



Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

**Praca naukowo-badawcza
z zakresu prewencji wypadkowej**

Ocena narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem indywidualnych fotochromowych dozymetrów

zrealizowana na podstawie

umowy nr TZ/370/36/09/P/5 z dnia 24.07.2009 r. zawartej pomiędzy ZUS i CIOP-PIB

Wykonawcy:

dr inż. Adam Pościk

dr inż. Agnieszka Wolska

dr inż. Grzegorz Owczarek

Warszawa, grudzień 2009 r.

Spis treści

	Str.
1. Wstęp	3
2. Charakterystyka źródeł promieniowania nadfioletowego(UV)	4
2.1. Charakterystyka naturalnych źródeł promieniowania nadfioletowego	4
2.2. Charakterystyka sztucznych źródeł promieniowania nadfioletowego	7
3. Oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na zdrowie człowieka	14
3.1. Oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na skórę	15
3.2. Oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na oczy	21
4. Kryteria oceny zagrożenia promieniowaniem nadfioletowym	24
4.1. Ekspozycja na sztuczne promieniowanie nadfioletowe	24
4.2. Ekspozycja na naturalne promieniowanie nadfioletowe	25
5. Metody pomiaru ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe	28
6. Opracowanie fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego	30
6.1. Ustalenie właściwości foto-fizycznych barwników fotochromowych przeznaczonych do stosowania w dozymetrach	30
6.1.1. Barwniki fotochromowe wybrane do badań	30
6.1.2. Metoda badań właściwości fotofizycznych barwników	31
6.1.2.1 Badania spektrofotometryczne absorpcji formy podstawowej i wzbudzonej barwnika	32
6.1.2.2. Badania odporności barwnika na degradację fotochemiczną	33
6.1.3 Wyniki badań właściwości fotofizycznych	35
6.2. Badania współczynników odbicia filmów polimerowych zawierających barwniki fotochromowe	46
6.3. Metoda aplikacji barwników fotochromowych do materiałów polimerowych	48
6.4. Wykonanie serii informacyjnej dozymetrów	49
7. Opracowanie metodyki badania narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych	50
7.1. Wyznaczenie krzywych wzorcowych zależności absorpcji dozymetrów od napromienienia dla źródła sztucznego promieniowania UV	51
7.2. Wyznaczanie krzywych wzorcowych zależności absorpcji dozymetru od napromienienia dla naturalnego promieniowania UV	52
7.3. Metodyka badań narażenia pracowników na promieniowanie UV z wykorzystaniem dozymetrów fotochromowych	52
8. Wyniki pomiarów i ocena narażenia na promieniowanie nadfioletowe na wybranych stanowiskach pracy	55
8.1. Wyznaczone krzywe wzorcowe zależności absorpcji dozymetru od napromienienia erytemalnego	55
8.2. Wyznaczona krzywa wzorcowa zależności absorpcji dozymetru od napromienienia aktywniczego	57
8.3. Badania porównawcze dozymetrów fotochromowych i elektronicznych	58
8.4. Wyniki badań narażenia pracowników na naturalne promieniowanie UV z zastosowaniem opracowanych dozymetrów fotochromowych	59
8.5. Wyniki badań narażenia pracowników na sztuczne promieniowanie UV z zastosowaniem opracowanych dozymetrów fotochromowych	62
8.6. Ocena narażenia pracowników na promieniowanie nadfioletowe na wybranych stanowiskach pracy	63
9. Wnioski	64
10. Podsumowanie	66
11. Bibliografia	68
Załączniki	
1. Wytyczne do konstrukcji dozymetrów promieniowania nadfioletowego	
2. Kwestionariusz ankietowy – Ocena praktycznej przydatności metody oceny narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych	

1. Wstęp

W 2008 r. szacunkowa liczba osób pracujących w warunkach narażenia na promieniowanie nadfioletowe ze sztucznych źródeł wynosiła w Polsce około 53 tys. osób. Natomiast szacunkowa liczba pracowników zatrudnionych na zewnętrznych stanowiskach pracy (m.in. w budownictwie, rolnictwie, leśnictwie) wynosi ok. 1,146 mln osób, co stanowi ok. 9% wszystkich zatrudnionych [1]. Intensywność oraz częstotliwość ekspozycji różni się znacznie dla różnych grup zawodowych, co bezpośrednio wpływa na poziom ryzyka zawodowego związanego z naturalnym promieniowaniem UV.

Narażenie na intensywne promieniowanie nadfioletowe może być przyczyną bardzo poważnych zmian chorobowych skóry i oczu. Skutek biologiczny promieniowania nadfioletowego zależy od rozkładu widmowego, czasu i częstotliwości ekspozycji oraz rodzaju ekspozowanej tkanki. Najczęściej spotykanym objawem nadmiernej ekspozycji skóry na promieniowanie nadfioletowe jest rumień oraz oparzenia. Wielokrotne narażenie skóry na promieniowanie nadfioletowe o dużym natężeniu może także być przyczyną fotostarzenia skóry oraz powstawania zmian przednowotworowych i nowotworowych, w tym czerniaka skóry.

Promieniowanie o długości fali poniżej 290 nm powoduje stany zapalne spojówki i rogówki, natomiast wielokrotna ekspozycja oczu na promieniowanie z zakresu UVA może być przyczyną zaćmy (zmętnienia soczewki). Ponadto nadmierna ekspozycja na promieniowanie UV jest również uznawana za przyczynę takich chorób jak skrzydlik i nowotwory oka.

Celem niniejszego zadania naukowo - badawczego jest opracowanie prototypowych dozymetrów fotochromowych, umożliwiających ocenę narażenia pracowników na promieniowanie nadfioletowe.

Zasada działania prototypowych dozymetrów fotochromowych polega na wykorzystaniu zjawiska degradacji barwników fotochromowych (zmieniających barwę w wyniku absorpcji promieniowania UV) w czasie ekspozycji pracownika na promieniowanie nadfioletowe. Zanik reakcji fotochromowej (objawiający się zmianą barwy z niebieskiej na żółtą) stanowi dla pracownika informację o przekroczeniu dopuszczalnych wartości napromienienia dla skóry promieniowaniem nadfioletowym.

Zakres pracy obejmował:

- opracowanie charakterystyki promieniowania nadfioletowego (UV) emitowanego ze źródeł naturalnych i sztucznych,
- wybór barwnika fotochromowego przeznaczonego do stosowania w dozymetrach oraz jego aplikację do materiałów polimerowych;
- wykonanie prototypów fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego;

- przeprowadzenie badań laboratoryjnych dozymetrów z zastosowaniem ksenotestu oraz metod spektrofotometrycznych i reflektometrycznych;
- przeprowadzenie badań użytkowych dozymetrów na wybranych stanowiskach pracy, (m.in. dekarzy, pracowników budowy dróg, oraz pracowników drukarni),
- ocenę narażenia wybranych grup pracowników na szkodliwe promieniowanie nadfioletowe, z zastosowaniem dozymetrów,
- opracowanie wytycznych do konstrukcji dozymetrów promieniowania nadfioletowego, adresowanych do potencjalnych producentów.

2. Charakterystyka źródeł promieniowania nadfioletowego (UV)

Promieniowanie optyczne jest częścią widma promieniowania elektromagnetycznego o długościach fal z przedziału 100 nm ÷ 1 mm. W skład promieniowania optycznego wchodzi: promieniowanie nadfioletowe (UV), widzialne, – czyli światło (VIS) i podczerwone (IR).

Zwykle obszar promieniowania nadfioletowego dzieli się na pasma A (bliskie), B (średnie) i C (dalekie). Zgodnie z normą PN-90/E-01005 [1], pasma te obejmują następujące długości fal:

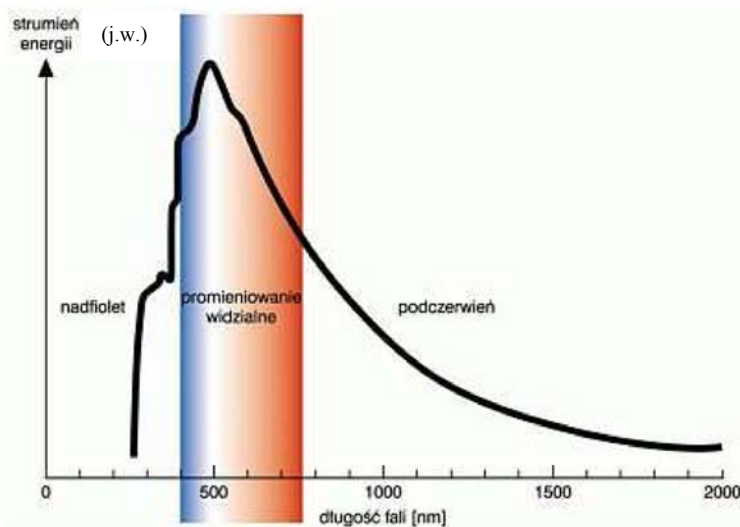
- UVA 315 ÷ 400 nm,
- UVB 280 ÷ 315 nm,
- UVC 100 ÷ 280 nm.

Źródła promieniowania nadfioletowego dzieli się na:

- **Naturalne** (Słońce, nieboskłon, księżyc);
- **Elektryczne** (promienniki UV, świetlówki, lampy rtęciowe, żarówki halogenowe, lampy wodorowe, ksenonowe, lampy Wooda);
- **Procesy (źródła) technologiczne** (spawanie łukowe i gazowe, cięcie łukiem plazmowym, cięcie tlenowe) .

2.1 Charakterystyka naturalnych źródeł promieniowania nadfioletowego

Naturalnymi źródłami promieniowania nadfioletowego są Słońce, nieboskłon, Księżyc oraz gwiazdy. Najważniejszym źródłem naturalnego promieniowania docierającego do Ziemi jest Słońce. Widmo emitowane przez tą gwiazdę jest zbliżone do widma ciała doskonale czarnego, którego temperatura powierzchni wynosi około 6000 K. Widmo emisyjne promieniowania słonecznego przedstawiono na rysunku 2.1.



Rys. 2.1. Widmo emisyjne promieniowania słonecznego

Przy bezchmurnym niebie promieniowanie UV stanowi około 7% całkowitej energii emitowanej w widmie promieniowania słonecznego docierającego do Ziemi.

Słoneczne promieniowanie UV przechodzące przez atmosferę jest pochłaniane przez cząsteczki ozonu i tlenu. Na skutek tego procesu widmo promieniowania ulega znacznym zmianom. Atmosfera Ziemska pochłania 100% promieniowania UVC i 90% promieniowania UVB. W związku z powyższym w widmie promieniowania słonecznego nie występuje promieniowanie UVC (rys 2.1). Do powierzchni Ziemi dociera głównie promieniowanie z zakresu od 290 nm do 400 nm (UVA i częściowo UVB).

Intensywność promieniowania UV przy powierzchni Ziemi zależy od:

- czynników astronomicznych,
- wysokości nad poziomem morza,
- rozpraszania atmosferycznego,
- stopnia zachmurzenia i zamglenia,
- odbicia od powierzchni ziemi,
- zawartości ozonu w atmosferze ziemskiej.

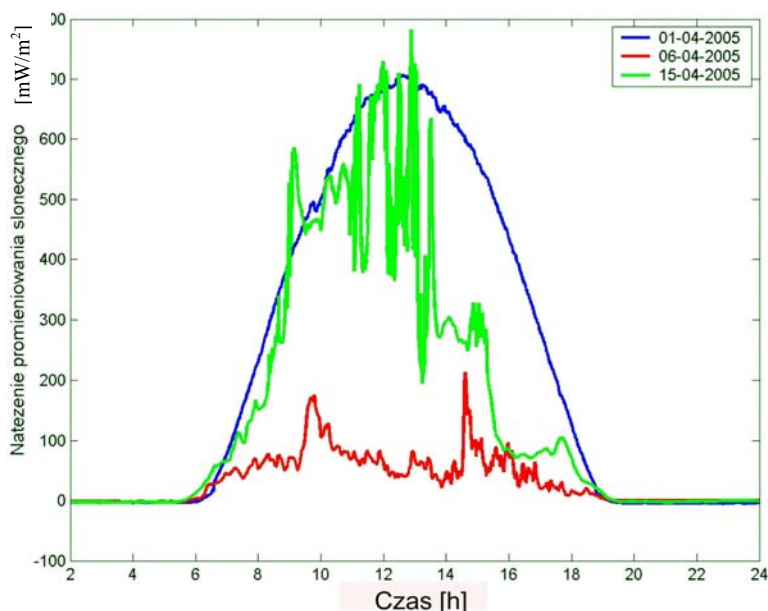
Poniżej omówiono wpływ poszczególnych czynników na intensywność promieniowania UV.

Czynniki astronomiczne

Czynniki atmosferyczne odnoszą się głównie do pozycji Słońca względem określonego miejsca na Ziemi. Najważniejszym czynnikiem wpływającym na intensywność promieniowania UV jest elewacja Słońca (odległość kątowa Słońca od horyzontu). Przy wysokich elewacjach Słońca promieniowanie UV docierające do Ziemi charakteryzuje się

większą intensywnością, ponieważ droga promieni przez atmosferę jest krótsza. Intensywność promieniowania UV zmienia się w zależności od szerokości geograficznej, pory roku, pory dnia, osiągając największe wartości w strefie równikowej.

Przykład dobowego cyklu zmian natężenia promieniowania słonecznego w Polsce, w kwietniu przedstawiono na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Przykład dobowego cyklu natężenia napromienienia promieniowania słonecznego mierzonego przy powierzchni Ziemi [2]

Należy podkreślić, że jedynie około 7% całkowitej energii w widmie promieniowania emitowanego przez Słońce docierającego do Ziemi stanowi promieniowanie UVA i UVB.

Natężenie promieniowania słonecznego, w tym promieniowania nadfioletowego zmienia się w ciągu roku.

Wysokość nad poziomem morza

Natężenie promieniowania UV zmienia się wraz ze wzrostem wysokości nad poziomem morza. Pomiary wykazują, że natężenie UV wzrasta o średnio około 6-8% na każde 1000 m wysokości.

Rozpraszanie atmosferyczne

Promieniowanie nadfioletowe rozpraszane jest na cząsteczkach powietrza, aerozolach i kroplach wody. Intensywność składowej rozproszonej promieniowania UV docierającej do powierzchni Ziemi uzależniona jest od czwartej potęgi odwrotności jego długości fali.

Promieniowanie UV charakteryzujące się krótszą długością fali (UVC) jest bardziej rozpraszane niż promieniowanie o większej długości fali (UVB i UVA).

Stopień zachmurzenia

Duży wpływ na natężenie promieniowania UV ma stopień zachmurzenia i zamglenia. Promieniowanie UV jest silnie tłumione podczas przechodzenia przez chmury. Cienkie lub rozproszone chmury jedynie w niewielkim stopniu osłabiają natężenie promieniowania UV. Natomiast w przypadku występowania zamglenia obserwuje się pochłanianie i rozpraszanie promieniowania UV, powodujące znaczne osłabienie jego intensywności.

Odbicie od powierzchni Ziemi

Stosunek promieniowania pochłoniętego do odbitego jest uzależniony od rodzaju powierzchni. Większość naturalnych powierzchni, takich jak trawa, gleba i woda odbija mniej niż 10% promieniowania UV. Natomiast odbicie promieniowania od powierzchni wody wynosi około 20%, a od powierzchni śniegu i lodu nawet do 85%.

Należy również zwrócić uwagę, że promieniowania nadfioletowe przenika do wody w 95%, w warstwie przy powierzchni, a 50% UV przenika do głębokości 3 m.

Zawartość ozonu w atmosferze Ziemskiej

Reakcja rozkładu i syntezy ozonu jest głównym zjawiskiem odpowiedzialnym za pochłanianie promieniowania o długości fali mniejszej niż 290 nm. Obecnie obserwuje się okresowe zmiany ilości ozonu w atmosferze ziemskiej. Na obydwu półkulach odnotowuje się większe ilości ozonu latem i jesienią niż zimą. Skutkiem zmniejszenia stężenia ozonu w stratosferze jest zwiększone narażenie na promieniowanie nadfioletowe. Problem ten dotyczy w większym stopniu obszarów nieurbanizowanych. Na terenach zurbanizowanych, na skutek zanieczyszczeń tlenkami azotu obserwuje się podwyższone stężenie ozonu, a tym samym mniejsze natężenie promieniowania nadfioletowego [3].

