

KSZTAŁCENIE O BEZPIECZEŃSTWIE CHEMICZNYM W TRANSPORCIE MATERIAŁÓW NIEBEZPIECZNYCH

TEACHING CHEMICAL SAFETY IN TRANSPORT OF HAZARDOUS MATERIALS

Daniela Szaniawska

Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny Transportu

Akademia Morska w Szczecinie

ul. H. Pobożnego 11, 70-507 Szczecin

e-mail: d.szaniawska@am.szczecin.pl

Konrad Ćwirko

Wydział Mechaniczny

Akademia Morska w Szczecinie

ul. Wały Chrobrego 1-2, 70-500 Szczecin

e-mail: k.cwirko@am.szczecin.pl

Abstract: The article presents and briefly discusses the issues concerning teaching chemical safety during transporting and using hazardous materials in order to prevent accidents. It also gives an overview of basic international and national regulations related to safety during transport and use of such materials. The main goal of international action undertaken to ensure chemical safety is the prevention of accidents with chemical substances. For this purpose students should be educated with appropriate subjects such as Chemistry of Hazardous Materials.

Keywords: teaching chemistry of hazardous materials, chemical safety, legislation, identification, classification, labelling, hazardous substances, didactic module.

Wprowadzenie

Produkcja i transport towarów niebezpiecznych wymaga dużej wiedzy od osób wykonujących taką działalność gospodarczą. Każdy uczestnik takiej działalności ma określone obowiązki, przy czym w przypadku transportu drogowego towarów niebezpiecznych, największy zakres obowiązków spoczywa na przewoźniku (kierowca) oraz na nadawcy przesyłki. Nadawca powinien znać charakterystykę i właściwości towaru, gdyż na tej podstawie dobierane jest do materiału niebezpiecznego odpowiednie opakowanie i środek transportu oraz oznakowanie. Nadawca sporządza także zgodną z przepisami dokumentację przewozową.

Nieprzestrzeganie przepisów oraz niedostateczne wyszkolenie osób mających kontakt z towarami niebezpiecznymi może być przyczyną

wypadków i awarii, które stanowią zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi, zwierząt oraz roślinności. W takich przypadkach może dojść do skażenia biologicznego lub chemicznego, wybuchu, pożaru, zapylenia, hałasu, drgań lub wibracji, a także zanieczyszczenia powietrza, wód oraz gleby, naruszenia zasobów środowiska przyrodniczego.

Przepisy regulujące produkcję, wprowadzanie na rynek, stosowanie i przewóz materiałów niebezpiecznych mają na celu wyeliminowanie lub ograniczenie związanego z tą działalnością ryzyka poprzez zmniejszenie prawdopodobieństwa zaistnienia awarii lub wypadku oraz rozmiaru ewentualnych szkód [1, 2, 3].

Zapewnienie bezpieczeństwa chemicznego w praktyce wymaga wdrażania środków prawnych, organizacyjnych i technicznych, w tym zasad bezpiecznego postępowania oraz edukacji i szkoleń w odpowiednim zakresie. W

związku z tym, techniczne studia wyższe, na kierunkach morskich, powinny oferować programy kształcenia zawierające moduły/przedmioty nie tylko związane z transportem ładunków niebezpiecznych czy stosowaniem substancji niebezpiecznych takich jak paliwa i smary, ale również wybrane zagadnienia chemii ogólnej, nieorganicznej i organicznej, jako niezbędną podstawę do osiągnięcia wiedzy, umiejętności i kompetencji w zakresie materiałów niebezpiecznych.

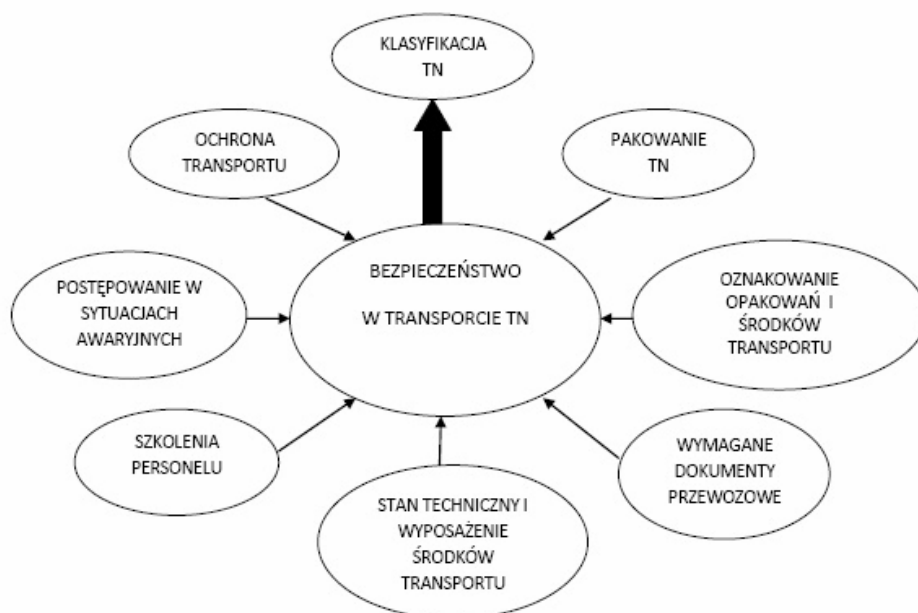
Celem publikacji jest przedstawienie chemicznego podejścia do edukacji o zagadnieniach związanych z transportem i stosowaniem materiałów niebezpiecznych, ze szczególnym uwzględnieniem identyfikacji i klasyfikacji materiałów niebezpiecznych w świetle dwóch grup przepisów prawnych, transportowych oraz zgodnych z systemem GHS.

Bezpieczeństwo chemiczne w transporcie i stosowaniu substancji niebezpiecznych

Przewóz i stosowanie materiałów niebezpiecznych stanowią szczególne zagrożenie dla ludzi i środowiska naturalnego. Wśród substancji niebezpiecznych największym

zagrożeniem dla ludzi i środowiska są gazy oraz ciecz niskowrzące, co jest spowodowane poważnymi trudnościami przy wyznaczaniu zakresu skażenia powstałego po awarii czy wypadku z tymi substancjami. Po niezamierzonym uwolnieniu cieczy niskowrzących do środowiska część natychmiast odparowuje, tworząc obłok pierwotny. Pozostała część rozlewa się w postaci plamy, o grubości uzależnionej od warunków na miejscu awarii i nadal paruje tworząc tzw. obłok wtórny. Czas parowania zależy w dużym stopniu od temperatury wrzenia cieczy, temperatury otoczenia oraz grubości plamy. W przypadku awarii z gazami cała zawartość zbiornika zostaje uwolniona i tworzy obłok pierwotny. W każdym przypadku rozmiar skażenia zależy od warunków meteorologicznych [8].

