest średnie stężenie ważne ( $C_w$ ), natomiast w pomiarach stacjonarnych – górna i dolna granica przedziału ufności dla średniej rzeczywistej ( $GG, DG$ ) lub górna i dolna granica przedziału ufności dla średniego stężenia ważonego ( $GG_w, DG_w$ ).



Rys. 13. Procedura ilościowej oceny ryzyka zawodowego dla substancji o ustalonych wartościach dopuszczalnych stężeń (*Czynniki szkodliwe...*, 2016)

Jeżeli górna granica przedziału ufności średniej rzeczywistej lub średnie stężenie ważne nie przekracza wartości **NDS** dla danej substancji, to należy uznać, że warunki pracy są zgodne z wymaganiami higienicznymi. Natomiast, jeśli dolna granica przedziału ufności lub średnie stężenie ważne jest większe od wartości NDS, to warunki pracy są szkodliwe. W przypadku oceny stężeń chwilowych warunki pracy mogą być uznane za bezpieczne, jeżeli stężenie w żadnej z dwóch 15-minutowych próbek pobranych w odstępie 1 h, nie przekracza wartości NDSCh dla danej substancji.

Gdy w powietrzu na stanowiskach pracy jednocześnie występuje kilka substancji chemicznych o podobnym charakterze działania, wówczas ocenę narażenia przeprowadza się na ogół zgodnie z zasadą

sumowania działania toksycznego. W tym celu oblicza się współczynnik łącznego narażenia jako sumę ilorazów średnich stężeń ważonych lub średnich geometrycznych stężeń poszczególnych substancji i odpowiadających im wartości NDS. Współczynnik ten nie powinien przekraczać „1”. Jeśli przekracza, to warunki pracy należy uznać za szkodliwe. Zasada ta nie dotyczy substancji chemicznych o działaniu rakotwórczym, mutagennym oraz o działaniu niezależnym i antagonistycznym.

Analiza próbek powietrza pobranych w zakładzie produkującym biopaliwa z surowego oleju rzepakowego wykazała, że podczas produkcji tego rodzaju biopaliwa nie występowały przekroczenia najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) metanolu oraz wodorotlenku potasu. Proces produkcji biopaliwa był hermetyczny, a więc warunki pracy uznano za bezpieczne w odniesieniu do narażenia na czynniki chemiczne (rys. 3 i 14).



Rys. 14. Zakład produkcji biopaliw (fot. CIOP-PIB)

W pobranych próbkach powietrza nie zidentyfikowano żadnych estrów kwasów tłuszczowych, które były zawarte w produkowanym biopaliwie z surowego oleju rzepakowego (dane niepublikowane).

## Bezpieczne warunki produkcji biopaliw

W celu zapewnienia bezpiecznych warunków pracy przy produkcji i stosowaniu biopaliw może pomóc opracowanie planu bezpiecznego postępowania z nimi. W tym celu należy:

- zidentyfikować pochodzenie biopaliwa oraz substancje chemiczne stosowane do jego produkcji (rys. 18)
- zidentyfikować drogi narażenia
- podjąć techniczne środki zapobiegawcze
- podjąć organizacyjne środki zapobiegawcze
- zapewnić odpowiednie środki ochrony indywidualnej.



Działania i środki służące ograniczeniu do minimum narażenia na niebezpieczne substancje stosowane do produkcji biopaliw należy podejmować w następującej kolejności (rys. 17):

- wyeliminowanie lub ograniczenie uwalniania do środowiska pracy substancji stwarzających zagrożenie przez właściwe projektowanie i właściwą organizację procesów pracy, stosowanie odpowiedniego wyposażenia i materiałów oraz systematyczne kontrole stanu bezpieczeństwa i higieny pracy ze szczególnym uwzględnieniem organizacji procesów pracy, stanu technicznego maszyn i innych urządzeń technicznych oraz ustalenie sposobów rejestracji nieprawidłowości i metod ich usuwania
- stosowanie środków ochrony zbiorowej, takich jak na przykład odpowiednia wentylacja, i odpowiednie działania organizacyjne
- stosowanie środków ochrony indywidualnej, jeżeli zagrożeniu nie można przeciwdziałać w inny sposób.