2.2 Charakterystyka sztucznych źródeł promieniowania nadfioletowego

Powszechnie stosowane sztuczne źródła światła, oprócz promieniowania widzialnego emitują w różnym stopniu promieniowanie podczerwone, a niektóre z nich mogą również emitować pewną ilość promieniowania nadfioletowego.

Większość sztucznych źródeł światła, stosowanych do ogólnych celów oświetleniowych, nie stanowi zagrożenia dla zdrowia człowieka. Jedynie w przypadku specjalistycznych źródeł światła, np. takich jak lampy ksenonowe, czy metalohalogenkowe, przeznaczonych do

stosowania w różnych procesach technologicznych lub urządzeniach, emitowane przez nie promieniowanie nadfioletowe może stanowić zagrożenie dla zdrowia.

Przykłady zastosowań elektrycznych źródeł promieniowania nadfioletowego przedstawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Przykłady zastosowania elektrycznych źródeł promieniowania nadfioletowego w przemyśle [4]

Gałąź przemysłu / usługi / proces / urządzenie	Zastosowanie	Rodzaj lampy	Zakres UV
Poligrafia	polimeryzacja tuszu	rtęciowa wysokoprężna metalohalogenkowa	UVA, UVB, UVC UVA
	grawerunek	wysokoprężna ksenonowa	UVA
Powielanie dokumentów (system diazo)	naświetlanie	Świetlówka rtęciowa wysokoprężna metalohalogenkowa	UVA UVA UVA
Malarnie	polimeryzacja farb	rtęciowa wysokoprężna	UVA, UVB, UVC
Półprzewodniki	naświetlanie	rtęciowa wysokoprężna	UVA
Obwody drukowane	naświetlanie	rtęciowa wysokoprężna świetlówka	UVA UVA
Reaktory fotochemiczne	reakcje fotochemiczne	rtęciowa wysokoprężna	UVA
Kosmetyka (solaria)	opalanie	świetlówka	UVA
Pułapki na owady	higiena żywności	świetlówka	UVA
Medycyna - fototerapia	choroby skóry	świetlówka	UVA, UVB
	łuszczyca	rtęciowa wysokoprężna	UVA, UVB
	bielactwo	metalohalogenkowa	UVA, UVB
Dezynfekcja	Wody (np. baseny, oczyszczalnie ścieków), powierzchni (np. narzędzia medyczne) i powietrza (np. sale operacyjne)	rtęciowa niskoprężna rtęciowa wysokoprężna metalohalogenkowa	UVC UVC UVB, UVC

Do specjalistycznych elektrycznych źródeł promieniowania nadfioletowego zalicza się m.in:

- świetlówki aktyczne i superaktyczne;
- świetlówki bakteriobójcze
- lampy Wooda (promienniki z bańką pokrytą czarnym luminoforem),
- lampy rtęciowe UV średnioprężne i wysokoprężne,
- metalohalogenkowe promienniki UV,
- lampy deuterowe
- lampy ksenonowe .

Zestawienie zagrożeń związanych z narażeniem na promieniowanie nadfioletowe emitowane przez typowe źródła stosowane na stanowiskach pracy przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Źródła promieniowania UV stosowane na stanowiskach pracy [5]

Źródło	Ekspozycja	Opis zagrożeń
Spawanie łukowe	Bardzo wysoka	Łuki elektryczne emitują bardzo intensywne promieniowanie nadfioletowe z zakresu UVA, UVB oraz UVC, przekraczające znacznie wartości NDN.
Lampy do opalania	Wysoka	Emitują głównie promieniowanie UVA.
Lampy bakteriobójcze	Wysoka	Lampy emitujące promieniowanie UVB i USC, stosowane do sterylizacji w szpitalach laboratoriach
Lasery UV	Wysoka	Źródło intensywnego, monochromatycznego promieniowania UV (nie emitują światła)
Lampy Wooda	Średnia do niskiego	Lampy o małej mocy emitujące promieniowanie UVA, stosowane do badań nieniszczących, odstraszania owadów oraz w rozrywce.
Lampy oświetleniowe	Niska	Część lamp stosowanych do oświetlenia nie emituje promieniowania nadfioletowego (żarówki, lampy sodowe) lub emisja UV jest bardzo mała

Poniżej omówiono wybrane typy źródeł promieniowania nadfioletowego stosowane na stanowiskach pracy.

Spawalnicze łukowe

Spawanie jest jednym z najbardziej popularnych procesów przemysłowych, stosowanych powszechnie w przemyśle stoczniovym, samochodowym oraz metalowym. Wśród podstawowych technologii spawalniczych można wyróżnić spawanie gazowe i lutowanie oraz spawanie łukowe. W przypadku spawania gazowego i elektrycznego istnieje zagrożenie promieniowaniem nadfioletowym, przy czym podczas spawania łukowego występuje dużo większe zagrożenie tym promieniowaniem. Spawanie łukowe polega na stapianiu metali w miejscu ich łączenia za pomocą łuku elektrycznego, który powstaje między spawanym przedmiotem a elektrodą. Ponieważ temperatura łuku elektrycznego jest bardzo wysoka (od 2400 do 6000° C) metal stapia się szybko i na wąskiej przestrzeni.

Intensywność promieniowania nadfioletowego emitowanego podczas spawania łukowego zależy od zastosowanej techniki, grubości i rodzaju elektrody, natężenia prądu stosowanego podczas spawania oraz długości łuku elektrycznego.

Najczęściej stosowane metody spawania to:

- spawanie elektrodami otulonymi (MMA),
- spawanie elektrodą topliwą w osłonie gazów obojętnych (MIG) lub aktywnych (MAG). (jako gazy ochronne najczęściej stosuje się argon, hel oraz mieszaniny tych gazów, natomiast jako gazy aktywne - dwutlenek węgla lub jego mieszaninę z argonem),

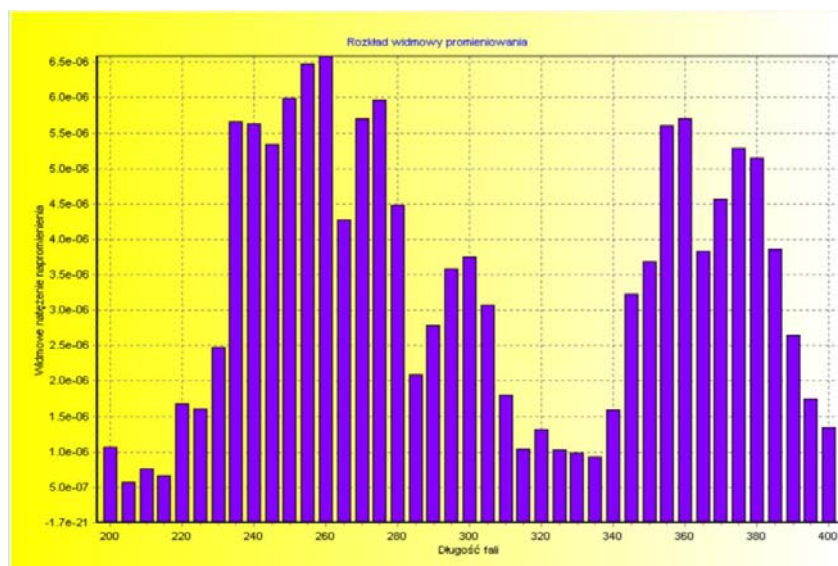
- spawanie nietopliwą elektrodą wolframową w osłonie gazów obojętnych takich jak argon, hel lub mieszanki argonu i helu (TIG),
- żłobienie elektropowietrzne. (jest to metoda cięcia blach z zastosowaniem elektrody węglowej i strumienia sprężonego powietrza).

Promieniowanie nadfioletowe emitowane podczas spawania łukowego stanowi zagrożenie dla oczu i skóry spawaczy, pomocników spawaczy oraz osób postronnych znajdujących się w pobliżu stanowiska spawania. Natężenie napromienienia promieniowaniem UV, w typowych odległościach oczu i twarzy od łuku elektrycznego (od 0,5 m do 1 m) od łuku elektrycznego wynosi od kilku do kilkunastu W/m^2 , w zależności od rodzaju elektrody i warunków spawania. Natomiast w przypadku rąk, które są w mniejszej odległości od łuku niż twarz, wartości te dochodzą nawet do kilkudziesięciu W/m^2 (patrz rys. 2.3).



Rys. 2.3. Spawanie elektrodą otuloną

Przykładowe widmo promieniowania emitowanego podczas spawania półautomatycznego drutem o grubości 1,2 mm, prądem o natężeniu 170 A (długość łuku 3 mm) na rysunku 2.4.



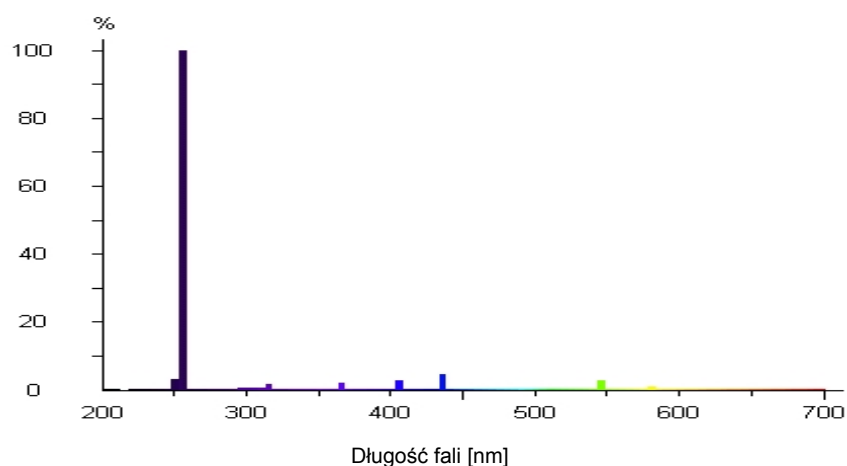
Rys. 2.4. Widmo promieniowania emitowanego podczas spawania półautomatycznego drutem o grubości 1,2 mm, prądem o natężeniu 170 A (długość łuku 3 mm) [6]

Na podstawie analizy przedstawionego powyżej widma można stwierdzić, że podczas spawania elektrycznego pracownicy oraz osoby postronne przebywające w pobliżu miejsca spawania, są narażeni na promieniowanie nadfioletowe UVC, UVB oraz UVA o dużym natężeniu.

Narażenie nieosłoniętej skóry na promieniowanie nadfioletowe występujące podczas spawania elektrycznego może być przyczyną powstawania rumienia już po kilkunastu minutach pracy. Promieniowanie to jest również bardzo szkodliwe dla oczu.

Lampy bakteriobójcze

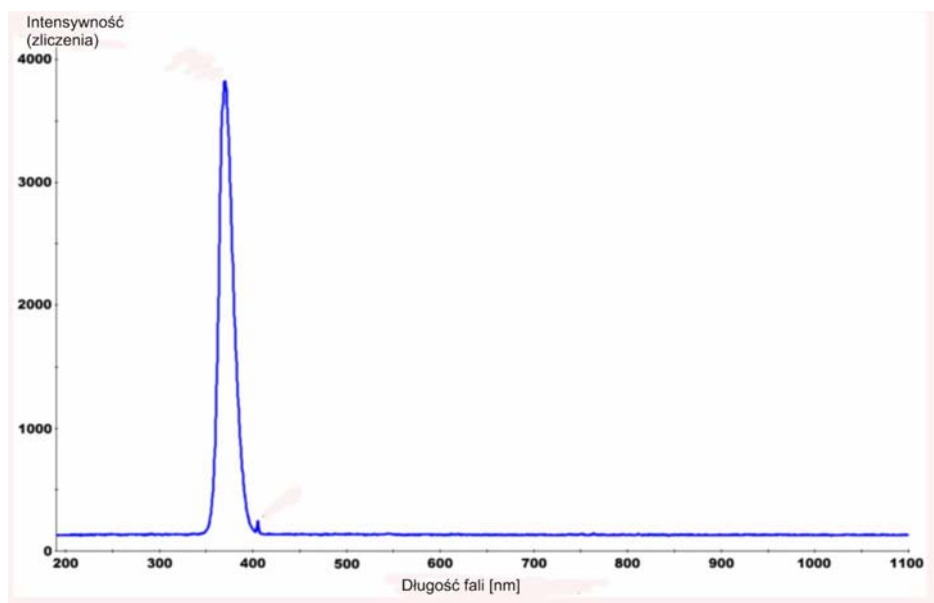
Zastosowanie świetlówek bakteriobójczych jest jedną z najbardziej efektywnych metod dezynfekcji. Emitowane przez nie promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 250-265 nm posiada najbardziej efektywne działanie bakteriobójcze - skutecznie niszczy wszelkiego typu bakterie, wirusy, pleśnie i grzyby i eliminuje konieczność stosowania środków chemicznych, np. zastosowane w lampach Philips promienniki typ TUV 30 W - 95% swojej energii emitują przy długości fali 253,7 nm (patrz rysunek 2.5). W pasmach UVB, UVA oraz widzialnym lampy te emitują kilka prążków o minimalnej intensywności.



Rys.2.5. Przykładowe widmo promieniowania świetlówki bakteriobójczej [7,8]

Lampy Wooda

Lampy Woda emitują promieniowanie UVA. W lampach tych stosowany jest fosfor, z domieszką związków europu lub strontu, który emituje promieniowanie nadfioletowe z zakresu 368 nm – 370 nm. W lampach zawierających fosfor z domieszką krzemianu baru maksimum emisji występuje dla długości fali od 350 nm do 353 nm (patrz rysunek 2.6).



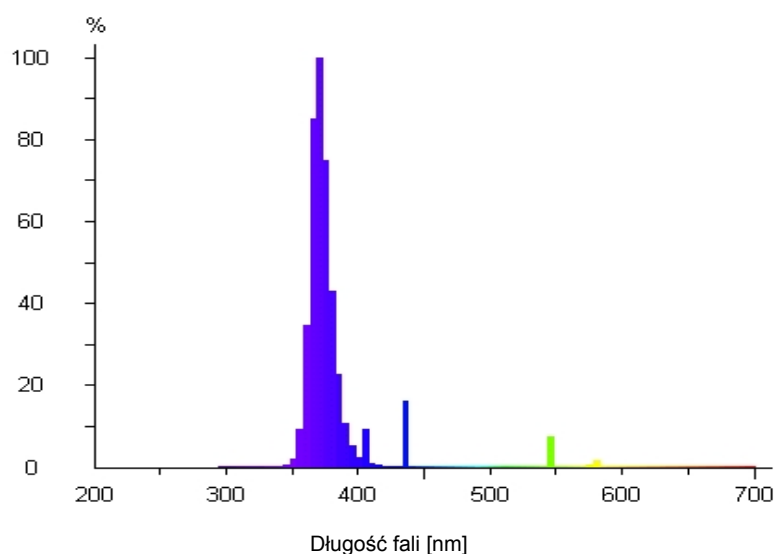
Rys. 2.6. Przykładowe spektrum promieniowania lampy Woda [9]

Lampy Woda stosowane są w procesach analizy materiałów w przemysłach: tekstylnym, chemicznym, spożywczym, metalurgicznym - stanowiska kontroli jakości, a także w archeologii, mineralogii, kryminalistyce, medycynie, bankowości – do analizy banknotów, znaczków pocztowych oraz w znakach i reklamach świetlnych do efektów fluorescencyjnych i specjalnych (np. dyskoteki, kluby, teatry).

Światłówki superaktywnicze

Światłówki superaktywnicze to niskoprężne lampy rtęciowe. Lampy pokryte są wewnątrz białym luminoforem, które emitują promieniowanie pomiędzy 380 nm a 480 nm z maksimum w 420 nm (patrz rysunek 2.7).

Stosuje się je w przemysłowych procesach fotochemicznych, takich jak suszenie klejów i lakierów, naświetlanie płyt z obwodami drukowanymi, fotopolimeryzacja, maszyny kopiujące oraz w tzw. lampy owadobójcze.