Bezpieczeństwo chemiczne w transporcie i użytkowaniu materiałów niebezpiecznych zależy od bardzo wielu czynników. Na rys.1. przedstawiono zagadnienia regulowane przepisami warunkujące bezpieczny przewóz towarów niebezpiecznych. Podstawowym zagadnieniem jest prawidłowa klasyfikacja towarów niebezpiecznych.



Rys. 1. Czynniki wpływające na bezpieczeństwo w transporcie towarów niebezpiecznych; TN- towar niebezpieczny. Źródło: opr. na podstawie [1]

Bezpieczeństwo chemiczne określane jest jako całokształt środków prawnych, organizacyjnych i technicznych podejmowanych w celu kontroli i zapobiegania zagrożeniom dla zdrowia człowieka i środowiska, związanych z wytwarzaniem, przetwarzaniem, dystrybucją, transportem i składowaniem oraz stosowaniem chemikaliów (surowców, półproduktów i produktów przemysłu chemicznego i przemysłów pokrewnych). Wdrażanie zasad bezpiecznego postępowania z chemikaliami obejmuje:

- klasyfikację chemikaliów, które ze względu na swoje właściwości stwarzają ryzyko dla zdrowia i życia człowieka oraz środowiska,
- kryteria klasyfikacji, rodzaje zagrożeń stwarzanych przez substancje i preparaty chemiczne oraz wykaz substancji i preparatów zawierający informacje o zagrożeniach,
- obowiązki prawne w zakresie produkcji, przewozu, przechowywania i stosowania chemikaliów,
- obowiązki w zakresie technicznych środków bezpieczeństwa dotyczących bezpiecznej produkcji, przewozu, przechowywania i stosowania chemikaliów.

Chemia materiałów niebezpiecznych

W morskim szkolnictwie wyższym istnieje potrzeba wprowadzenia do programu kształcenia modułu dydaktycznego Chemia materiałów niebezpiecznych. Celem dydaktycznym modułu jest przygotowanie studentów kierunków kształcenia takich jak: nawigacja, mechanika i budowa maszyn oraz transport do skutecznego i bezpiecznego postępowania w przyszłej pracy zawodowej związanej z przewozem i stosowaniem materiałów niebezpiecznych. Zdefiniowane efekty kształcenia dla modułu obejmują wiedzę i umiejętności oraz kompetencje personalne i społeczne z zakresu wybranych zagadnień chemii ogólnej, nieorganicznej i organicznej, ze szczególnym uwzględnieniem gazów oraz palności i wybuchowości, a także reaktywności, toksyczności i promieniotwórczości substancji chemicznych. W tabeli 1 przedstawiono szczegółowe efekty kształcenia oraz realizowane treści w ramach modułu dydaktycznego Chemia Materiałów Niebezpiecznych.

Po realizacji modułu Chemia Materiałów Niebezpiecznych student powinien być wyposażony w wiedzę i umiejętności praktyczne oraz kompetencje personalne i społeczne. W zakresie wiedzy będzie to przede

wszystkim zapamiętanie i zrozumienie podstawowych zagadnień chemicznych umożliwiających definiowanie i charakteryzowanie materiałów niebezpiecznych oraz ich wpływu na organizm człowieka i środowisko. W zakresie umiejętności - bezpieczne postępowanie z materiałami niebezpiecznymi i zapobieganie wypadkom oraz awariom. Natomiast w zakresie kompetencji - ukształtowane postawy odpowiedzialności za siebie i innych ludzi oraz środowisko, naturalne a także za dobry stan techniczny urządzeń i sprzętu.

Wybrane uregulowania prawne dotyczące przewozu i stosowania materiałów niebezpiecznych

Chemikalia i towary niebezpieczne podczas transportu i użytkowania stwarzają zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz środowiska. W związku z tym postępowanie z takimi materiałami uregulowane jest zarówno w skali globalnej, jak i regionalnej, a także na poziomie poszczególnych krajów. Regulacje prawne dot. substancji i materiałów niebezpiecznych obejmują trzy podstawowe grupy przepisów: 1. przepisy dot. produkcji, obrotu i stosowania substancji niebezpiecznych i preparatów; 2. przepisy dot. transportu towarów niebezpiecznych oraz 3. przepisy dot. NDS (najniższe dopuszczalne stężenie) chemikaliów szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

Do pierwszej grupy przepisów w UE należą Rozporządzenia REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*) i CLP (*Classification, Labelling and Packing*). Na poziomie RP są to Ustawa o substancjach chemicznych i ich mieszaninach oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie kryteriów i sposobu klasyfikacji substancji chemicznych i ich mieszanin oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych oraz niektórych mieszanin. Zgodnie z wymienionymi uregulowaniami prawnymi na etykiecie substancji i mieszaniny chemicznej muszą znajdować się następujące informacje:

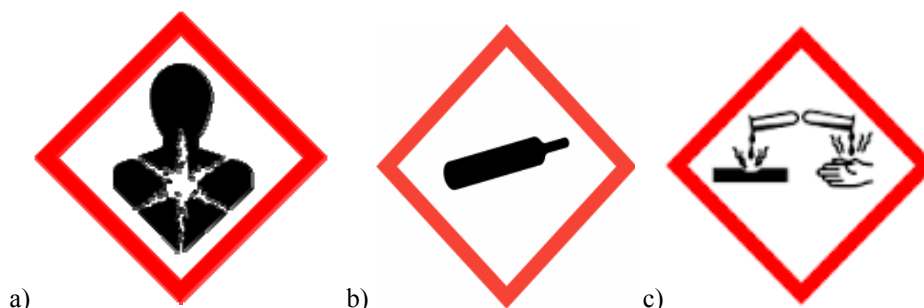
- dane dot. Przedsiębiorstwa,
- nazwa i numer substancji chemicznej,
- piktogram (rys.2),
- hasło ostrzegawcze,
- zwroty H i P (zgodnie z wcześniejszymi przepisami UE, R i S).