*Środki organizacyjne to:*

- ✓ ograniczenie w miarę możliwości liczby osób oraz czasu pracy w warunkach narażenia na metanol i wodorotlenek sodu lub potasu
- ✓ niezatrudnianie przy pracach z substancjami żrącymi pracowników młodocianych
- ✓ przeszkolenie osób zatrudnionych przy produkcji biopaliw w zakresie sposobu postępowania z substancjami stwarzającymi zagrożenia
- ✓ zapewnienie bezpiecznego magazynowania metanolu jako substancji łatwopalnej oraz żrącego wodorotlenku sodu lub potasu
- ✓ zapewnienie kart charakterystyki dla substancji stosowanych do produkcji biopaliw oraz samych biopaliw i udostępnianie ich pracownikom
- ✓ zapewnienie przeprowadzenia badań i okresowych pomiarów stężeń tych substancji, zgodnie z częstotliwością podaną w rozporządzeniu ministra właściwego do spraw zdrowia.

*Środki ochrony zbiorowej to:*

- ⇒ wentylacja mechaniczna ogólna oraz wentylacja mechaniczna miejscowa, wyposażona w odpowiednie układy do oczyszczania powietrza z cząstek ciekłych (filtry powietrza). Ogólne przepisy, dotyczące wentylacji pomieszczeń w zakładach pracy, są określone w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej
- ⇒ ze względu na silnie żrące właściwości wodorotlenku sodu oraz potasu systemy wentylacji ogólnej i miejscowej powinny być wykonane z materiałów odpornych na korozję.

Stosowanie środków ochrony zbiorowej jest priorytetowe w stosunku do stosowania środków ochrony indywidualnej.

W przypadku **metanolu** niezbędna jest wentylacja miejscowa wywiewna usuwająca pary z miejsc ich emisji i wentylacja ogólna pomieszczenia. Instalacje wentylacyjne muszą odpowiadać warunkom ustalonym ze względu na niebezpieczeństwo pożaru lub wybuchu.

W przypadku emisji aerozolu **kwasu siarkowego(VI)** ogólne wymagania dla systemów wentylacyjnych to: wentylacja ogólna pomieszczenia i wentylacja wywiewna z obudową w przypadku emisji aerozolu do środowiska powietrznego; wywiewniki wentylacji ogólnej powinny być usytuowane w górnej części pomieszczenia oraz przy podłodze; otwory zasysające wentylacji miejscowej powinny być usytuowane przy płaszczyźnie roboczej lub poniżej.



Wymagania dotyczące wentylacji w przypadku **wodorotlenku sodu lub potasu** to wentylacja miejscowa wywiewna z obudową w przypadku emisji aerozolu do środowiska powietrznego oraz wentylacja ogólna pomieszczenia.

#### *Środki ochrony indywidualnej*

Gdy działania organizacyjne i techniczne mające na celu likwidację zagrożeń związanych z występowaniem wymienionych substancji stwarzających zagrożenie dla zdrowia w miejscu pracy nie są skuteczne, należy zastosować środki ochrony indywidualnej. Bardzo ważne jest ich właściwe dobranie i użytkowanie zgodnie z instrukcjami dostarczonymi przez producenta, bez wprowadzania w nich żadnych modyfikacji (rys. 15 i 16).



Rys. 15. Środki ochrony indywidualnej (źródło <http://www.inspektorbhp.opole.pl/wp-content/uploads/2014/06/002a8e3496e707d687bf1f51047b4fd537c.jpg>)

Gdy stężenia **metanolu oraz wodorotlenku sodu lub potasu** w powietrzu na stanowiskach pracy są ustalone i znane, doboru środków ochrony indywidualnej należy dokonywać z uwzględnieniem wielkości stężenia, czasu narażenia, czynności wykonywanych przez pracownika oraz zaleceń podanych przez producenta środka ochrony indywidualnej.

Na stanowiskach, na których jest stosowany **metanol**, należy założyć odzież ochronną z materiałów powlekanych (np. vitonem, kauczukiem butylowym, neoprenem lub hypalonem), antyelektrostatyczną, rękawice ochronne i obuwie ochronne (np. z gumy naturalnej), gogle chroniące przed kroplami cieczy (w przypadku skompletowania z półmaską), sprzęt ochrony układu oddechowego: maskę lub półmaskę skompletowaną z pochłaniaczem specjalnym typu AX.

W razie niedoboru tlenu (stężenie poniżej 17% obj.) lub gdy stężenie związku przekracza 1% obj., stosować autonomiczny lub stacjonarny sprzęt izolujący.

W strefie zagrożonej wybuchem stosować odzież, rękawice i obuwie w wersji antyelektrostatycznej.

**Wodorotlenek sodu lub potasu** to żrące, niepalne ciała stałe. Tam gdzie są stosowane do produkcji biopaliw w procesie estryfikacji tłuszczów odpadowych, należy stosować odzież pyłochronną wykonaną z materiałów powlekanych (np. vitonem, kauczukiem butylowym, polichlorkiem winylu, neoprenem lub hypalonem), rękawice ochronne i obuwie ochronne (np. z gumy naturalnej), gogle chroniące przed pyłami (w przypadku skompletowania z półmaską), sprzęt ochrony układu oddechowego: maskę lub półmaskę skompletowaną z filtrem klasy P2.