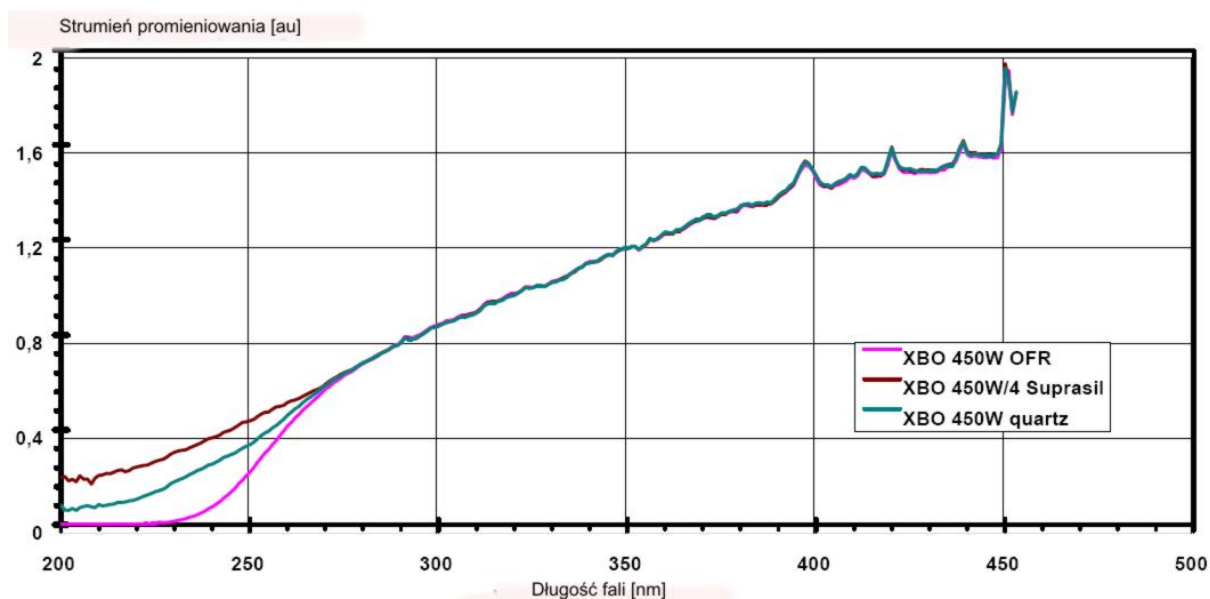


Rys. 2.7. Widmo promieniowania światłówki superaktywnej [7,8]

Lampy rtęciowe UV średnioprężne i wysokoprężne

Do rozpowszechnionych promienników nadfioletu należą także średnio- i wysokociśnieniowe lampy rtęciowe UV. Stosuje się w przemyśle poligraficznym, meblowym oraz procesach fotochemicznych i fotobiologicznych. Przykładem takiej lampy wysokoprężnej jest lampa ksenonowa, stosowana np. w spektrofotometrach, w urządzeniach poligraficznych i projekcyjnych.

Przykładowe widma lamp ksenonowych typ XBO, firmy OSRAM przedstawiono na rysunku 2.8.



Rys. 2.8. Przykładowe widma lamp ksenonowych typ XBO firmy OSRAM [26]

3. Oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na zdrowie człowieka

Działanie promieniowania nadfioletowego na człowieka ma charakter fotochemiczny a jego skutek biologiczny zależy od ilości pochłoniętego promieniowania, długości fali i rodzaju ekspozowanej tkanki. Ilość pochłoniętego przez tkankę promieniowania jest zależna od jej napromienienia oraz współczynników odbicia i przepuszczania ekspozowanej tkanki. Nadmierna ekspozycja na promieniowanie nadfioletowe może spowodować szkodliwe skutki dla zdrowia człowieka.

Promieniowanie UVA jest mniej szkodliwe niż inne zakresy, uszkadza włókna kolagenowe w skórze, co przyspiesza procesy starzenia. Długoletnia ekspozycja na duże dawki promieniowania UVA może powodować zaćmę (tzw. zaćma fotochemiczna), czyli zmętnienie soczewki. Inne zakresy promieniowania UV nie powodują zaćmy, ponieważ są pochłaniane w całości przez rogówkę (patrz rys. 3.5).

Nadmierna ekspozycja na promieniowanie UVB i UVC może prowadzić do skutków szkodliwych, jak zaczerwienienie (erytema), oparzenia skóry, pigmentacja, zmiany przednowotworowe i nowotworowe skóry oraz zapalenie spojówki i rogówki oka.

Długa ekspozycja na działanie promieniowania z tego zakresu ma związek ze zwiększoną częstością występowania raka skóry - czerniaka, a także częstszych, choć mniej agresywnych nowotworów, jak płasko komórkowy, podstawnokomórkowy [25].

Promieniowanie nadfioletowe wpływa również korzystnie na organizm człowieka. Korzystne oddziaływanie nadfioletu polega między innymi na działaniu przeciwkrzywiczym. Pod

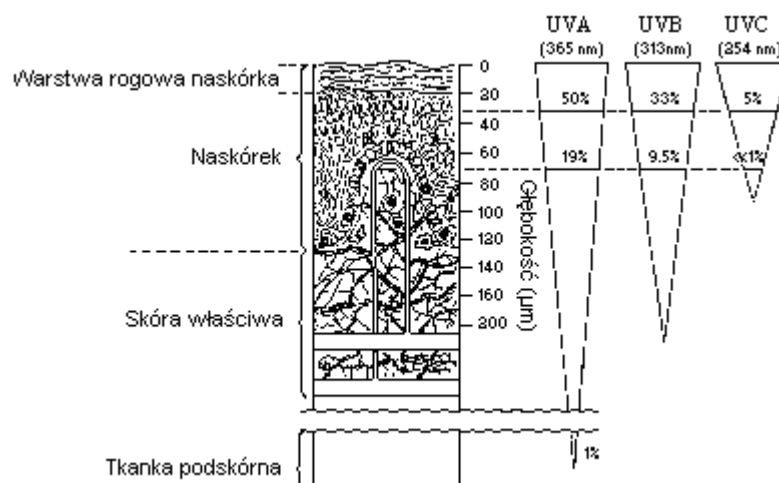
wpływem tego promieniowania zawarty w skórze człowieka 7-dehydrocholesterol ulega przekształceniu w witaminę D3, która odgrywa ważną rolę w gospodarce wapniowo-fosforowej ustroju. Inne korzystne skutki działania promieniowania UV na organizm człowieka to wzrost odporności organizmu, obniżenia ilości cholesterolu, prowadzenie do szybszego gojenia się ran, ustępowania infekcji i niektórych chorób skóry (w tym m. in. łuszczycy czy egzemy) a także do leczenia żółtaczki u noworodków. W ww. przypadkach ekspozycja na promieniowanie UV odbywa się pod kontrolą medyczną, a stosunek korzyści płynącej z tego typu terapii do ewentualnego ryzyka jej efektów ubocznych są sprawą oceny medycznej.

Nadmierna ekspozycja na promieniowanie nadfioletowe może prowadzić do skutków szkodliwych w odniesieniu do oczu i skóry, a także negatywnie wpływać na system immunologiczny człowieka.

3.1. Oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na skórę

Skóra jest największym organem ludzkiego ciała, a co za tym idzie również największe jest prawdopodobieństwo jej ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe.

Promieniowanie UV padając na skórę może ulec odbiciu, rozproszeniu bądź też zostać zaabsorbowane, w związku z czym jego intensywność w różnych warstwach skóry będzie różna. Relacje pomiędzy poszczególnymi składowymi promieniowania rozprzestrzeniającego się w skórze (składowe: transmitowana, rozpraszana, odbijana) uzależnione są zarówno od jego długości fali jak i parametrów optycznych skóry. W związku z tym od tych parametrów zależeć będzie głębokość wnikania tego promieniowania w skórę. Na rysunku 3.1 przedstawiono głębokość wnikania w skórę promieniowania z poszczególnych podzakresów widmowych promieniowania UV, tj. UVA, UVB oraz UVC.



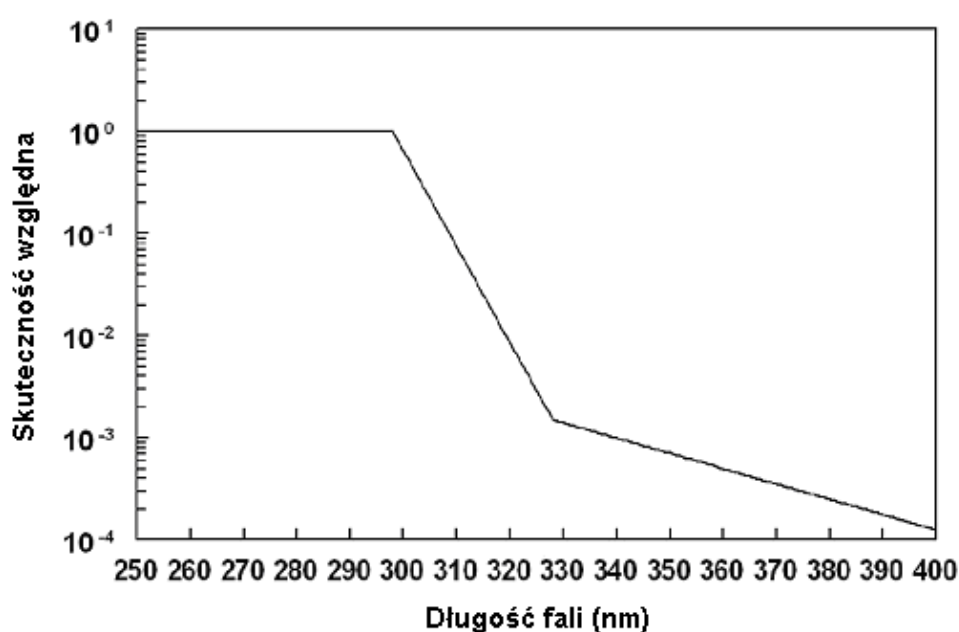
Rys. 3.1. Transmisja promieniowania nadfioletowego przez skórę [3]

Promieniowanie nadfioletowe działa na DNA komórek mogące prowadzić do mutacji genowych lub apoptozy komórek, oddziałując na tkankę łączną wpływa na modyfikację elastyny i kolagenu. W wyniku działania promieniowania nadfioletowego może dojść do uszkodzeń DNA w komórkach skóry, polegających na tranzykcji tymidyny w miejsce cytozyny lub do tworzenia się dimerów tymidyny. Nagromadzenie mutacji powoduje aktywację genu białka p53, nazywanego „strażnikiem genomu” i zaliczanego do czynników transkrypcyjnych, odgrywających ważną rolę podczas aktywacji apoptozy, czyli tzw. zaprogramowanej śmierci komórki. Mutacje te mogą spowodować aktywację protoonkogenów lub/i inaktywację antyonkogenów i w efekcie doprowadzić do rozwoju nowotworu. Pod wpływem UV mogą również powstawać wiązania krzyżowe między białkami chromatynowymi, pęknięcia ss (single strand) oraz ds (double-strand) nici DNA, a także uszkodzenia białek i błon komórkowych.

Stopień wrażliwości skóry na światło określa rodzaj karnacji, sprawne funkcjonowanie mechanizmów adaptacyjnych, naprawczych i bariery ochronnej w postaci melaniny. Melanina jest chromoforem skóry absorbującym promieniowanie w zakresie UVA, UVB oraz w paśmie światła widzialnego. Pod względem chemicznym melanina jest mieszaniną dwóch polimerów: brązowoczarnej eumelaniny i żółtoczerwonej feomelaniny. Eumelaninowe typy skóry (ciemna karnacja) wykazują mniejszą wrażliwość na światło słoneczne i mniejsze ryzyko uszkodzeń skóry pod wpływem promieniowania. U osób z jasną karnacją ryzyko uszkodzeń jest większe w związku z uwalnianiem rodników tlenowych i tlenu singletowego przy przemianach cząsteczki feomelaniny pod wpływem promieniowania nadfioletowego. Organizm ludzki broniąc się przed nadmiarem promieniowania uwalnia mechanizmy fotoprotekcji naturalnej, która polega na wystąpieniu opalenizny w postaci pigmentacji bezpośredniej i opóźnionej poprzez pogrubienie warstwy rogowej, zwiększenie syntezy melaniny i produkcji kwasu urokainowego.

Obserwowany wzrost zachorowań na nowotwory skóry oraz inne dermatozy, w których udział promieniowania świadczy o tym, że naturalne systemy obrony immunologicznej skóry po ekspozycji na UV są niewystarczające.

Najbardziej widocznym, najczęściej spotykanym i badanym objawem ekspozycji skóry na nadfiolet jest jej rumień (zaczerwienienie), czyli erytema. Stopień zaczerwienienia i jego przebieg zależą od wielkości napromienienia i długości fali promieniowania. Wzrost dawki promieniowania powoduje skrócenie okresu utajenia (latencji), po którym pojawia się zaczerwienienie. Krzywa względnej skuteczności widmowej w wywoływaniu zaczerwienienia skóry (erytemy) przedstawiono na rys. 3.2.



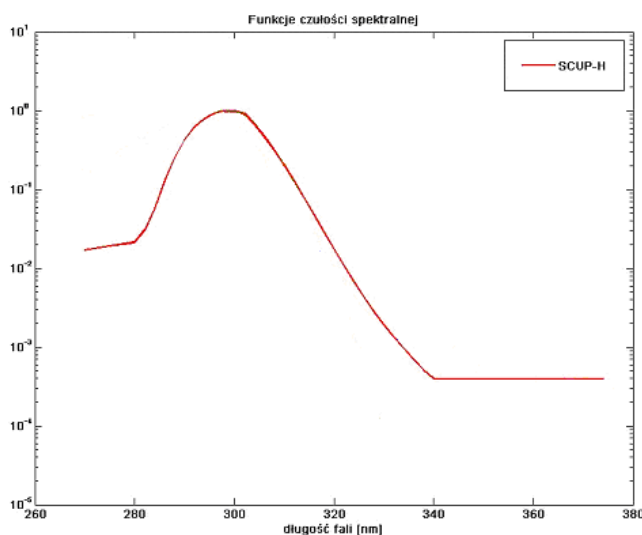
Rys. 3.2. Krzywa względnej skuteczności erytemalnej CIE [13]

Promieniowanie UVC wywołuje rumień o jasnym odcieniu, po okresie utajenia wynoszącym przeciętnie 2 ÷ 3 godziny. Rumień taki ustępuje stosunkowo szybko, po około 2 ÷ 3 dniach. Natomiast promieniowanie pasma UVB wytwarza rumień intensywniejszy, pojawiający się po 5 ÷ 6 godzinach i trwający dłużej (około 4 ÷ 5 dni).

Duże dawki promieniowania UVB mogą doprowadzić do poparzenia skóry objawiającego się bolesnymi obrzękami i pęcherzami. Skuteczność wywoływania rumienia przez pasmo UVA jest bardzo mała, około 1 000 razy mniejsza niż pasma UVB. Po ustąpieniu rumienia pojawia się pigmentacja, czyli opalenizna skóry, która powstaje na skutek gromadzenia się melaniny w naskórku. Wówczas skóra zaczyna nabierać ciemniejszego zabarwienia, przez co zaczyna spełniać funkcję ochronną przed

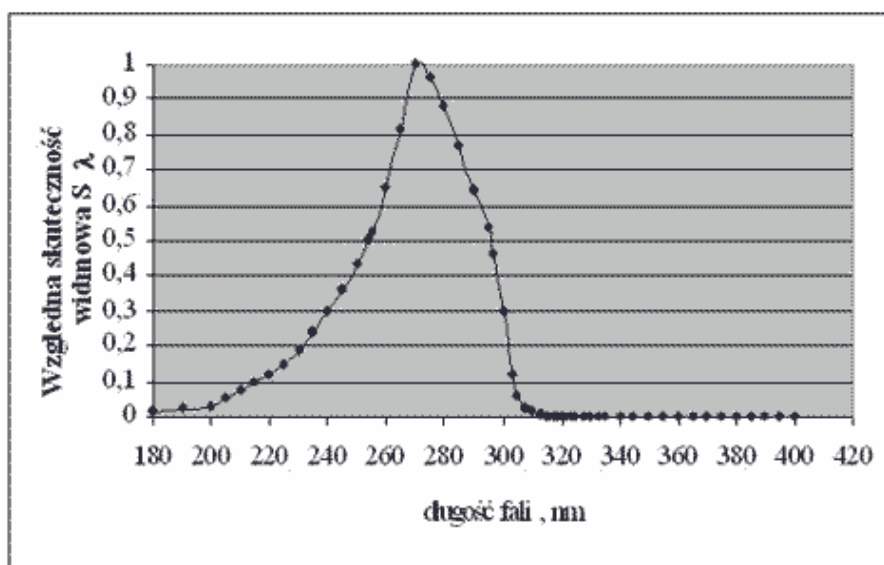
promieniowaniem nadfioletowym. Mimo, że powtarzająca się ekspozycja skóry na promieniowanie nadfioletowe uodparnia na jego działanie to długotrwałe narażenie na wysokie natężenia UV prowadzi do niekorzystnych zmian w naskórku: przyspiesza proces starzenia się skóry oraz wywołuje zmiany przednowotworowe i nowotworowe.