Tabela 1. Szczegółowe efekty kształcenia oraz realizowane treści dla modułu dydaktycznego Chemia Materiałów Niebezpiecznych; źródło: opracowanie na podstawie [9÷14]

Szczegółowe efekty kształcenia, SEKP
1. Definiowanie i rozumienie podstawowych pojęć z chemii materiałów niebezpiecznych 2. Definiowanie i charakteryzowanie parametrów materiałów niebezpiecznych 3. Identyfikacja i klasyfikacja materiałów niebezpiecznych wg REACH i CLP oraz w transporcie towarów niebezpiecznych (IMDG, ADR, RID, IATA) 4. Charakteryzowanie dróg wnikania materiałów niebezpiecznych do organizmu ludzkiego oraz czynników warunkujących oddziaływanie materiałów niebezpiecznych na organizm ludzki 5. Określanie wpływu materiałów niebezpiecznych na organizm ludzki i środowisko
Realizowane treści
1. Podstawowe zagadnienia z chemii ogólnej, nieorganicznej i organicznej - stany skupienia: ciała stałe, ciecze i gazy; zmiany stanów skupienia: krzepnięcie, topnienie, parowanie, skraplanie, wrzenie, sublimacja, resublimacja; rozpuszczalność substancji; współczynnik podziału n-oktanol-woda - jednostki miar i ich przeliczanie: długość, masa, objętość, stężenie, temperatura, ciśnienie, - pierwiastek chemiczny, związek chemiczny, mieszanina, wzór chemiczny; metale, półmetale, niemetale, tlenki, wodorotlenki, kwasy, sole; węglowodory i ich pochodne, rozpuszczalniki organiczne i polimery - mechanizmy transportu ciepła: konwekcja, przewodzenie, promieniowanie; przemiany: izobaryczna, izotermiczna, izochoryczna; gęstość, ciężar właściwy, gęstość względem powietrza, lotność, lepkość, - klasyfikacja transportowa oraz wg CLP materiałów niebezpiecznych. 2. Gazy i ciecze - temperatura krytyczna, ciśnienie krytyczne, współczynnik ekspansji, ciecze kriogeniczne - metan (CNG, LNG), propan – butan (LPG), acetylen, wodór, tlen oraz ich właściwości - ciecze palne i ich podstawowe właściwości 3. Palność i wybuchowość - piroliza, zapłon, zapalenie; temperatura zapłonu, zapalenia, samozapłonu; granice wybuchowości i czynniki mające wpływ na ich zmianę, minimalna energia zapłonu - wybuchy chemiczne i fizyczne, detonacja, deflagracja, wybuchy gazów i par, wybuchy pyłów 4. Reaktywność - utleniacze, nadtlenki, nadtlenki organiczne, temperatura samoprzyspieszającego się rozkładu (SADT), temperatura robocza i alarmowa - materiały żrące, kwasy, zasady, pH roztworu, neutralizacja - materiały reagujące z powietrzem, wodą, materiały reagujące ze sobą, polimeryzacja, katalizatory i inhibitory reakcji 5. Toksyczność - trucizny, drogi wnikania trucizn, zatrucia ostre i przewlekłe, czynniki determinujące wpływ trucizn na organizm ludzki (dawka, stan skupienia, droga wniknięcia, cechy osobnicze), - toksyczność, dawka, ppm, mg/m ³ , mg/kg, NDS, NDSC, NDSP, LD, LC, - substancje o właściwościach kancerogennych, mutagennych i teratogenne, alergeny, materiały zakaźne - gazy trujące: tlenek węgla, siarkowodór, amoniak, chlor, cyjanowodór; gazy duszące: azot, dwutlenek węgla, gazy szlachetne; toksyczne produkty spalania, metale ciężkie, pestycydy, azbest 6. Promieniotwórczość - promieniowanie jonizujące i niejonizujące, izotop, promieniowanie alfa, promieniowanie beta, promieniowanie gamma, promieniowanie neutronowe, półokres rozpadu - dawka promieniowania, moc dawki, skutki działania promieniowania jonizującego na organizm ludzki, czynniki określające wpływ promieniowania na organizm ludzki, dopuszczalne dawki

Rozporządzenia REACH (WE Nr 1907/2006) dotyczące bezpiecznego stosowania chemikaliów oraz CLP (WE Nr 1272/2008) w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji chemicznych i mieszanin wywodzą się z wcześniejszych przepisów unijnych dotyczących substancji chemicznych:

dyrektywy 67/548/EWG w sprawie klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych, DSD oraz dyrektywy 1999/45/WE w sprawie klasyfikacji, pakowania i etykietowania preparatów niebezpiecznych, DPD.



Rys. 2. Przykłady nowych znaków ostrzegawczych (piktogramy GHS): a) GHS08 – substancje rakotwórcze i mutagenne; b) GHS04 - gazy pod ciśnieniem; c) GHS05– substancje żrące. Źródło: www.chempur.pl (dostęp 17.03.2015)

Do drugiej grupy należą przepisy dotyczące transportu towarów niebezpiecznych, takie jak Kodeks IMDG (transport morski), międzynarodowa umowa ADR (transport drogowy), Regulamin RID (transport kolejowy), Instrukcje Techniczne ICAO (transport lotniczy) [3].

Transport drogowy towarów niebezpiecznych regulowany jest przepisami umowy międzynarodowej ADR. Zgodnie z umową ADR rozróżnia się następujące klasy towarów niebezpiecznych:

Klasa 1 – materiały i przedmioty wybuchowe;

Klasa 2 – gazy;

Klasa 3 – materiały ciekłe zapalne;

Klasa 4.1 – materiały stałe zapalne, materiały samoreaktywne i materiały wybuchowe stałe odczulone;

Klasa 4.2 – materiały samozapalne;

Klasa 4.3 – materiały wytwarzające w zetknięciu z wodą gazy palne;

Klasa 5.1 – materiały utleniające;

Klasa 5.2 – nadtlenki organiczne;

Klasa 6.1 – materiały trujące;

Klasa 6.2 – materiały zakaźne;

Klasa 7 – materiały promieniotwórcze;

Klasa 8 – materiały żrące;

Klasa 9 – różne materiały i przedmioty niebezpieczne.

Wykaz towarów niebezpiecznych znajduje się w tabeli złożonej z 20 kolumn. Sześć pierwszych kolumn zawiera nr UN (kolumna 1); nazwę i opis (kolumna 2); klasa (kolumna 3a); kod klasyfikacyjny (kolumna 3b); grupa pakowania (kolumna 4); nalepki (kolumna 5). W pozostałych kolumnach tabeli znajdują się przepisy szczegółowe [3].