**Kwas siarkowy(VI)** to substancja żrąca, więc należy stosować sprzęt ochrony układu oddechowego, czyli maskę lub półmaskę skompletowaną z filtropochłaniaczem klasy B-P2, odzież ochronną wykonaną z materiałów powlekanych (np. vitonem, kauczukiem butylowym lub hypalonem), rękawice ochronne i obuwie ochronne (np. z gumy naturalnej – stężenie kwasu do 20%, polichlorku winylu – stężenie kwasu powyżej 20%), gogle chroniące przed kroplami cieczy (w przypadku skompletowania z półmaską).

W sytuacji awaryjnej, lub gdy stężenie substancji na stanowisku nie są znane, stosować środki ochrony indywidualnej izolujące organizm (kombinezon gazoszczelny skompletowany z izolującym sprzętem ochrony układu oddechowego).



Rys. 16. Środki ochrony indywidualnej (źródło <http://bhp-adr.pl/bhp.html>)



Rys. 17. Działania korygujące (źródło: [http://nop.ciop.pl/m6-9/m6-9\\_3.htm](http://nop.ciop.pl/m6-9/m6-9_3.htm))

**Biodiesel** to paliwo, które może być stosowane w postaci mieszanki z olejem napędowym w większości konwencjonalnych silników Diesla. Paliwo to jest produkowane z olejów roślinnych, takich jak rzepakowy, słonecznikowy, lub ze zużytego oleju spożywczego.

Stosowanie biodiesla na stanowiskach pracy może się przyczynić do zmniejszenia narażenia pracowników, chociaż wyniki prowadzonych badań nie są jednoznaczne. Zmniejszenie emisji cząstek stałych o średnicy aerodynamicznej 2,5 µm (PM2,5) oraz stężeń niektórych substancji chemicznych (formaldehydu) zanotowano na stanowiskach pracy, gdzie stosowano wózki widłowe i inne sprzęty pracujące na paliwie tradycyjnym z dodatkiem 20% biodiesla otrzymanego z soi, w porównaniu z sytuacją, gdy stosowano tradycyjne paliwo z ropy naftowej (*Traviss i in. 2010*).



(źródło: <http://www.behapoz.pl/images/leaflet.JPG>)



Rys. 18. Piktogramy określające zagrożenia zgodnie z rozporządzeniem CLP (źródło: <https://123tlumacz.pl/wp-content/uploads/2015/06/New-Hazard-symbols-1024x1024.jpg>)

## Piśmiennictwo

Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych CHEMPYŁ. [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl).

Bugajska J., Gacek W., Skowroń J., Szczygielska A. (2010) *Pierwsza pomoc w zakładzie pracy*. Warszawa, CIOP-PIB 2010.

*Czynniki szkodliwe w środowisku pracy – wartości dopuszczalne* (2016). Red. D. Augustyńska, M. Pośniak. Wyd. IX zm. Warszawa, CIOP-PIB.

Law B.F., Pearce T., Siegel P.D. (2011) *Safety and chemical exposure evaluation at a small biodiesel production facility*. J. Occup. Environ. Hyg., 8, 68-72 [http://dx.doi.org/10.1080/15459624.2011.584841].

*Poradnik stosowania biopaliw* (2008). Gdańsk, Bałtycka Agencja Poszanowania Energii S.A. [http://bape.com.pl/wp-content/uploads/2014/09/Poradnik-stosowania-biopaliw..pdf].

Skowroń J., Golimowski W. (2015) *Produkcja biopaliw – priorytetowy kierunek badań naukowych dotyczących nowych technologii*. PiMOŚP, 2(84), 5-15.

Starek A. (2002) *Metanol. Dokumentacja dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego*. PiMOŚP, 2002, 2(32).

Tarkowski M., Rakowski S. (2003) *Amoniak. Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych narażenia zawodowego*. PiMOŚP, 2(36), 5-32.

Traviss N., Thelen B.A., Ingals J.K., Treadwell M. (2010) *Biodiesel versus Diesel: A Pilot Study Comparing Exhaust Exposures for Employees at a Rural Municipal Facility*. J. Air & Waste Manage. Assoc., 60,1026-1033. DOI:10.3155/1047-3289.60.9.1026.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP), zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006. DzUrz WE L 353/2 z 31.12.2008, ze zm.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817, ze zm.