Wielokrotne narażenie skóry na promieniowanie nadfioletowe, szczególnie na promieniowanie o dużym natężeniu, może spowodować nadmierne rogowacenie, które jest czynnikiem sprzyjającym powstawaniu nowotworów, takich jak rak podstawnokomórkowy i kolczystokomórkowy oraz czerniak. Na podstawie wyników badań eksperymentalnych przeprowadzanych na zwierzętach przyjmuje się, że najbardziej skuteczne pod względem wywoływania nowotworów skóry jest promieniowanie o długościach fali zbliżonych do 300 nm a przyjęty rozkład widmowy skuteczności kancerogennej przedstawiony jest na rys. 3.3



Rys. 3.3. Funkcja skuteczności widmowej w wywoływaniu nowotworów skóry (SCUP-H) [1]

Zgodnie z krzywą skuteczności widmowej w wywoływaniu nowotworów skóry maksimum skuteczności przypada na nadfiolet z zakresu UVB o długości fali około 300 nm. Natomiast przy określaniu zagrożenia związanego z ekspozycją na sztuczne promieniowanie UV w środowisku pracy przyjęto funkcję skuteczności widmowej w wywoływaniu erytemy, nowotworów skóry oraz zapalenia rogówki i spojówki oka – tzw. skuteczność aktywną $S(\lambda)$ (patrz rysunek 3.4)



Rys. 3.4. Krzywa skuteczności aktywności $S(\lambda)$ [1]

Szkodliwe skutki oddziaływania promieniowania nadfioletowego (UV) ze skórą

Efekty szkodliwe ze względu na czas ich wystąpienia po ekspozycji skóry na promieniowanie nadfioletowe dzieli się na ostre i przewlekłe (tabela 3.1). Ostre występują maksymalnie do 24 godzin po ekspozycji natomiast przewlekłe występują znacznie później a często na skutek wieloletniej ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe.

Tabela 3.1. Klasyfikacja efektów ubocznych dla skóry, wywołanych ekspozycją na promieniowanie nadfioletowe, ze względu na czas ich wystąpienia po ekspozycji

Rodzaj efektu ubocznego	Efekt uboczny
Ostre	Erytema, Fotodermatozy, Poparzenie słoneczne,
Przewlekłe	Fotostarzenie skóry, Keratozy słoneczne, Pigmentacja (opalenizna, piegi), Zmiany przednowotworowe i nowotworowe Rak skóry (czerniak; podstawno-, i kolczysto-komórkowy)

Erytema

Erytema, określana również jako rumień to zaczerwienienie powierzchni skóry, które może być wywołane promieniowaniem nadfioletowym.

Fotodermatozy

Fotodermatozy to różnorodna grupa schorzeń skóry, przejawiającą się prowokacją bądź nasileniem objawów chorobowych pod wpływem światła. **Wynika z tego charakterystyczna cecha fotodermatoz, jaką jest największe nasilenie zmian skórnych w miejscach odsłoniętych - twarz, szyja, kark, dekol, przedramiona itd. w zależności od noszonego ubrania.** Etiologia tych chorób jest bardzo zróżnicowana - od zaburzeń genetycznych i metabolicznych (np. niedobory witaminy PP), aż po reakcje fototoksyczne i fotoalergiczne, w których zewnętrzny czynnik (lek, kosmetyk, sok rośliny) uwrażliwia skórę na działanie światła.

Poparzenie

Poparzenia słoneczne to, jak pozostałe rodzaje oparzeń, uszkodzenia skóry i położonych pod nią naczyń krwionośnych. Poparzona skóra staje się czerwona (rumień), i wrażliwa. Mogą również pojawić się pęcherze.

Fotostarzenie skóry

Fotostarzenie skóry jest przedwczesnym starzeniem się skóry spowodowane wieloma procesami zachodzącymi pod wpływem promieniowania nadfioletowego. W wyniku oddziaływania promieniowania nadfioletowego na skórę dochodzi m.in. do aktywacji czynnika transkrypcyjnego AP-1 i nadprodukcji wolnych rodników powodujących nadmierną degradację kolagenu w skórze. Klinicznie objawia się to pogrubieniem skóry, pogłębieniem zmarszczek i fałdów, a skóra staje się bardziej szorstka.

Keratozy słoneczne

Nadmierne rogowacenie naskórka na skutek oddziaływania promieniowania słonecznego. Rogowacenie sprzyja zmianom nowotworowym.

Pigmentacja (opalenizna)

Podstawowym mechanizmem obrony organizmu człowieka przed promieniowaniem UV jest wytwarzanie melaniny (barwnik). Melanina nadaje skórze barwę i decyduje o możliwości opalania. Przy dużym naświetleniu skóry przez promienie słoneczne pigmenty barwnika neutralizują niekorzystne działanie promieniowania na skutek jego absorpcji. Pigmenty melaniny chronią skórę przed szkodliwym działaniem promieniowania długofalowego.

Zmiany przednowotworowe i nowotworowe. Rak skóry (czerniak; podstawno-i kolczysto-komórkowy)

Czerniak złośliwy (łac. *melanoma malignum*, ang. malignant melanoma) – złośliwy nowotwór skóry, błon śluzowych albo błony naczyniowej gałki ocznej, wywodzący się z komórek barwnikowych wytwarzających melaninę - melanocytów. Charakteryzuje się on dużą złośliwością z powodu szybkiego wzrostu, wczesnych i licznych przerzutów oraz niewielkiej podatności na leczenie. Długotrwała ekspozycja na słońce i promieniowanie ultrafioletowe,

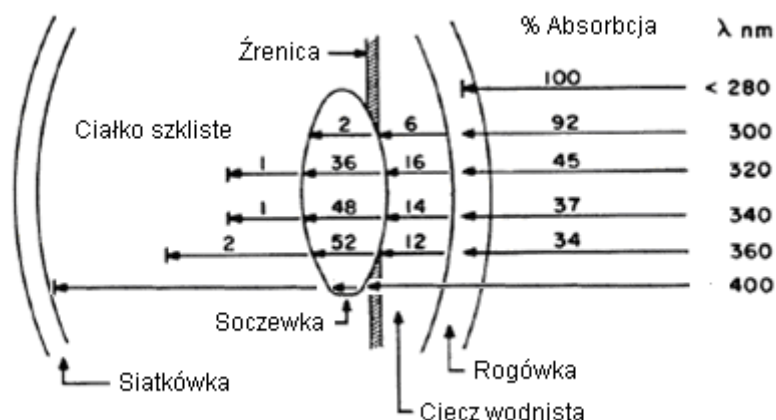
oparzenia słoneczne w dzieciństwie są najczęściej wymienianymi przyczynami zachorowań na czerniaka złośliwego.

3.2. Oddziaływanie promieniowania nadfioletowego na oczy

Ekspozycja oka na promieniowanie nadfioletowe związana jest z występowaniem wielu chorób, w tym także uszkodzeń powiek, rogówki, spojówki, soczewki a także siatkówki. W odróżnieniu od skóry, powierzchnia oka jest w naturalny sposób chroniona przed ekspozycją na naturalne promieniowanie nadfioletowe docierające do niej z różnych kierunków. Za ten stan rzeczy odpowiada jego głębokie osadzenie w oczodole oraz fakt, że powierzchnia gałki ocznej w zdecydowanej większości zakryta jest powieką. W związku z powyższym oko ludzkie może być eksponowane jedynie na promieniowanie padające na nie bezpośrednio z kierunku pokrywającego się z jego osią optyczną, bądź wchodzącego doń pod względnie niewielkim kątem do tej osi.

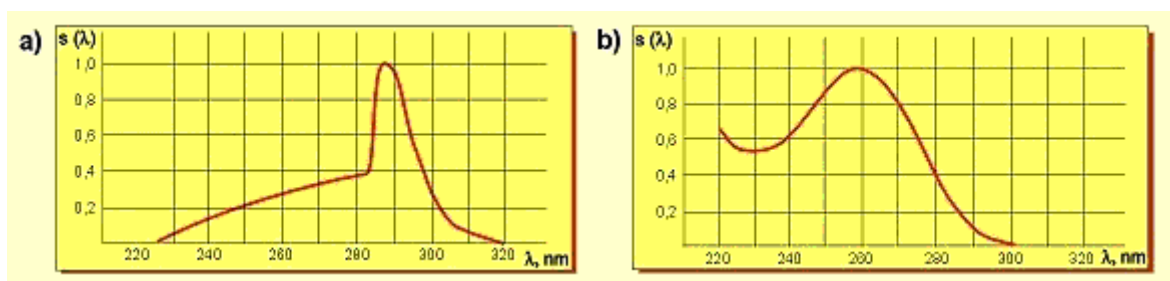
Promieniowanie nadfioletowe może być przez gałkę oczną częściowo transmitowane, a także załamywane (refrakcja). Zjawisko refrakcji na powierzchniach zaokrąglonych, charakteryzujących się pewną mocą optyczną (krzywizna rogówki) powoduje, że wchodzące do gałki ocznej promieniowanie skupiane jest w pewnym miejscu wewnątrz niej, co wiąże się ze wzrostem natężenia napromienienia w tym miejscu.

Zgodnie z rysunkiem 3.5 promieniowanie nadfioletowe, które wniknęło do gałki ocznej penetruje ją do głębokości ściśle uzależnionej od jego długości fali. Tak jak w przypadku skóry tkanka, z którą oddziałuje promieniowanie charakteryzuje się zmienną w funkcji długości fali tłumiennością. Promieniowanie o długości fali krótszej niż 280 nm jest prawie całkowicie absorbowane w rogówce oka, natomiast promieniowanie z zakresu 300-370 nm jest prawie całkowicie pochłaniane dopiero w soczewce. Część promieniowania UVA z zakresu 380-400 nm, które formalnie pokrywa się z początkiem zakresu promieniowania widzialnego dochodzi do siatkówki oka. W przypadku, gdy soczewka naturalna została chirurgicznie zastąpiona implantem, który przepuszcza promieniowanie nadfioletowe o długości fali wyższej niż 290 nm, do siatkówki oka dociera wówczas znacząca ilość promieniowania z zakresu długości fal od 290 do 400 nm.



Rys 3.5. Orientacyjna głębokość penetracji gałki ocznej przez promieniowanie nadfioletowe [20]

Najczęściej spotykanym, ostrym objawem narażenia oka na nadfiolet jest stan zapalny rogówki i spojówki. Promieniowanie o długości fali poniżej 290 nm jest silnie pochłaniane przez rogówkę i spojówkę oka. Absorpcja tego promieniowania powoduje stany zapalne rogówki objawiające się światłowstrętem, wzmożonym łzawieniem, uczuciem obcego ciała („piasku”) w oku, spazmem powiek, niekiedy upośledzeniem widzenia. Objawy zapalenia pojawiają się po okresie utajenia zależnym od widma promieniowania i wielkości pochłoniętej dawki UV. Działanie promieni należących do pasma UVC charakteryzuje krótki okres utajenia, krótszy nawet niż 30 minut, w przypadku dużych dawek promieniowania, a objawy zapalenia ustępują po około 14 godzinach od ekspozycji. W przypadku pasma UVB okres utajenia jest dłuższy i wynosi od 6 do 24 godzin, a objawy zapalenia ustępują po około 24 ÷ 48 godzinach od ekspozycji. Z badań wpływu UV na rogówkę oka ludzkiego wynika, że maksymalną skuteczność wywoływania zapalenia rogówki posiadają fale o długości 270 nm, a wartość progowa napromienienia powstania tego objawu wynosi 40 J/m². Krzywą skuteczności promieniowania UV w wywoływaniu zapalenia rogówki przedstawia rysunek 3.6. a).



Rys 3.6. Krzywa skuteczności promieniowania UV w wywoływaniu a) zapalenia rogówki b) zapalenia spojówki [5]

Zapalenie spojówek wywołane nadfioletem powstaje po okresie utajenia około $5 \div 10$ godzin i objawia się ich zaczerwienieniem, swędzeniem, pieczeniem, łzawieniem. Czasami występuje światłowstręt, a w przypadku większej dawki dochodzi do bólu i zakłócenia prawidłowego widzenia. Objawy ustępują po upływie od 10 godzin do kilku dni, zależnie od wielkości ekspozycji i intensywności powstałych zmian. Maksymalną skutecznością wywoływania zapalenia spojówek charakteryzują się fale o długości 260 nm, a wartość progowa napromienienia tego objawu wynosi 50 J/m^2 . Krzywą skuteczności promieniowania UV w wywoływaniu zapalenia spojówki przedstawia rysunek 3.6. b).

Promieniowanie nadfioletowe dłuższe od 290nm jest przepuszczane przez rogówkę i ciecz wodnistą i dociera do soczewki oka. W soczewce jest silnie pochłaniane, co może doprowadzić do powstawania zjawiska fluorescencji przeszkadzającego w procesie widzenia. Natomiast długotrwałe narażenie soczewki na intensywne promieniowanie UV prowadzi do powstania zaćmy (fotochemicznej) czyli trwałego zmętnienia soczewki. Rozwój zaćmy jest powolny i trwa wiele lat. Przypuszcza się, że największą skuteczność wywoływania zaćmy posiadają fale o długości $300 \div 320 \text{ nm}$.

Promieniowanie UV powyżej 300 nm docierające do siatkówki oka może być przyczyną powstawania schorzeń lub uszkodzeń siatkówki o charakterze fotochemicznym. Oprócz wyżej wymienionych schorzeń, promieniowanie nadfioletowe jest przyczyną powstawania również takich chorób oczu jak: łącznego zapalenia spojówki i rogówki, skrzydlika a także raka oka.

Efekty szkodliwe ze względu na czas ich wystąpienia po ekspozycji oczu dzieli się na ostre i przewlekłe (tabela 3.2). Ostre występują maksymalnie do 24 godzin po ekspozycji natomiast przewlekłe występują znacznie później a często na skutek wieloletniej ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe

Tabela 3.2. Klasyfikacja efektów ubocznych dla oczu, wywołanych ekspozycją na promieniowanie nadfioletowe, ze względu na czas ich wystąpienia po ekspozycji

Rodzaj efektu ubocznego	Efekt uboczny
Ostre	Zapalenie rogówki, Zapalenie spojówki, Łączne zapalenie rogówki i spojówki,
Przewlekłe	Skrzydlik, Zaćma, Rak oka

4. Kryteria oceny zagrożenia promieniowaniem nadfioletowym

Zgodnie z wymaganiami dyrektywy ramowej 89/391/EWG pracodawca zobowiązany jest do oceny ryzyka zawodowego na stanowiskach pracy. Ocena ta powinna uwzględniać wszystkie czynniki szkodliwe, bez względu na to czy pochodzą one od źródeł sztucznych czy naturalnych. Wobec faktu, że promieniowanie nadfioletowe może powodować skutki szkodliwe dla zdrowia pracowników, pracodawca powinien uwzględnić ten czynnik przy ocenie ryzyka zawodowego. Aby taka ocena była możliwa do wykonania konieczne jest określenie kryteriów tej oceny. W przypadku promieniowania nadfioletowego, kryteria oceny narażenia pracowników na sztuczne promieniowanie nadfioletowe będą inne niż dla narażenia na promieniowanie naturalne.

4.1. Ekspozycja na sztuczne promieniowanie nadfioletowe

Kryteria oceny ekspozycji pracowników na sztuczne promieniowanie UV określają:

- na poziomie krajów Unii Europejskiej - Dyrektywa 2006/25/WE z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie minimalnych wymagań w zakresie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa dotyczących narażenia pracowników na ryzyko spowodowane czynnikami fizycznymi (sztucznym promieniowaniem optycznym) [17],
- na poziomie krajowym - rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [18]

Kryteria te są takie same w obu ww. dokumentach i odnoszą się do najwyższych dopuszczalnych natężeń (NDN) promieniowania nadfioletowego dla oka i skóry oraz względnych rozkładów widmowych skuteczności nadfioletu w wywoływaniu skutków szkodliwych dla zdrowia.