Transport towarów niebezpiecznych i zanieczyszczających drogą morską regulowany

jest przepisami zawartymi w Konwencji (SOLAS 74/78 i MARPOL 73/78) oraz Kodeksie IMDG. Wg Konwencji SOLAS (rozdział VII) towary niebezpieczne podzielone są na 13 klas, podobnie jak w umowie ADR. Kodeks IMDG jest zbiorem przepisów dotyczących transportu towarów niebezpiecznych w opakowaniach. Zawiera m.in. szczegółowe przepisy umożliwiające wybór odpowiedniego opakowania do bezpiecznego przewozu danego towaru niebezpiecznego. Zgodnie z tym kodeksem w dokumentacji przewozowej i na opakowaniach nazwa towaru podawana jest w postaci PSN (*proper shipping name*), która na liście towarów niebezpiecznych, DGL (*dangerous goods list*) zapisana jest dużymi literami i posiada nr UN (np. UN 1407 CAESIUM- cez) [9].

Definicje materiałów niebezpiecznych

Wśród materiałów niebezpiecznych (*hazardous materials*) wyróżnia się substancje i preparaty chemiczne oraz substancje niebezpieczne. Substancje chemiczne to pierwiastki chemiczne i ich związki występujące w stanie naturalnym lub uzyskane za pomocą procesu produkcyjnego. Preparaty chemiczne to mieszaniny lub roztwory, złożone z co najmniej dwóch substancji chemicznych. Substancje niebezpieczne to substancje chemiczne lub preparaty zakwalifikowane do co najmniej jednej z kategorii zestawionych w tabeli 2. Ze względu na zasób informacji o ich właściwościach substancje niebezpieczne można podzielić na trzy grupy: 1. substancje istniejące (umieszczone na liście substancji chemicznych występujących w produkcji lub w obrocie, lista ta zawiera Europejski Wykaz

Istniejących Substancji o Znaczeniu Komercyjnym (EINECS); 2. substancje nowe (nie umieszczone na liście); 3. polimery.

Odrębną grupę stanowią towary niebezpieczne. Są to materiały i przedmioty, których przewóz na podstawie transportowych uregulowań prawnych, np. umowy ADR jest zabroniony, albo jest dozwolony wyłącznie na warunkach podanych w ADR. Towarem niebezpiecznym jest substancja, również mieszanina, roztwór i odpad lub przedmiot zaliczone do jednej z 13 klas towarów niebezpiecznych, zdefiniowanych w przepisach transportowych. Towary niebezpieczne dzielą się na trzy grupy: niedopuszczone do przewozu, dopuszczone do przewozu zgodnie z ADR, zwolnione z ADR.

Klasyfikacji materiałów niebezpiecznych dokonuje się na podstawie merytorycznej

analizy właściwości danej substancji takich jak: właściwości fizyko-chemiczne i palno-wybuchowe oraz oddziaływania na organizm ludzki i organizmy żywe. Analizie poddaje się wszystkie rodzaje zagrożeń jakie mogą stwarzać substancje i mieszaniny chemiczne podczas ich stosowania lub użytkowania. Substancje i preparaty chemiczne po określeniu ich właściwości powodujących zagrożenie dla człowieka i środowiska zostają oznakowane za pomocą etykiet w celu wskazania tego zagrożenia. Etykiety zawierają zwięzłą informację dla użytkownika dotyczącą niebezpieczeństwa związanego z używaną substancją lub preparatem wraz ze wskazaniem środków ostrożności w czasie ich stosowania (rys.3).



Rys. 3. Etykieta kwasu solnego, HCl. Źródło: www.nopex.com.pl (dostęp 15.03.2015)

Wyróżnić można dwa systemy klasyfikacji substancji niebezpiecznych, klasyfikacja chemiczna wg uregulowań REACH i CLP oraz transportowa wg przepisów transportowych, takich jak IMDG, ADR, RID. Każdy materiał stosowany, magazynowany, transportowany, a następnie sprzedawany powinien być sklasyfikowany według obydwu systemów, a wyniki tej klasyfikacji nie we wszystkich przypadkach są zbieżne. Systemy klasyfikacji stosowane poza transportem, a w szczególności system klasyfikacji substancji i preparatów

chemicznych oraz odpadów stanowią źródło danych pomocniczych z uwagi różne kryteria klasyfikacyjne (np. zużyte neonówki nie są odpadem niebezpiecznym w transporcie) [3].

Klasyfikacja substancji i preparatów chemicznych

W UE w celu ujednoczenia przepisów wprowadzono Zharmonizowany System Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów, (*Globally Harmonised System of Classification*)

and Labeling), GHS. System GHS jest podstawą systemu REACH (*Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*). Klasyfikacja, oznakowanie i pakowanie substancji chemicznych i mieszanin realizowane jest w oparciu o uregulowanie CLP (*Classification, Labelling and Packing*). Międzynarodowe ujednoczone podejście do oznakowania, klasyfikowania i przekazywania informacji w postaci etykiet i kart charakterystyki zmniejsza ryzyko dla zdrowia i środowiska naturalnego w działalności człowieka. Substancje chemiczne są klasyfikowane, oznaczane i pakowane według zasad CLP od 01.12.2010. Mieszaniny chemiczne są klasyfikowane, oznaczane i pakowane wg dotychczasowych zasad do 01.06.2015. Substancje chemiczne są oznakowane wg CLP. Natomiast w karcie charakterystyki istnieje podwójna klasyfikacja. Zgodnie z wymaganiami CLP dotychczasowe zwroty ryzyka (*Risk*), *R* zastąpione zostały zwrotami zagrożenia (*Hazard*), *H*. Zwroty wskazujące środki ostrożności (*Safety*), *S* zastąpiono zwrotami (*Precaution*) *P*, które podzielono na grupy: ogólne, zapobieganie, reagowanie, przechowywanie, usuwanie. Podstawowe znaczenie w bezpiecznym postępowaniu z substancjami niebezpiecznymi

ma prawidłowa klasyfikacja tych substancji w oparciu o kryteria zgodne z przepisami. Na rys. 4 przedstawiono znaczenie klasyfikacji substancji niebezpiecznych, obejmujące rolę informacyjną, ochronę ludzi i środowiska oraz przeciwdziałanie wypadkom i awariom.

Klasyfikacja substancji niebezpiecznych wg systemu GHS oraz polskiej Ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach przedstawiona jest w tabeli 2. Substancje i preparaty niebezpieczne dzieli się na kategorie, którym przypisano znaki i symbole ostrzegawcze [15].

Każdy towar niebezpieczny musi posiadać kartę charakterystyki pozwalającą na identyfikację substancji/mieszaniny, określającą postępowanie w razie awarii, właściwości fizykochemiczne, toksykologiczne, ekologiczne oraz postępowanie z odpadami. Ponadto, w sekcji 14 zawiera informacje dotyczące transportu, oraz informacje prawne i dodatkowe odpowiednio w sekcjach 15 i 16. SDS jest więc podstawowym źródłem informacji nt. identyfikacji substancji lub mieszaniny oraz identyfikacji zagrożenia wynikającego z klasy niebezpieczeństwa tej substancji. Wszystkie niezbędne informacje pogrupowane są w 16 sekcjach (tabela 3) [2, 4].



Rys. 4. Znaczenie klasyfikacji substancji niebezpiecznych w obrocie i stosowaniu towarów/substancji i preparatów niebezpiecznych; SN- substancja niebezpieczna

Tabela 2. Podział substancji na klasy wg GHS i Ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach.
Źródło: opr. na podstawie [15]

Klasyfikacja wg GHS	Klasyfikacja wg Ustawy o substancjach chemicznych i ich mieszaninach
Właściwości fizykochemiczne	
1. Materiały wybuchowe 2. Gazy palne 3. Aerosole palne 4. Gazy utleniające 5. Gazy pod ciśnieniem 6. Ciecze łatwo palne 7. Ciała stałe łatwo zapalne 8. Substancje samoreaktywne 9. Ciecze piroforyczne 10. Ciała stałe piroforyczne 11. Substancje ulegające samonagrzewaniu 12. Substancje wydzielające w kontakcie z wodą gazy palne 13. Ciecze utleniające 14. Ciała stałe utleniające 15. Nadtlenki organiczne 16. Substancje korodujące metale	1. substancje i mieszaniny o właściwościach wybuchowych; 2. substancje i mieszaniny o właściwościach utleniających; 3. substancje i mieszaniny skrajnie łatwopalne; 4. substancje i mieszaniny wysoce łatwopalne; 5. substancje i mieszaniny łatwopalne; 6. substancje i mieszaniny bardzo toksyczne; 7. substancje i mieszaniny toksyczne; 8. substancje i mieszaniny szkodliwe; 9. substancje i mieszaniny żrące; 10. substancje i mieszaniny drażniące; 11. substancje i mieszaniny uczulające; 12. substancje i mieszaniny rakotwórcze; 13. substancje i mieszaniny mutagenne; 14. substancje i mieszaniny działające szkodliwie na rozrodczość; 15. substancje i mieszaniny niebezpieczne dla środowiska.
Właściwości toksyczne i ekotoksyczne	
1. Toksyczność ostra 2. Działanie żrące/drażniące na skórę 3. Poważne uszkodzenie/podrażnienie oka 4. Działanie uczulające na drogi oddechowe lub skórę 5. Działanie mutagenne na komórki rozrodcze 6. Działanie rakotwórcze 7. Działanie toksyczne na rozrodczość 8. Toksyczność układowa dotycząca określonego organu- narażenie jednokrotne 9. Toksyczność układowa dotycząca określonego organu- narażenie wielokrotne 10. Zagrożenie dla środowiska wodnego	

Tabela 3. Zawartość karty charakterystyki substancji niebezpiecznej (*Safety Data Sheet*), SDS.
Źródło: opr. na podstawie [4]

KARTA CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI NIEBEZPIECZNEJ
<p>Sekcja 1. Identyfikacja substancji/mieszaniny i dostawcy/spółki/przedsiębiorstwa</p> <p>1.1. Identyfikator produktu 1.2. Istotne zastosowania zidentyfikowane i odradzone 1.3. dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki 1.4. nr telefonu w sytuacjach awaryjnych</p> <p>Sekcja 2. Identyfikacja zagrożeń</p> <p>2.1. Klasyfikacja substancji/mieszaniny 2.2. Elementy oznakowania 2.3. Inne zagrożenia</p> <p>Sekcja 3. Skład/informacje o składnikach</p> <p>3.1. substancje 3.2. zanieczyszczenia</p> <p>Sekcja 4. Środki pierwszej pomocy</p> <p>4.1. opis środków pierwszej pomocy 4.2. ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia 4.3. Wskazania dot. natychmiastowej pomocy lekarskiej i postępowania z poszkodowanym</p> <p>Sekcja 5. Postępowanie w przypadku pożaru</p> <p>5.1. środki gaśnicze</p>

- 5.2. zagrożenia związane z substancją/mieszaniną
 - 5.3. informacje dla straży pożarnej
 - Sekcja 6. Postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska**
 - 6.1. indywidualne środki ostrożności
 - 6.2. środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska
 - 6.3. metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia
 - 6.4. odniesienia do innych sekcji
 - Sekcja 7. Postępowanie z substancjami/mieszaninami oraz magazynowanie**
 - 7.1. środki ostrożności dot. bezpiecznego postępowania
 - 7.2. warunki bezpiecznego magazynowania
 - Sekcja 8. Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej**
 - 8.1. parametry dot. kontroli
 - 8.2. kontrola narażenia
 - Sekcja 9. Właściwości fizyczne i chemiczne**
 - 9.1. informacje nt. podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych
 - 9.2. inne informacje
 - Sekcja 10. Stabilność i reaktywność**
 - 10.1. reaktywność
 - 10.2. stabilność chemiczna
 - 10.3. możliwość występowania niebezpiecznych reakcji
 - 10.4. warunki, których należy unikać
 - 10.5. materiały niezgodne
 - 10.6. niebezpieczne produkty rozkładu
 - Sekcja 11. Informacje toksykologiczne**
 - 11.1. informacje dot. skutków toksykologicznych
 - Sekcja 12. Informacje ekologiczne**
 - 12.1. toksyczność
 - 12.2. trwałość i zdolność do rozkładu
 - 12.3. zdolność do bioakumulacji
 - 12.4. mobilność w glebie
 - 12.5. wyniki oceny właściwości PBT i vPvB
 - 12.6. inne szkodliwe skutki dziania
 - Sekcja 13. Postępowanie z odpadami**
 - 13.1. metody unieszkodliwiania odpadów
 - Sekcja 14. Informacje dot. transportu**
 - 14.1. numer UN
 - 14.2. prawidłowa nazwa przewozowa UN
 - 14.3. klasy zagrożenia w transporcie
 - 14.4. grupa pakowania
 - 14.5. zagrożenie dla środowiska
 - 14.6. szczególne środki ostrożności dla użytkowników
 - 14.7. transport luzem
 - 14.8. inne informacje
 - Sekcja 15. Informacje dot. przepisów pranych**
 - 15.1. przepisy prawne dot. bezpieczeństwa, zdrowia i ochrony środowiska
 - 15.2. ocena bezpieczeństwa chemicznego
 - Sekcja 16. Inne informacje**
- Skróty stosowane w treści karty

Karty charakterystyki są podstawą prawidłowej klasyfikacji substancji i materiałów niebezpiecznych wg rozporządzenia CLP.