Jako kryterium oceny zagrożenia promieniowaniem nadfioletowym przyjęto niedopuszczenie do powstania rumienia skóry, zapalenia rogówki i spojówki oka, rozwoju zmian nowotworowych skóry i zaćmy soczewki. Obowiązują następujące wartości NDN [17]:

- najwyższe dopuszczalne napromienienie skuteczne N_s promieniowaniem nadfioletowym oka i skóry w ciągu dobowego wymiaru czasu pracy bez względu na długość jego trwania wynosi 30 J/m^2 , wyznaczone według krzywej skuteczności S_λ w zakresie $180 \div 400 \text{ nm}$.
- w celu niedopuszczenia do powstania zaćmy, dodatkowo ograniczono całkowite nieselektywne napromienienie N_c oczu promieniowaniem pasma $315 \div 400 \text{ nm}$ do wartości $10\,000 \text{ J/m}^2$ w ciągu dobowego wymiaru czasu pracy bez względu na długość jego trwania.

Przy ocenie zagrożenia zdrowia promieniowaniem nadfioletowym, gdzie skutki szkodliwe występują na skutek reakcji fotochemicznych, sumuje się wszystkie dawki promieniowania,

jakie pracownik otrzymuje w ciągu zmiany roboczej i dopiero wartość sumarycznej dawki porównuje się z wartościami NDN.

W polskiej normie PN-T-06589: 2002 [1] określono tabelarycznie rozkład widmowy względnej skuteczności biologicznej promieniowania powodującego powstanie rumienia skóry oraz stanów zapalnych rogówki i spojówki oka S_λ , którego postać graficzną przedstawiono na rys. 3.4.

4.2. Ekspozycja na naturalne promieniowanie nadfioletowe

Określone w rozporządzeniu MPiPS [18] oraz dyrektywie 2006/25/WE [17] wartości NDN odnoszą się tylko do ekspozycji na sztuczne promieniowanie optyczne i nie można ich stosować do ekspozycji na naturalne promieniowanie UV, ze względu na dużą zmienność natężenia tego promieniowania w czasie. Istotny wpływ na otrzymywaną dawkę przez poszczególnych pracowników mają również takie czynniki jak rodzaj wykonywanych czynności czy zacienienie. Brak możliwości jednoznacznego ustalenia otrzymywanych codziennych dawek utrudnia dokonywanie oceny narażenia tych pracowników. Dlatego też brak jest oficjalnych (ustalonych w akcie prawnym) wartości NDN na naturalne promieniowanie UV. Nie oznacza to jednak, że taka ocena nie może być wykonywana, gdyż można wykorzystać ogólnie przyjęte kryteria odnoszące się do skuteczności tego promieniowania w wywoływaniu zaczerwienienia skóry. Kryteria te stosowane są na całym świecie np. do wyznaczania indeksu UV, który monitorowany jest przez instytuty meteorologiczne w celu informowania ludności o potencjalnym zagrożeniu naturalnym promieniowaniem UV. Względna skuteczność widmowa w wywoływaniu zaczerwienienia skóry nazywana jest często „krzywą erytemalną” (patrz rys. 3.2) i jest ona znormalizowana i opublikowana przez Międzynarodowy Komitet Oświetleniowy CIE [13]. Wykorzystując tę krzywą określa się dawki erytemalne, które następnie porównuje się z dawkami znormalizowanymi. Do szacowania rumieniotwórczego oddziaływania promieniowania UV stosowana jest tzw. minimalna dawka erytemalna (z ang. Minimal Erythema Dose - MED). Dawka 1 MED jest zdefiniowana jako najmniejsza efektywna dawka promieniowania UV powodująca wystąpienie rumienia na skórze człowieka o wyraźnie określanych brzegach, najczęściej 24 godziny po jej napromienieniu. Dawka MED będzie różna dla ludzi o różnych właściwościach ochronnych skóry (fototyp skóry) oraz od występowania lub braku wcześniejszej preadaptacji skóry na promieniowanie nadfioletowe. W przypadku braku badań wrażliwości na promieniowania UV populacji danego kraju, można stosować wartości MED dla różnych fototypów skóry np. według normy DIN-5050 [20].

Preadaptacja skóry jest procesem przyzwyczajania skóry do promieniowania UV, polegającym na 3 tygodniowym jej eksponowaniu na naturalne promieniowanie nadfioletowe,

nie wywołujące zaczerwienienia. Na skutek tego procesu skóra zauważalnie ciemnieje (opalenizna) oraz stają się grubsze jej najbardziej zewnętrzne warstwy [15], co znacznie podnosi wartość minimalną dawki naturalnego promieniowania UV wywołującego erytemę (MED.), a tym samym wydłuża to czas bezpiecznej ekspozycji na to promieniowanie. W związku z tym, że MED odnosi się do indywidualnej wrażliwości skóry danego człowieka na wystąpienie rumienia skóry, CIE wprowadziło standardową wielkość radiometryczną - standardową dawkę erytemalną - SED (ang. Standard Erythema Dose). W opublikowanym w 1997 roku raporcie technicznym CIE 125-1997 [13] przyjęto, że 1 SED odpowiada erytemalnie skutecznemu napromienieniu o wartości równej $100 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$.

Przykładowe wartości MED zarówno przed jak i po preadaptacji przedstawiono w tabeli 4.1. Zatem kryterium skuteczności wywoływania zaczerwienienia skóry przez nadfiolet oraz wartości MED przyjęte odpowiednio dla fototypu skóry można przyjąć jako kryterium oceny narażenia pracowników ekspozowanych na naturalne promieniowanie UV. Uwzględniając fakt, że populacja polska charakteryzuje się I lub II fototypem skóry, **jako wartości graniczne ekspozycji można przyjąć 200 J/m^2 dla skóry nie adaptowanej i 600 J/m^2 dla skóry preadaptowanej.**

Tabela 4.1. Typ skóry a wartość MED, przed i po jej preadaptacji na naturalny nadfiolet [15]

Typ skóry	MED przed preadaptacją	MED po preadaptacji
I-II	2 SED	6 SED
III-IV	7 SED	10 SED
V	10 SED	60 SED
VI	15 SED	80 SED

Jak widać w tabeli 4.1. preadaptacja skóry na nadfiolet powoduje 1,4 – 6 krotne zwiększenie minimalnej erytemalnej dawki, w zależności od fototypu skóry.

5. Metody pomiaru ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe

Znanych jest kilka metod oceny ekspozycji człowieka na naturalne promieniowanie nadfioletowe. Zalicza się do nich:

- metodę szacunkową opartą o indeks UV [21],
- metodę obliczeniową opartą o współczynniki ekspozycji [22],
- metodę obliczeniową wspomaganą komputerowo wykorzystującą model radiacyjnego transferu energii promieniowania słonecznego przez atmosferę, [23]

- metody oparte o pomiary napromienienia promieniowania UV na jakie ekspozowany jest człowiek .

Jak wykazała praktyka, najlepszymi metodami oceny ekspozycji indywidualnej na naturalne promieniowanie nadfioletowe są metody oparte na pomiarach, choć są metodami dość złożonymi i kosztownymi.

Istnieje kilka metod pomiaru dawki promieniowania UV, na jakie ekspozowany jest człowiek [22]:

- bezpośrednia, poprzez pomiar napromienienia za pomocą osobistego dozymetru promieniowania UV. Ten sposób pomiaru preferowany jest ze względu na najbardziej wiarygodne wyznaczenie dawki promieniowania, na jakie ekspozowane były poszczególne fragmenty ciała poruszającego się człowieka [24],
- pośrednia, poprzez pomiar efektywnego erytemalnie natężenia napromienienia za pomocą stacjonarnego radiometru (miernik ustawiony w jednym miejscu i nieruchomy podczas pomiarów) z jednoczesnym pomiarem czasu ekspozycji,
- pośrednia, poprzez pomiar widmowej gęstości natężenia napromienienia za pomocą stacjonarnego spektrometri matrycowego lub skanującego (miernik ustawiony w jednym miejscu i nieruchomy podczas pomiarów) z jednoczesnym pomiarem czasu ekspozycji,
- pośrednia, poprzez pomiar efektywnego erytemalnie napromienienia z wykorzystaniem stacjonarnego radiometru (miernik ustawiony w jednym miejscu i nieruchomy podczas pomiarów).

Analiza doniesień literaturowych dotyczących badania intensywności indywidualnej ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe przedstawicieli różnych grup zawodowych oraz ludzi spędzających swój wolny czas na wolnym powietrzu wykazała, że **najlepszą metodą oceny ekspozycji indywidualnej jest metoda bezpośrednia**, gdyż charakteryzuje się największą dokładnością w ilościowej ocenie indywidualnych dawek promieniowania UV.

6. Opracowanie fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego

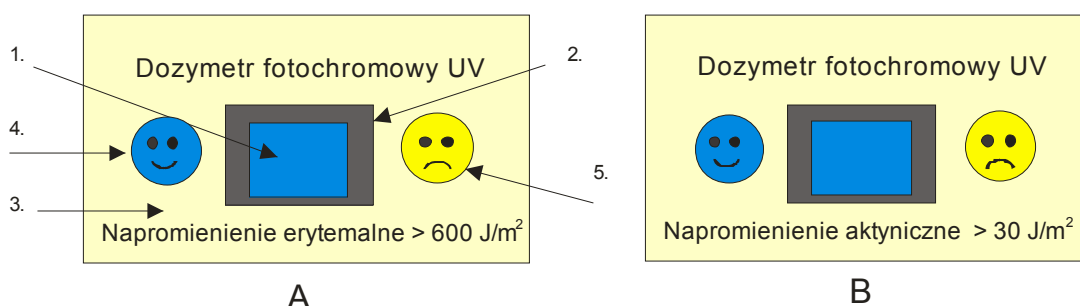
Fotochromowy dozymetr promieniowania nadfioletowego wykorzystuje zjawisko zmiany barwy odpowiednio dobranego barwnika 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] wprowadzonego do wnętrza polimeru. Dzięki temu uzyskujemy aktywny fotochromowy polimer, który reaguje zmianą barwy pod wpływem ekspozycji na określony zakres promieniowania nadfioletowego. Bezbarwny polimer pod wpływem tego promieniowania zmienia barwę, początkowo na niebieską, co wskazuje na występowanie promieniowania UV na stanowisku pracy a następnie po otrzymaniu określonej dawki

promieniowania (napromienienia) ulega degradacji, co objawia się zmianą jego barwy na żółtą.

Dozymetr składa się z:

- filmu polimerowego zawierającego barwnik fotochromowy;
- podłoża wykonanego z elastycznego tworzywa sztucznego;
- uchwytu do mocowania dozymetru do odzieży pracownika.

Schemat konstrukcji fotochromowego dozymetru promieniowania nadfioletowego przedstawiono na rysunku 6.1.



1. Film polimerowy zawierający barwnik fotochromowy
2. Ciemne podłoże eliminujące wewnętrzne odbicia promieniowania
3. Podłoże wykonane z elastycznego tworzywa sztucznego
4. Ikona przedstawiająca barwę filmu polimerowego, przy której nie nastąpiło przekroczenie napromienienia erytemalnego lub aktyńicznego
5. Ikona przedstawiająca barwę filmu polimerowego, przy której nastąpiło przekroczenie napromienienia erytemalnego lub aktyńicznego

Rys 6.1 Schemat konstrukcji fotochromowego dozymetru promieniowania nadfioletowego

A) Erytemalnego (stosowanego dla ekspozycji na naturalne promieniowanie UV)

B) Aktyńicznego (stosowanego dla ekspozycji na sztuczne promieniowanie UV)

Tego rodzaju dozymetry mogą mieć zastosowanie do celów:

- badawczych np. pomiaru napromienienia promieniowaniem UV określonych części ciała pracowników (odczyt napromienienia wykonywany jest po ustaniu ekspozycji z wykorzystaniem metod spektrofotometrycznych lub spektrometrycznych)
- oceny indywidualnego narażenia pracowników na promieniowanie UV poprzez wizualną ocenę zmiany barwy dozymetru.

Zaletami tego rodzaju dozymetrów (w porównaniu z dozymetrami elektronicznymi) są;

- **bardzo małe wymiary (np. 10x10 mm),**
- **bardzo mała masa (ok. 1 g),**
- **możliwość łatwego zamocowania w dowolnym miejscu na skórze lub odzieży (np. przyklejenie na skórze za pomocą plastra),**

- odporność na kontakt z wodą (np. opady atmosferyczne),
- bardzo mały koszt zakupu.

6.1. Ustalenie właściwości foto-fizycznych barwników fotochromowych przeznaczonych do stosowania w dozymetrach

6.1.1. Barwniki fotochromowe wybrane do badań

Dla potrzeb niniejszej pracy przyjęto, następujące kryteria wyboru barwników fotochromowych do konstrukcji indywidualnych dozymetrów promieniowania nadfioletowego:

- absorpcja formy podstawowej dla zakresu UVC, UVB i UVA (odpowiadającej odpowiednio krzywej skuteczności erytemalnej lub aktynicznej);
- absorpcja formy wzbudzonej w obszarze widzianym promieniowania od 550 nm do 600 nm (co odpowiada postrzeganiu barwy niebieskiej polimeru);
- relatywnie niska odporność na degradację fotochemiczną pod wpływem promieniowania z zakresu UV oraz zbliżonym do liniowego lub ekspotencjalnego zakresu zmian absorpcji barwnika w zależności od napromienienia.

Przeprowadzona analiza danych literaturowych wykazała, że barwniki fotochromowe z grupy spirobenzopiranoindolin, spirooksazyn oraz diaryloetenów charakteryzują się wysoką wydajnością kwantową reakcji fotochromowej oraz zróżnicowaną odpornością na degradację pod wpływem promieniowania nadfioletowego. Na podstawie przedstawionych kryteriów doboru barwników fotochromowych do badań wytypowano następujące związki o właściwościach fotochromowych:

- 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin];
- 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftyl[2,1-b][1,4]oksazyna;
- 1,2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten;
- 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten.

Barwniki z grupy spirooksazyn (b) oraz diaryloetenów (c, d) zostały zakupione w firmie TCI Europe. Barwnik o strukturze spirobenzopiranoindolinu (a) został otrzymany metodą kondensacji aldolowej. Czystość barwników wynosiła powyżej 97%.

Nazwy oraz struktury chemiczne wybranych barwników fotochromowych podano w tabeli 6.1.

Tab. 6.1 Zestawienie barwników fotochromowych przeznaczonych do konstrukcji indywidualnych dozymetrów promieniowania nadfioletowego

Symbol producenta	Nazwa barwnika	Wzór chemiczny
6-nitroBIPS	1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin]	
T1259	- 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftyl[2,1-b][1,4]oksazyna	
B2287	1,2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten;	
B2629	1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten.	

Na podstawie analizy danych literaturowych oraz wyników badań własnych stwierdzono, że głównym czynnikiem odpowiedzialnym za degradację barwników fotochromowych jest promieniowanie UVB i UVC.

6.1.2. Metoda badań właściwości fotofizycznych barwników

Zakres badań właściwości foto-fizycznych wybranych czterech barwników fotochromowych obejmował pomiary:

- absorpcji formy podstawowej barwnika dla zakresu UVC, UVB i UVA;
- absorpcji formy wzbudzonej barwników w obszarze widzanym promieniowania;
- odporności na degradację fotochemiczną pod wpływem promieniowania UV.

Badania absorpcji barwnika w formie podstawowej i wzbudzonej wykonano metodą spektrofotometryczną, natomiast badania odporności na degradację fotochemiczną metodą

spektrofotometryczną i metodą dozymetryczną z wykorzystaniem elektronicznego dozymetru UV.

6.1.2.1. Badania spektrofotometryczne absorpcji formy podstawowej i wzbudzonej barwnika

Badania spektrofotometryczne przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem spektrofotometru typ Cary 5000. Przyrząd ten wyposażony jest w podwójny monochromator zapewniający rozdzielczość spektralną poniżej 0,1 nm oraz podwójne źródło światła – lampę deuterową (emitującą promieniowanie nadfioletowe) oraz lampę wolframową (emitującą promieniowanie widzialne oraz bliską podczerwień - IRA). Widok spektrofotometru typ CARY 5000 przedstawiono na rysunku 6.2.