Klasyfikacja towarów niebezpiecznych w transporcie

Transport, jako bardzo ważny element łańcucha dostaw wszelkiego rodzaju produktów

chemicznych podlega szczegółowym, międzynarodowym i krajowym przepisom. Celem ich wprowadzenia jest wyeliminowanie lub ograniczenie ryzyka związanego z przewozem towarów niebezpiecznych poprzez zmniejszenie prawdopodobieństwa zaistnienia zdarzenia oraz rozmiaru ewentualnych szkód. Przepisy te opierają się na modelowych regulacjach opracowywanych przez Komitet

Ekspertów ONZ ds. Transportu Towarów Niebezpiecznych i Globalnie Zharmonizowanego Systemu Klasyfikacji i Znakowania Chemikaliów. Efektem tych prac jest wydawany co dwa lata oficjalny dokument - *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. Model Regulations*, który zawiera w formie zaleceń znowelizowane przepisy modelowe dla wszystkich rodzajów transportu m.in.: transportu lądowego (ADR i RID), morskiego (IMDG) i lotniczego (ICAO/IATA). Regulacje te dotyczą przede wszystkim zasad klasyfikacji towarów niebezpiecznych oraz warunków i sposobu ich transportu, a także dokumentów wymaganych podczas przewozu towarów niebezpiecznych, szkoleń personelu, oznakowania sztuk przesyłki, dodatkowych wymagań dla rodzaju środka transportowego przewożącego określone towary niebezpieczne, dodatkowego wyposażenia środka transportowego, wymagań określonych dla załogi i kierującego środkiem transportowym. Prawidłowa klasyfikacja TN

jest warunkiem bezpiecznego przewozu, a także stanowi podstawę właściwego doboru opakowania i środka transportu.

Umowa ADR reguluje trzy grupy zagadnień związanych z transportem towarów niebezpiecznych:

1. Rozpoznanie zagrożeń stwarzanych przez towary niebezpieczne i klasyfikacja tych towarów;
2. Nadzór nad wytwarzaniem i stosowaniem opakowań transportowych;
3. Nadzór na wytwarzaniem i stosowaniem środków transportu.

Według umowy ADR towary niebezpieczne dzieli się na 13 klas i oznacza kodami literowo cyfrowymi. Litery w kodach klasyfikacyjnych oznaczają rodzaj zagrożenia, a cyfry dalszy podział towarów w obrębie zagrożeń wskazanych tymi samymi literami np.: CF1 – materiał żrący palny ciekły CF2 - materiał żrący palny stały. Znaczenie kodów klasyfikacyjnych w języku angielskim i polskim zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Znaczenie liter w kodach klasyfikacyjnych towarów niebezpiecznych wg umowy ADR.
Źródło: opr. na podst. [3, 17]

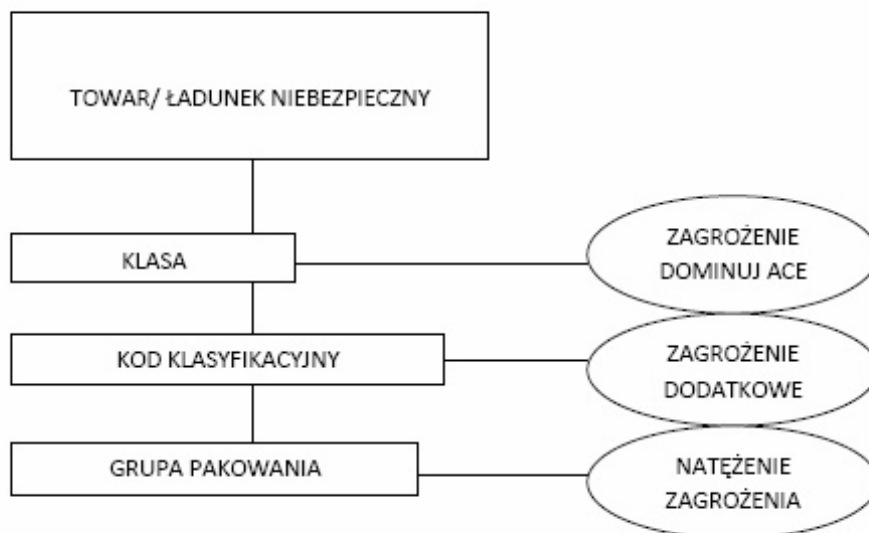
Kod klasyfikacyjny	Znaczenie w języku angielskim	Znaczenie w języku polskim
A	Asphyxiant	duszące
O	Oxidizing	utleniające
F	Flammable	palne
T	Toxic	toksyczne
C	Corrosive	żrące
D	Desensitized (explosives)	odczulone (materiały wybuchowe)
SR	Self-Reactive	samoreaktywne
S	Spontaneous combustion	samozapalne
W	Water - reactive	reagujące z wodą
P	Organic Peroxide	nadtlenki organiczne
I	Infections	zakaźne
M	Miscellaneous	inne

Klasyfikacja towaru niebezpiecznego w transporcie polega na przyporządkowaniu mu ściśle określonej pozycji w wykazie towarów niebezpiecznych (IMDG, ADR). Klasyfikacji dokonuje się na podstawie porównania właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych danego towaru z kryteriami klasyfikacyjnymi określonymi w przepisach. Zgodnie z umową ADR towary niebezpieczne w transporcie drogowym dzieli się na klasy wyodrębnione na podstawie zagrożenia

dominującego. Poza zagrożeniem dominującym, odpowiadającym nazwie klasy (np. klasa 1 – materiały i przedmioty wybuchowe) towar niebezpieczny może charakteryzować się jednym lub kilkoma zagrożeniami dodatkowymi. Ponadto, odpowiednio do stopnia zagrożenia stwarzanego przez towary należące do tej samej klasy przyporządkowano im grupy pakowania (*packing group*) oznaczone cyframi rzymskimi I, II i III, odpowiednio dla zagrożenia największego,

średniego i najmniejszego (rys. 5). Grupy pakowania nie dotyczą materiałów należących do klas: 1, 2, 4.1, 5.2, 6.2 i 7. Ponadto każdy towar niebezpieczny posiada swój własny

czterocyfrowy numer UN (np. UN 1090 ACETONE/ACETONE; UN 1350 SIARKA/SULPHUR; UN 1401 WAPŃ).



Rys. 5. Zasada klasyfikacji towarów niebezpiecznych w transporcie drogowym wg umowy ADR.
Źródło: opr. na podstawie [17]

Zagrożenia powodowane przez materiały chemiczne są zwykle oceniane na podstawie stwarzanych przez nie potencjalnych, niepożądanych efektów. Efekty takie są definiowane nie tylko za pomocą właściwości fizykochemicznych, są charakteryzowane także za pomocą odpowiednich, wymaganych przepisami badań oraz metodami określonych w odpowiednich przepisach[2]. Inny, sposób oceny zagrożeń stosowany jest dla materiałów i przedmiotów wybuchowych, zaliczonych do klasy 1, gdzie stopień zagrożenia charakteryzowany jest przez podklasy od 1.1 do 1.6. W tej klasie towarów niebezpiecznych stosowany jest także system grup zgodności, oznaczonych literami A, B, C, D, E, F, G, H, J, K, L, N, S, które określają ściśle reguły ładowania razem, do jednego pojazdu, materiałów powodujących różne zagrożenia. Materiały i przedmioty klasy 2, gazy, transportowane są w różnych stanach skupienia i zgodnie z ich właściwościami zaliczane są do kilku grup oznaczonych pojedynczymi,

podwójnymi i potrójnymi symbolami złożonymi z liter zawartych w tabeli 3 (np. A – gazy duszące; O utleniające; F palne; T trujące; TO trujące i utleniające; TOC trujące, utleniające i żrące [5]).

Studium przypadku - propylen do polimeryzacji

Propen (propylen) w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem palnym o słabym słodkawym zapachu, cięższym od powietrza. W zakresie stężeń od 1,9 do 10,1 % obj. tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Propylen o jakości polimeryzacyjnej otrzymywany jest w procesie pirolizy węglowodorów i następnie wydzielany z mieszaniny gazów popirolizy metodą destylacji. W tabeli 5 zestawiono wybrane dane dotyczące identyfikacji, klasyfikacji i oznakowania propenu wg wymagań GHS zawartych w karcie charakterystyki.

Tabela 5. Zestawienie danych dot. identyfikacji, klasyfikacji i oznakowania propylenu do polimeryzacji wg wymagań GHS. Źródło: opr. na podstawie [4]

Sekcja 1. Identyfikacja substancji	
Wg REACH	Nazwa rejestracyjna – Propene
Wg CLP	Nr rejestracyjny – 01-2119447103-50-0027
inne	Nazwa w wykazie – propen, propylen, Propylene, Propene
	Nr indeksowy – 601-011-00-9
	Międzynarodowa nazwa chemiczna - Propylen
	Nr CAS 115-07-1
	Nr WE – 204-062-1
Sekcja 2. Identyfikacja zagrożeń	
Klasyfikacja CLP	Flam. Gas 1,H220 (Gaz łatwopalny, kat.1)
Klasyfikacja DSD i/lub DPD	Press. Gas (liquefied gas), H280 (Gaz pod ciśnieniem, gaz skroplony)
Oznakowanie CLP	F+R12 (skrajnie łatwopalny)
	Identyfikator produktu
	PROPYLEN DO POLIMERYZACJI, PROPYLENE/PROPENE,
	nr indeksowy:601-011-00-9
	Symbol ostrzegawczy zagrożenia
	GHS02 GHS04
	Słowo sygnałowe - ZAGROŻENIE
	Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia - H 220, skrajnie łatwopalny gaz;
	H280 – zawiera gaz pod ciśnieniem; ogrzewanie grozi wybuchem
	Zwroty dotyczące bezpiecznego postępowania
	P210: Przechowywać z dala od źródeł ciepła /iskrzenia/ otwartego ognia
	/gorących powierzchni. Palenie wzbronione
	P243:Przedsięwziąć środki ostrożności zapobiegające statycznemu rozładowaniu
	P377: W przypadku płonięcia wyciekającego gazu: Nie gasić, jeżeli nie można bezpiecznie zahamować wycieku
	P381: Wyeliminować wszystkie źródła zapłonu, jeżeli jest to bezpieczne
	P410-403: Chronić przed światłem słonecznym. Przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu
Sekcja 7. Postępowanie z substancjami i magazynowanie	
Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania – z substancją i pustymi pojemnikami manipulować w dobrze wentylowanych pomieszczeniach; nie palić nie używać otwartego płomienia, wyeliminować wszystkie źródła zapłonu; zapobiec powstawaniu wyładowań elektrostatycznych	
Warunki bezpiecznego magazynowania – magazyny muszą spełniać wymagania bezpieczeństwa pożarowego; urządzenia elektryczne zgodne z obowiązującymi przepisami; przechowywać w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu z dala od źródeł ciepła, zapłonu, promieniowania słonecznego; opakowania zamknięte, oznakowane i uziemione; materiały niezgodne – utleniacze;	
Sekcja 9. Właściwości fizyczne i chemiczne	
Wygląd/gaz bezbarwny	
Zapach/słaby, aromatyczny	
Próg wyczuwalności/40-100 mg/m ³	
Wartość pH /nie dotyczy	
Temperatura topnienia/krzepnięcia/ -185C	
Początkowa temperatura wrzenia / -48C	
granice palności, dolna i górna/ 2-11% obj.	
Górna granica wybuchowości/10,1 % obj.	
Dolana granica wybuchowości/2,4%obj.	
Prężność par 8690 mm Hg, w temp.25C	
Gęstość par/ 1,4, powietrze =1	
Rozpuszczalność w wodzie/200 mg/dm ³ , w temp. 25C	