Rys. 6.2 Widok stanowiska pomiarowego wyposażonego w spektrofotometr typ Cary 5000

Badania formy podstawowej barwnika wykonano umieszczając film polimerowy z danym barwnikiem w komorze pomiarowej spektrofotometru i następnie wykonywano pomiar rozkładu widmowego absorpcji przy wykorzystaniu jako źródła lampy deuterowej i wolframowej.

W przypadku badania formy wzbudzonej próbkę barwnika naświetlano błyskiem lampy błyskowej typ ELWA 18LA2 a następnie umieszczano w komorze pomiarowej spektrofotometru i wykonywano pomiar rozkładu widmowego absorpcji przy wykorzystaniu jako źródła lampy deuterowej i wolframowej. Do inicjacji reakcji fotochromowej wybrano lampę błyskową typ ELWA 18LA2 ze względu na możliwość uzyskiwania dużego natężenia napromienienia promieniowania nadfioletowego, krótki czas narastania błysku 0,01 ms, wysoką powtarzalność energii błysku (uzyskaną dzięki zastosowaniu układ kondensatorowego do zasilania lampy).

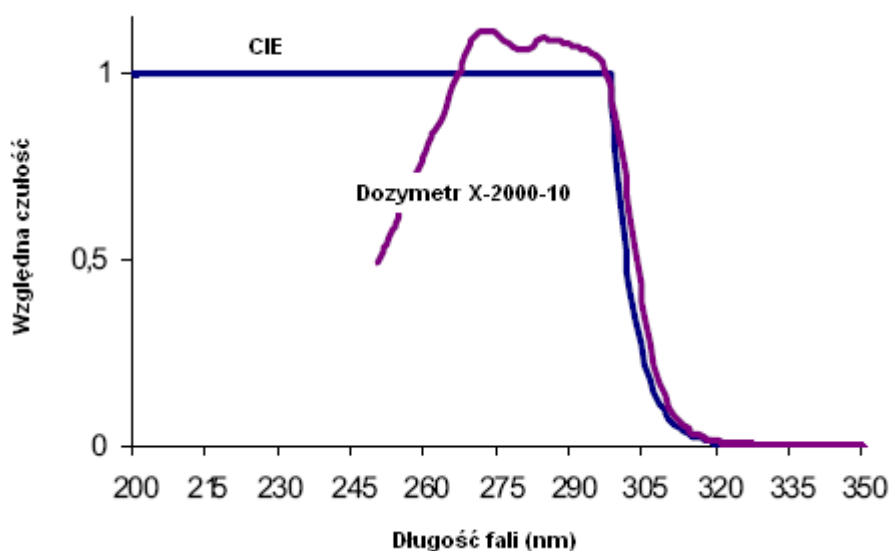
6.1.2.2. Badania odporności barwnika na degradację fotochemiczną

Badania zmian absorpcji filmów polimerowych wykonano w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem spektrofotometru typ Cary 5000 (opisanego w rozdziale 6.1.2.1.), dozymetru elektronicznego promieniowania UV typ X2000-10. Jako źródło promieniowania zastosowano lampę ksenonową (zainstalowaną w ksenoteście). Do inicjacji reakcji fotochromowej wykorzystano lampę błyskową typ ELWA 18LA2 (opisaną w rozdziale 6.1.2.1.).

Dozometr X-2000-10 (rys. 6.3) posiada dwa detektory: UVA_{ery} i UVB/C_{ery} , które są skorygowane do krzywej erytemalnej CIE. Charakterystykę korekcji widmowej dozymetru do krzywej skuteczności erytemalnej CIE przedstawiono na rysunku 6.4.



Rys. 6.3. Dozometr X-2000-10



Rys. 6.4. Charakterystyka korekcji widmowej dozymetru X2000-10 do krzywej skuteczności erytemalnej CIE

Lampa ksenonowa stosowana do badań zainstalowana była w wentylowanej komorze urządzenia typ XENOTEST 150 S+. Widmo lampy ksenonowej zawiera promieniowanie UV, widzialne oraz podczerwone. Widok urządzenia typ XENOTEST 150 S+ przedstawiono na rysunku 6.5.



Rys 6.5. Ksenotest typ XENOTEST 150 S+

Badania odporności barwnika na degradację fotochemiczną wykonano w następujący sposób. Wybraną do badań próbkę wzbudzano poprzez naświetlanie błyskiem lampy a następnie umieszczano w komorze pomiarowej spektrofotometru i wykonywano pomiar absorpcji dla określonej długości fali (odpowiadającej maksimum absorpcji formy wzbudzonej barwnika), przy wykorzystaniu jako źródła lampy deuterowej i wolframowej spektrofotometru. Następnie próbkę naświetlano z wykorzystaniem lampy ksenonowej w cyklach 8 godzinnych (od 8 do 50 cykli naświetlań, w zależności od odporności barwnika). W ciągu każdego z cykli ekspozycji mierzono napromienienie erytemalne z zastosowaniem dozymetru elektronicznego typ X-2000-10. Po zakończeniu każdego z cykli ekspozycji wyznaczano absorpcję dla określonej długości fali (od 540 nm do 600 nm) dla filmu polimerowego zawierającego barwnik, z wykorzystaniem spektrofotometru.

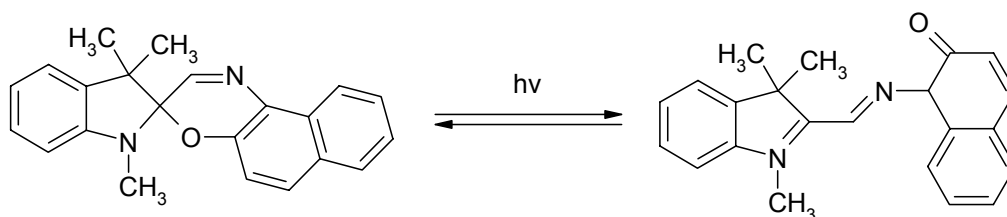
W wyniku badań uzyskano zależność zmiany absorpcji filmów polimerowych, zawierających barwnik fotochromowy od napromienienia erytemalnego. Przyjęto, że barwnik ulega degradacji fotochemicznej jeśli jego absorpcja dla badanej długości fali spada do 0,1.

6.1.3. Wyniki badań właściwości foto-fizycznych

6.1.3.1. Barwnik 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftył[2,1-b][1,4]oksazyna

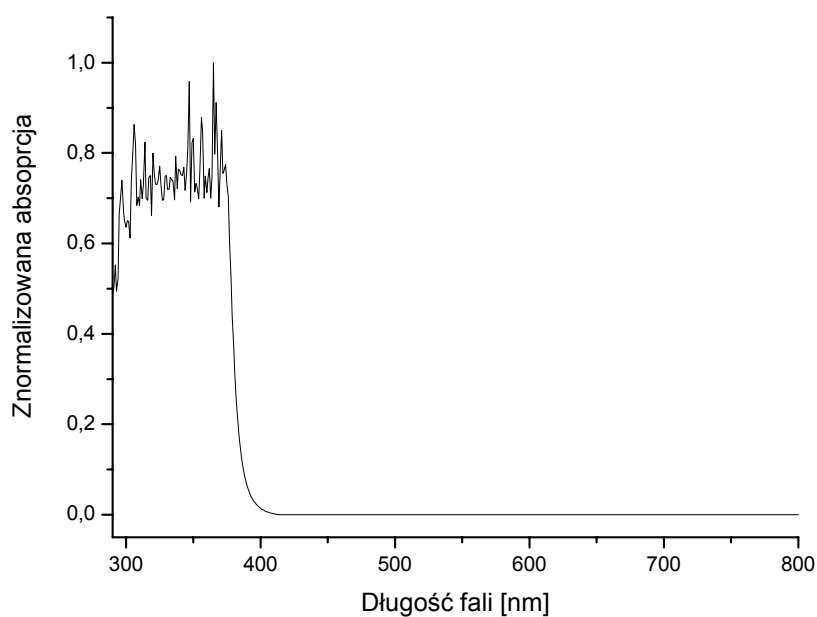
Reakcja fotochromowa barwnika polega na wewnątrz cząsteczkowym otwarciu pierścienia na skutek absorpcji kwantu promieniowania UV. Schemat reakcji fotochromowej barwnika 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftył[2,1-b][1,4]oksazyny przedstawiono na rysunku 6.6.

Po lewej stronie na rysunku 6.6 przedstawiono formę podstawową barwnika a po prawej wzbudzoną.

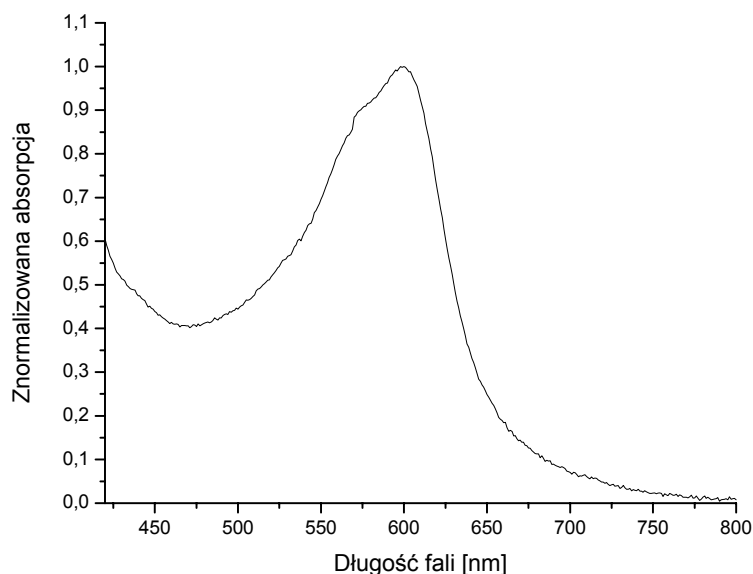


Rys. 6.6 Reakcja fotochromowa 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftył[2,1-b][1,4]oksazyny

Znormalizowane widma absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftył[2,1-b][1,4]oksazyny w stanie podstawowym i wzbudzonej przedstawiono na rysunkach 6.7 i 6.8.



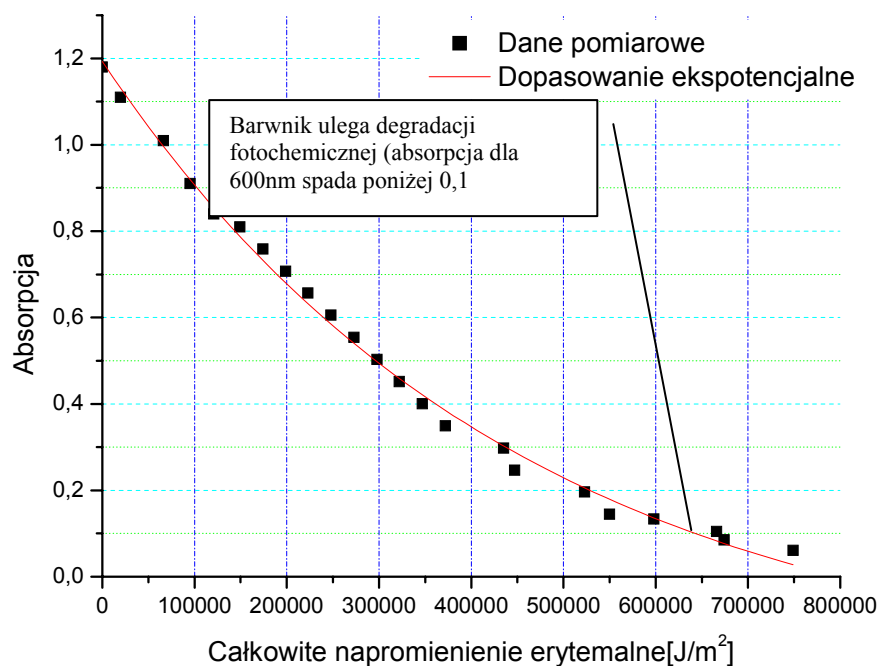
Rys. 6.7 Znormalizowane widmo absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftył[2,1-b][1,4]oksazyny w stanie podstawowym



Rys. 6.8 Znormalizowane widmo absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyny w stanie wzbudzonym

Próbki filmów polimerowych poddano naświetlaniu promieniowaniem nadfioletowym w ksenoteście przez 280 h. W trakcie naświetlania mierzono napromienienie erytemalne dla zakresu UV emitowane przez lampę ksenonową. Po każdym z cykli naświetlania próbkę filmu zawierającego barwnik aktywowano za pomocą ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe lampy błyskowej oraz mierzono z pomocą spektrofotometru absorpcję dla długości fali 600 nm, odpowiadającej maksimum absorpcji formy wzbudzonej barwnika.

Uzyskaną krzywą zależności absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]nafty[2,1-b][1,4]oksazyny zmierzoną dla długości fali 600 nm od napromienienia erytemalnego promieniowaniem UV przedstawiono na rysunku 6.9.



Rys. 6.9 Zmiana absorpcji 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftyli[2,1-b][1,4]oksazyny w zależności od napromienienia erytemalnego

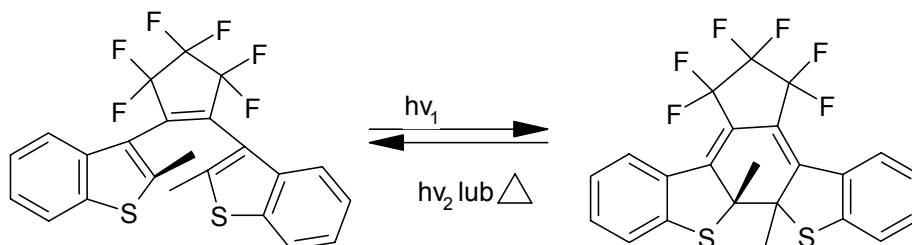
Podczas naświetlania stwierdzono, że barwnik 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftyli[2,1-b][1,4]oksazyny w filmie polimerowym wykazuje dużą odporność na degradację fotochemiczną. Degradacja barwnika dla długości fali 600 nm występuje po czasie naświetlania w ksenoteście wynoszącego 280 godzin, co odpowiadało napromienieniu erytemalnemu $6,5 \cdot 10^5 \text{ [J/m}^2\text{]}$ (patrz rys. 6.9).

Ze względu na dużą odporność na promieniowanie nadfioletowe barwnika 1,3,3-trimetylspiro[indolin-2,3'-3[H]naftyli[2,1-b][1,4]oksazyny oraz dużą szybkość reakcji odbarwiania stwierdzono, że barwnik ten nie nadaje się do stosowania w opracowywanym dozymetrze.

6.1.3.2. Barwnik 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten

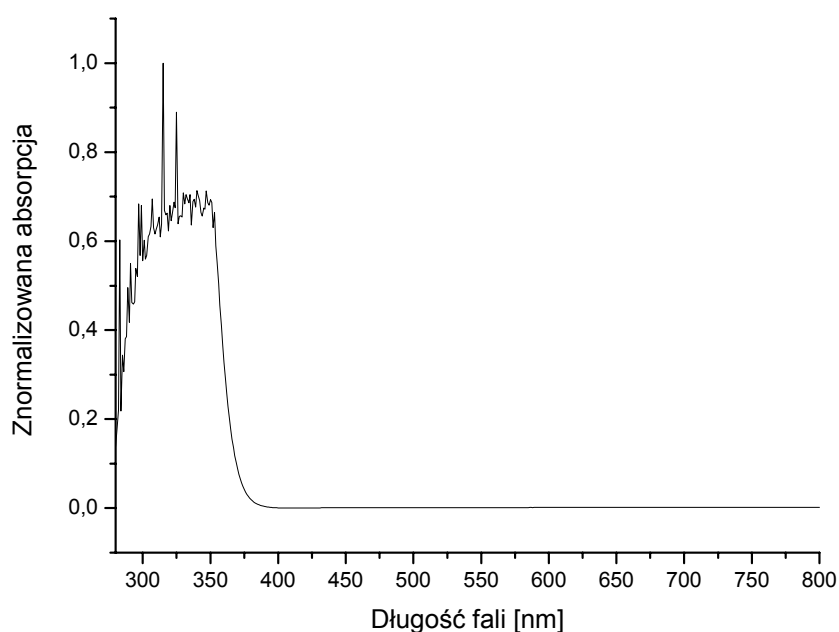
Reakcja fotochromowa barwnika polega na wewnątrz cząsteczkowym otwarciu pierścienia na skutek absorpcji kwantu promieniowania UV. Schemat odwracalnej reakcji fotochromowej barwnika 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu

przedstawiono na rysunku 6.10. Po lewej stronie na rysunku 6.10 przedstawiono formę podstawową barwnika a po prawej wzбудzoną.