Współczynnik podziału n-oktanol-woda/log Kow/1,77 Temperatura samozapłonu/ 455C Temperatura rozkładu/ nie ulega rozkładowi w standardowej temperaturze używania Lepkość dynamiczna/83,4 μP Właściwości wybuchowe/substancja nie jest wybuchowa Właściwości utleniające/brak
Sekcja 10. Stabilność i reaktywność
Reaktywność – przy przestrzeganiu warunków postępowania i magazynowania(sekcja7) zagrożenie nie występuje Stabilność – produkt stabilny w warunkach opisanych w sekcji 7 Możliwość niebezpiecznych reakcji – w przypadku kontaktu z utleniaczami Warunki, których należy unikać – źródła zapłonu, wyładowania elektrostatyczne, wysoka temperatura, promieniowanie słoneczne Materiały niezgodne – utleniacze Niebezpieczne produkty rozkładu – w wyniku rozkładu termicznego w wysokiej temperaturze (pożar) możliwe powstawanie tlenku i dwutlenku węgla
Sekcja 14. Informacje dotyczące transportu
Nr UN- 1077 Prawidłowa nazwa przewozowa UN – PROPEN Klasa zagrożenia w transporcie - 2 Grupa pakowania - brak Zagrożenie dla środowiska – produkt nie stanowi zagrożenia dla środowiska (zgodnie z przepisami modelowymi ONZ) Transport luzem zgodnie z zał. II do konwencji MARPOL 73/78 i kodeksem IBC; produkt nie jest przeznaczony do transportu luzem zgodnie z przepisami IMO Inne informacje: Nr identyfikacji zagrożenia – 23 Kod klasyfikacji – 2F Znak bezpieczeństwa - 2.1 +(13)* *- ostrożnie przetaczać, dotyczy RID

Podsumowanie

Katastrofy i awarie mogą wystąpić na każdym etapie transportu towarów niebezpiecznych, podczas załadunku, przewozu i wyładunku, a w następstwie tych wypadków może dojść do zagrożenia wybuchowego, pożarowego czy toksycznego, co z kolei może prowadzić do utraty zdrowia lub życia ludzkiego, skażenia powietrza, wody i gleby, degradacji środowiska naturalnego i poważnych strat materialnych. Prawidłowa klasyfikacja towarów niebezpiecznych jest warunkiem bezpiecznego przewozu, a także stanowi podstawę właściwego doboru opakowań i środków transportu.

Przewóz towarów niebezpiecznych podlega wielu przepisom, których wspólnym celem jest dążenie do zwiększenia bezpieczeństwa ludzi, mienia i środowiska, przy zachowaniu możliwości racjonalnego ruchu towarowego. W celu zapewnienia bezpieczeństwa i minimalizacji ryzyka w transporcie towarów niebezpiecznych ważne jest stosowanie zasad bezpieczeństwa na podstawie obowiązujących

przepisów, m.in. prawidłowego oznakowania opakowań i środków transportu, adekwatnego do rodzaju przewożonego towaru. Prawidłowo oznakowany środek transportu, który uległ wypadkowi przyspiesza interwencję Ratownictwa Chemicznego i zmniejsza straty.

Klasyfikacja transportowa towarów niebezpiecznych obejmuje klasy niebezpieczeństwa, kody klasyfikacyjne oraz grupy pakowania. Dla celów pakowania, materiały należące do klas innych niż 1, 2, 4.1 5.2, 6.2 i 7 zalicza się do grup pakowania odpowiednio do stopnia stwarzanego przez nie zagrożenia: I grupa pakowania: materiały stwarzające duże zagrożenie; II grupa pakowania: materiały stwarzające średnie zagrożenie; oraz III grupa pakowania: materiały stwarzające małe zagrożenie.

Klasyfikacja substancji i mieszanin niebezpiecznych wg CLP obejmuje podział na kategorie, którym przypisano znaki i symbole ostrzegawcze. Każdy materiał niebezpieczny musi posiadać kartę charakterystyki pozwalającą na jego identyfikację, określającą postępowanie w razie awarii, właściwości

fizykochemiczne, toksykologiczne, ekologiczne oraz postępowanie z odpadami, a także zawiera informacje dotyczące transportu.

Zapewnienie bezpieczeństwa w transporcie i podczas używania substancji niebezpiecznych

wymaga nie tylko przestrzegania odpowiednich przepisów lecz również posiadania wiedzy, umiejętności praktycznych i kompetencji z zakresu chemii materiałów niebezpiecznych.

Bibliografia

1. Bęczkowska S., *Transport towarów niebezpiecznych*, Promotor, 5/2013, s. 7-12.
2. Hancyk B., *Materiały SEMINARIUM SZKOLENIOWE Dotyczące Rozporządzenia (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r, w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i ograniczeń w zakresie chemikaliów REACH*, Ministerstwo Gospodarki, Warszawa 2007.
3. Grzegorzczak K., Hancyk B., Buchcar R., *Towary niebezpieczne w transporcie drogowym*, Wydawnictwo Buch-Car, Błonie 2007.
4. Karta charakterystyki PROPYLEN DO POLIMERYZACJI, Unipetrol, modyfikacja 7(2), 2012.
5. Kociołek T., *Drogowy przewóz towarów niebezpiecznych*, <http://www.firmabhp.com/> (dostęp 15.03.2015)
6. Obolewicz A., *Zagrożenia związane z transportem drogowym towarów niebezpiecznych a tunele drogowe*, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza, 2/2009.
7. Pabiś A., *Środki prawne na straży bezpieczeństwa chemicznego*, Technical Transactions. Chemistry, z.1-CH/2009, s. 75-93.
8. Poliński J., *Problemy związane z transportem ładunków niebezpiecznych*, Problemy Kolejnictwa, z. 137-138/2003, s. 43-58.
9. Popek., *Towary niebezpieczne w transporcie morskim*, Wyd. AM w Gdyni, Gdynia 2006.
10. Program szkolenia specjalistycznego w zakresie Ratownictwa Chemicznego i Ekologicznego, KG, PSP, Warszawa 2014.
11. Szaniawska D., *Wykłady z chemii technicznej realizowane w latach 2010-2014 na Wydziale Nawigacyjnym i Wydziale Mechanicznym*, Akademii Morskiej w Szczecinie, Szczecin 2010. Maszynopis.
12. Szaniawska D., *Wykłady z chemii wody, paliw i smarów realizowane w latach 2010-2013 na Wydziale Mechanicznym*, Akademii Morskiej w Szczecinie, Materiały dydaktyczne dla studentów, Szczecin 2010.
13. Szaniawska D., Gabriel-Półrolniczak U., Ćwirko K., *Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych i komputerowych z chemii technicznej*, Wyd. AM w Szczecinie, Szczecin 2013.
14. Szaniawska D., Ćwirko K., Gabriel-Półrolniczak U., *Instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych z chemii wody, paliw i smarów*, Wyd. AM w Szczecinie, Szczecin 2013.
15. Ustawa z dnia 25 lutego o substancjach chemicznych i ich mieszaninach (Dz.U. 2011, nr 63, poz.322).
16. Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych (Dz. U. 2011 r. nr 227, poz.1367)
17. Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu towarów niebezpiecznych ADR 2011-2013.