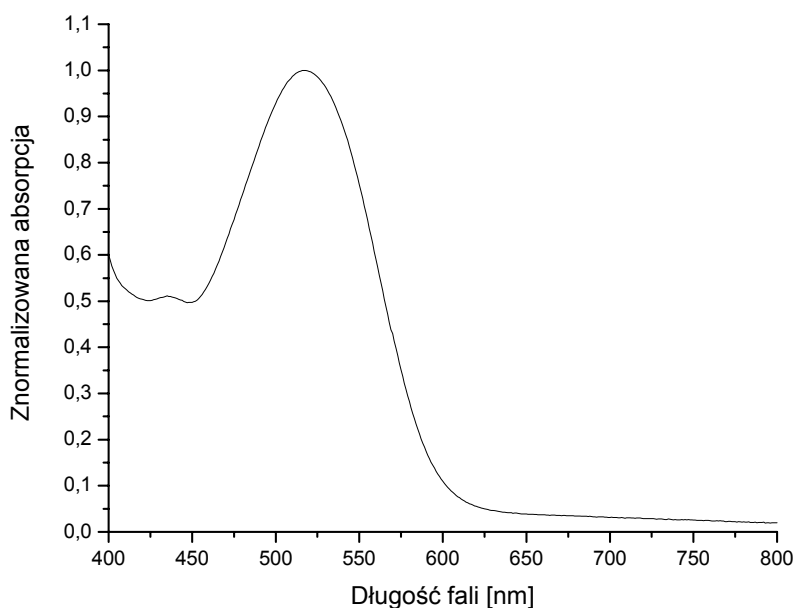


Rys. 6.10 Schemat reakcja fotochromowej barwnika 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu

Znormalizowane widma absorpcji barwnika 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w stanie podstawowym i wzбудzonym przedstawiono na rysunkach 6.11 i 6.12.



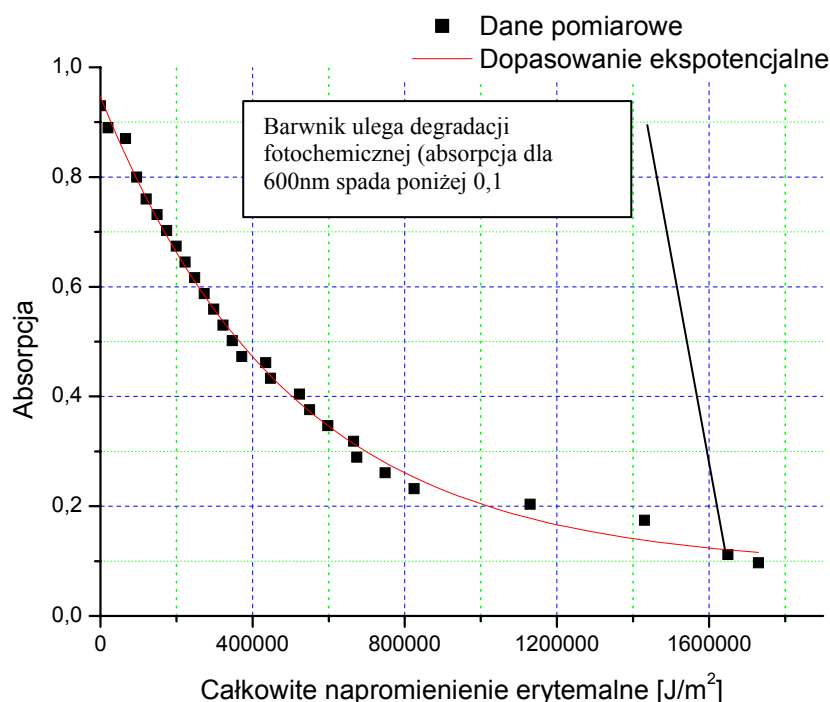
Rys. 6.11 Znormalizowane widmo absorpcji 1,2-Bis[2-metylbzeno[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w stanie podstawowym



Rys. 6.12 Znormalizowane widmo absorpcji 1,2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w stanie wzbudzonym

Próbki filmów polimerowych poddano naświetlaniu promieniowaniem nadfioletowym w ksenoteście przez 650 h (w cyklach 8 godzinnych). W trakcie naświetlania mierzono napromienieniu erytemalnym dla zakresu UV emitowane przez lampę ksenonową. Po każdym z cykli naświetlania próbkę filmu zawierającego barwnik aktywowano za pomocą ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe lampy błyskowej oraz mierzono z pomocą spektrofotometru absorpcję dla długości fali 524 nm, odpowiadającej maksimum absorpcji formy wzbudzonej barwnika.

Uzyskaną krzywą zależności absorpcji 2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu zmierzoną dla długości fali 524 nm od napromienienia erytemalnego promieniowaniem UV przedstawiono na rysunku 6.13.



Rys. 6.13 Krzywa zmiany absorpcji 1,2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w stanie wzbudzonym dla długości fali 524 nm od napromienienia erytemalnego

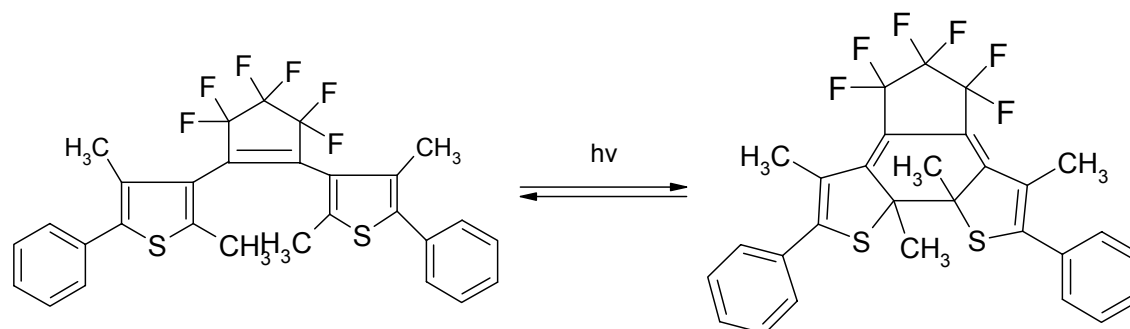
Podczas naświetlania stwierdzono, że barwnik 2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w filmie polimerowym wykazuje dużą odporność na degradację fotochemiczną. Degradacja barwnika dla długości fali 524 nm występuje po czasie naświetlania w ksenoteście wynoszącym ponad 650 godzin, co odpowiadało napromienieniu erytemalnemu $1,62 \cdot 10^6$ [J/m²] (patrz rys 6.13).

Ze względu na dużą odporność na promieniowanie nadfioletowe barwnika 2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu stwierdzono, że barwnik ten nie nadaje się do stosowania w opracowywanym dozymetrze.

6.1.3.3. Barwnik 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopenten

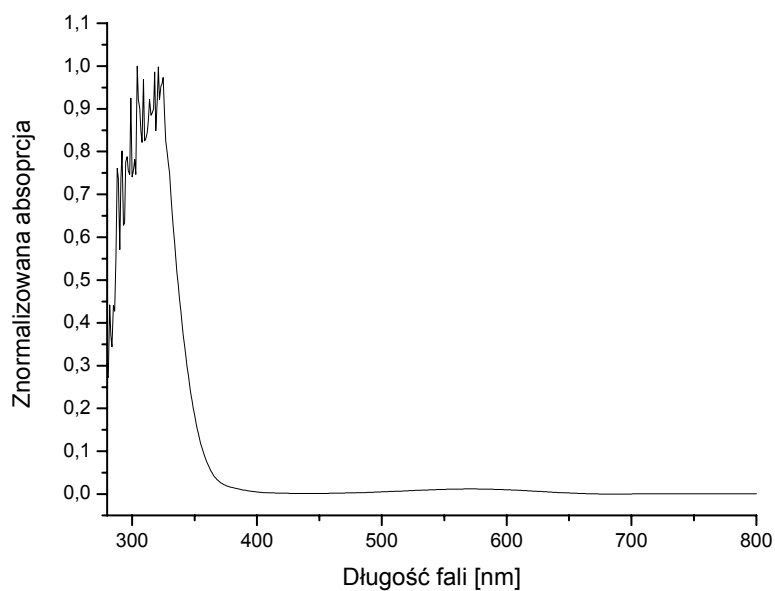
Reakcja fotochromowa barwnika polega na wewnątrz cząsteczkowym otwarciu pierścienia na skutek absorpcji kwantu promieniowania UV. Schemat odwracalnej reakcji fotochromowej barwnika 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu

przedstawiono na rysunku 6.14. Po lewej stronie na rysunku 6.14 przedstawiono formę podstawową barwnika a po prawej wzбудzoną.

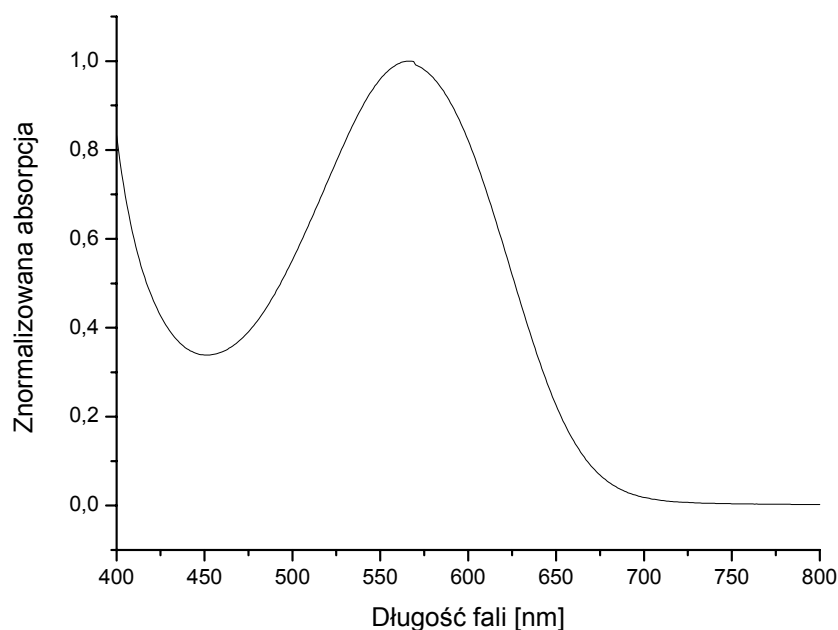


Rys. 6.14 Schemat reakcji fotochromowej 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu

Znormalizowane widma absorpcji barwnika 1,2-Bis[2-metylbenzo[b]tiofen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w stanie podstawowym i wzбудzonym przedstawiono na rysunkach 6.15 i 6.16.



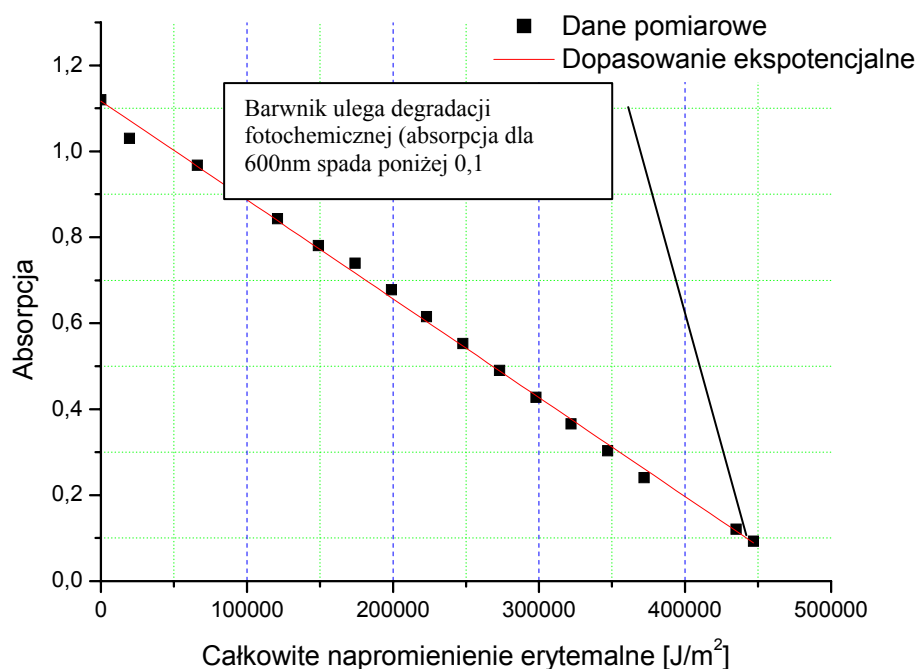
Rys. 6.15 Znormalizowane widmo absorpcji 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu, w stanie podstawowym



Rys. 6.16 Znormalizowane widmo absorpcji 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu, w stanie wzbudzonym

Próbki filmów polimerowych poddano naświetlaniu promieniowaniem nadfioletowym w ksenoteście przez 180 h (w cyklach 8 godzinnych). W trakcie naświetlania mierzono napromienienie erytemalne dla zakresu UV emitowane przez lampę ksenonową. Po każdym z cykli naświetlania próbkę filmu zawierającego barwnik aktywowano za pomocą ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe lampy błyskowej oraz mierzono z pomocą spektrofotometru absorpcję dla długości fali 590 nm, odpowiadającej maksimum absorpcji formy wzbudzonej barwnika.

Uzyskaną krzywą zależności absorpcji 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu zmierzoną dla długości fali 590 nm od napromienienia erytemalnego promieniowaniem UV przedstawiono na rysunku 6.17.



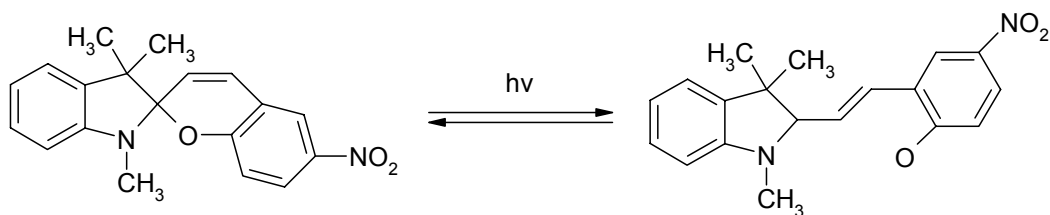
Rys. 6.17 Krzywa zmian absorpcji 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu od napromienienia erytemalnego

Podczas naświetlania stwierdzono, że barwnik 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu w filmie polimerowym wykazuje dużą odporność na degradację fotochemiczną. Degradacja barwnika dla długości fali 590 nm występuje po czasie naświetlania w ksenoteście wynoszącego 180 godzin, co odpowiadało napromienieniu erytemalnemu $4,37 \cdot 10^5$ [J/m²] (patrz rys. 6.17).

Ze względu na dużą odporność na promieniowanie nadfioletowe barwnika 1,2-Bis(2,4-dimetyl-5fenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-heksafluoro-1-cyklopentenu stwierdzono, że barwnik ten nie nadaje się do stosowania w opracowywanym dozymetrze.

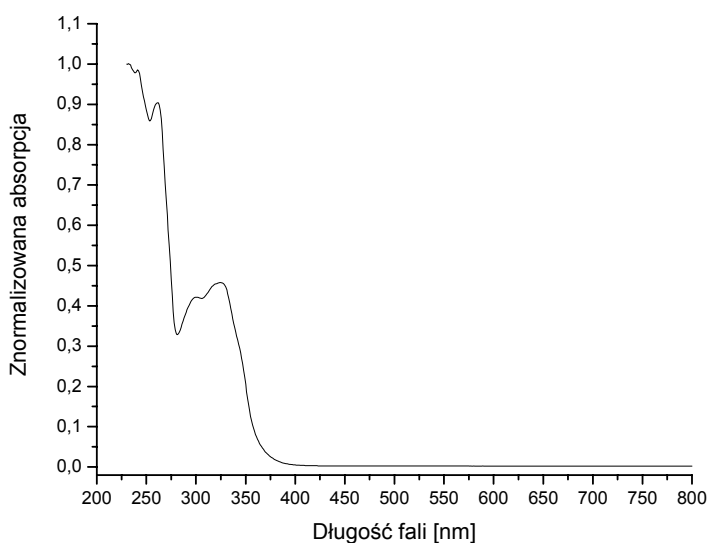
6.1.3.4. Barwnik 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin]

Reakcja fotochromowa barwnika polega na wewnątrz cząsteczkowym otwarciu pierścienia na skutek absorpcji kwantu promieniowania UV. Schemat odwracalnej reakcji fotochromowej barwnika 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] przedstawiono na rysunku 6.18. Po lewej stronie na rysunku 6.18 przedstawiono formę podstawową barwnika a po prawej wzbudzoną.

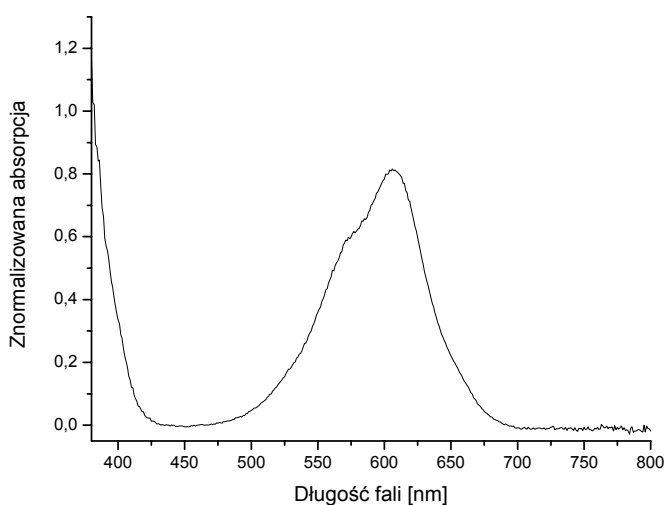


Rys. 6.18 Schemat reakcji fotochromowej 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu]

Znormalizowane widma absorpcji barwnika 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] w stanie podstawowym i wzbudzonym przedstawiono na rysunkach 6.19 i 6.20.



Rys. 6.19 Widmo absorpcji 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] w stanie podstawowym

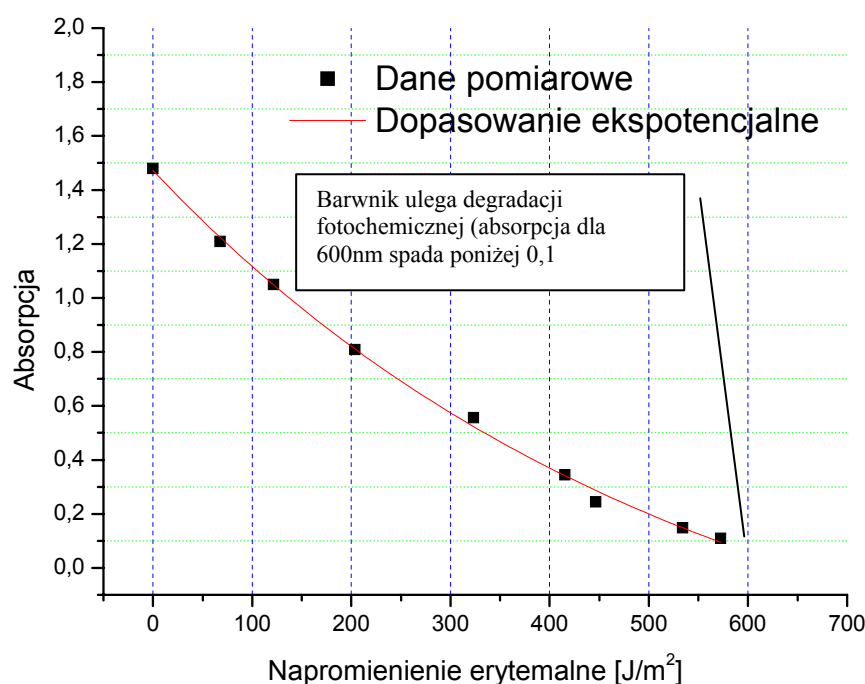


Rys. 6.20 Widmo absorpcji 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] w stanie wzbudzonym

Na podstawie analizy krzywej widmowej absorpcji barwnika w formie podstawowej można stwierdzić, że charakteryzuje się on absorpcją dla zakresu promieniowania nadfioletowego od 220 nm do 380 nm (co odpowiada zakresowi UVC, UVB oraz UVA).

Próbki filmów polimerowych poddano naświetlaniu promieniowaniem nadfioletowym w ksenoteście przez 12 h (w cyklach 2 godzinnych). W trakcie naświetlania mierzono napromienienie erytemalne dla zakresu UV emitowane przez lampę ksenonową. Po każdym z cykli naświetlania próbkę filmu zawierającego barwnik aktywowano za pomocą ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe lampy błyskowej oraz mierzono z pomocą spektrofotometru absorpcję dla długości fali 600 nm, odpowiadającej maksimum absorpcji formy wzbudzonej barwnika.

Uzyskaną krzywą zależności absorpcji 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin] zmierzoną dla długości fali 600 nm od napromienienia erytemalnego promieniowaniem UV przedstawiono na rysunku 6.21.



Rys. 6.21 Krzywa zmian absorpcji 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] od napromienienia erytemalnego

Podczas naświetlania stwierdzono, że barwnik 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin] w filmie polimerowym wykazuje niską odporność na degradację fotochemiczną. **Degradacja barwnika dla długości fali 600 nm występuje po czasie**

naświetlania w ksenoteście wynoszącym 12 godzin, co odpowiadało napromienieniu erytemalnemu 600 [J/m²].

Ponadto, na podstawie analizy danych pomiarowych przedstawionych na rysunku 6.21 można stwierdzić, że 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin] charakteryzują się dużym zakresem zmian absorpcji w zależności od całkowitego napromienienia promieniowaniem UV. Forma podstawowa barwnika charakteryzują się absorpcją w zakresie od 220 nm do 380 nm (zakres UVA, UVB i UVC) – patrz rysunek 6.19.

W związku z tym barwnik ten może znaleźć zastosowanie do konstrukcji indywidualnych, fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego, gdyż spełnia przyjęte kryteria opisane w rozdziale 6.1.1.

6.2 Badania współczynników odbicia filmów polimerowych zawierających barwniki fotochromowe

W celu ustalenia zakresu zmian współczynników odbicia filmów polimerowych zawierających barwnik fotochromowy przeprowadzono badania reflektometryczne, z wykorzystaniem reflektometru typ Mini Scan XE. Przyrząd ten wyposażony jest w układ pomiarowy o geometrii oświetlenia i obserwacji próbki d/8 (światło rozproszone oraz kąt odbicia 8°). Reflektometr przystosowany jest do badania współrzędnych trójkolorowych w odniesieniu do ceramicznego wzorca bieli oraz wzorca czerni. Widok reflektometru przedstawiono na rysunku 6.22.



Rys 6.22. Reflektometr typ Mini Scan XE

Metoda reflektometryczna wykorzystana została do sprawdzenia jednorodności optycznej filmów polimerowych oraz instrumentalnego pomiaru zmiany barwy tych filmów stosowanych w dozymetrach fotochromowych. Badania laboratoryjne polegały na wyznaczeniu krzywych

odbicia filmów polimerowych przed i po ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe.

Badania przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym składającym się z:

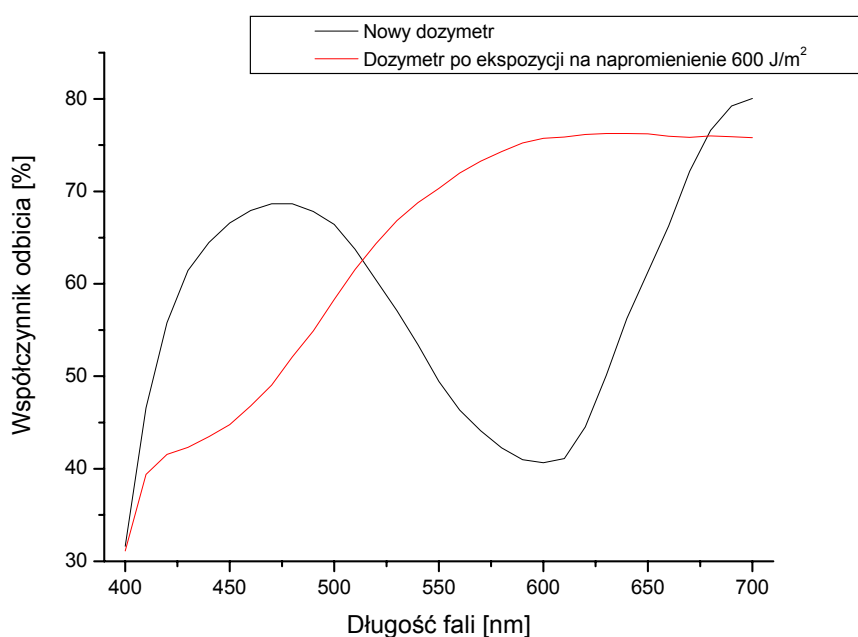
- lampy błyskowej typ ELWA 18LA2,
- reflektometru typ Mini Scan XE.

Zastosowanie, wymienionej powyżej aparatury umożliwiło uzyskanie krzywych odbicia filmów polimerowych, zawierających barwnik fotochromowy w stanie początkowym oraz po ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe o napromienieniu 600 J/m^2 .

Uzyskane wyniki badań wskazują na wpływ niejednorodności filmów polimerowych na kształt krzywych odbicia oraz wartości współrzędnych trójkromatycznych, a w szczególności współrzędnej Y, charakteryzującej połysk próbki.

Na podstawie krzywych odbicia wyznaczono współrzędne trójkromatyczne badanych filmów polimerowych, przeznaczonych do stosowania w dozymetrach fotochromowych.

Reakcje fotochromową wzbudzano za pomocą lampy błyskowej typ ELWA 18LA2, a następnie mierzono współczynniki odbicia dozymetrów (patrz rysunek 6.23).



Rys. 6.23 Krzywe współczynników odbicia filmów polimerowych zawierających barwnik fotochromowy dla nowego dozymetru oraz dozymetru poddanego ekspozycji na napromienienie 600 J/m^2 .

Na podstawie analizy uzyskanych krzywych widmowych można stwierdzić, że pod wpływem ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe następuje zwiększenie wartości współczynników

odbicia w obszarze 570 nm – 630 nm oraz zmniejszenie maksimum odbicia dla zakresu 420 nm – 470 nm. Jest to związane z degradacją fotochemiczną barwnika fotochromowego, której towarzyszy zmiana barwy z niebieskiej na żółtą. Uzyskane krzywe współczynników odbicia wykorzystano do wyznaczenia współrzędnych tróchromatycznych oraz współczynnika odbłasku badanych filmów polimerowych, zawierających barwnik fotochromowy (patrz tabela 6.2).

Tabela 6.2 Współrzędne tróchromatyczne w układzie Yxy wyznaczone dla filmów fotochromowych stosowanych w dozymetrach

Dozometr	Współrzędne tróchromatyczne		
	Y	x	y
Nowy	51,2404	0,2796	0,3021
Po ekspozycji na UV	69,4632	0,352	0,3737

6.3. Metoda aplikacji barwników fotochromowych do materiałów polimerowych

Wybrane barwniki wprowadzano do filmów polimerowych, zawierających polistyren jako nośnik polimerowy oraz octan etylu jako rozpuszczalnik, w przedstawiony poniżej sposób:

- 1) wykonano mieszaninę zawierającą 45 g octanu etylu, 50 g polistyrenu oraz 100 mg barwnika, rozpuszczalnik z polimerem oraz barwnikiem mieszano do otrzymania homogenicznej mieszaniny, z zastosowaniem mieszadła ultradźwiękowego,
- 2) mieszaninę o objętości 66,0 ml wylano do szklanych form. Jako formy wykorzystano szalki Petriego o średnicy wewnętrznej 145 ± 1 mm. Początkowa grubość warstwy mieszaniny wynosiła 4 mm, co wynikało z wcześniejszych doświadczeń dotyczących wytwarzania filmów polimerowych,
- 3) formy ustawiono na wypoziomowanej płaszczyźnie na okres 48 godzin w temperaturze 22 °C w celu odparowania rozpuszczalnika; aby zapobiec nadmiernej szybkości odparowania rozpuszczalnika formy (szalki Petriego) przykryto szklanymi szybami,
- 4) następnie formy zawierające film polimerowy kondycjonowano w temperaturze -7°C, w celu odklejenia polimeru od podłoża szklanego. Po odparowaniu rozpuszczalnika grubość uzyskanego filmu polimerowego wyniosła $0,97 \pm 0,02$ mm.

Tak przygotowane film polimerowe wykorzystano do wykonania serii informacyjne dozymetrów oraz badań ich właściwości fotofizycznych, w warunkach laboratoryjnych i na stanowiskach pracy.

6.4. Wykonanie serii informacyjnej dozymetrów

Dozymetr fotochromowy promieniowania nadfioletowego składa się z:

- filmu polimerowego zawierającego barwnik fotochromowy;
- podłoża wykonanego z elastycznego tworzywa sztucznego;
- uchwytu do mocowania dozymetru do odzieży pracownika.

Film polimerowy zawierający wybrany barwnik 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] wykonano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6.3.

Dodatkowo przy wykonaniu serii informacyjnej:

- przeprowadzono badania spektrofotometryczne absorpcji filmów polimerowych; badania te wykazały, że w celu uzyskania odpowiednich właściwości fotofizycznych (absorpcji oraz jednorodności optycznej) film polimerowy powinien mieć grubość $1 \pm 0,05$ mm
- przeprowadzono badania reflektometryczne jednorodności optycznej filmów polimerowych (patrz rozdział 6.2); stwierdzono, że brak jednorodności filmu polimerowego spowodowany jest powstawaniem pęcherzyków powietrza na skutek zbyt szybkiego odparowania rozpuszczalnika. Obecność pęcherzyków powietrza wpływa na zwiększenie błędów pomiaru absorpcji filmów polimerowych stosowanych w dozymetrach fotochromowych.

Uzyskane filmy polimerowe pocięto na elementy o wymiarach 20 mm x 15 mm. Uzyskane fragmenty filmu polimerowego, zawierającego barwnik fotochromowy naklejono na ciemne, matowe podłoże, wykonane z elastycznego polichlorku winylu. Zastosowanie ciemnego podłoża pozwala na redukcję odbicia promieniowania nadfioletowego od wewnętrznej powierzchni dozymetru (a tym samym wtórnej ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe). Do tylnej ściany podłoża dozymetru zamocowano uchwyt do mocowania dozymetru do odzieży.

Dla potrzeb niniejszej pracy wykonano serią informacyjną 30 sztuk dozymetrów fotochromowych.

Widok fotochromowych dozymetrów naturalnego oraz sztucznego promieniowania nadfioletowego przedstawiono na rysunku 6.24. Na dozymetrze do pomiaru napromienienia erytemalnego naniesiono ikony przedstawiające barwę polimeru, przy której nie ma przekroczenia dawki 600 J/m^2 (barwa niebieska i uśmiechnięta ikonka) i przy której

występuje przekroczenie tej dawki (barwa żółta i smutna ikonka). W ten sposób pracownik nie musi pamiętać jaki kolor polimeru na dozymetrze odpowiada przekroczeniu dawki.



A



B

Rys. 6.24 Widok fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego

A – naturalnego (erytemalny);

B – sztucznego (aktywny).

Dla dozymetrów naturalnego promieniowania nadfioletowego wykonano krzywą kalibracyjną dla napromienienia erytemalnego (patrz rozdział 8.1). W przypadku dozymetrów sztucznego promieniowania nadfioletowego wykonano krzywą kalibracyjną dla napromienienia aktywnego (patrz rozdział 8.2).

Wykonane dozymetry poddano szczegółowym badaniom spektrofotometrycznym, reflektometrycznym oraz spektrometrycznym.

7. Opracowanie metodyki badania narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych

Metodyka badania narażenia na promieniowanie nadfioletowe z wykorzystaniem dozymetrów fotochromowych składała się z następujących części:

- wyznaczania krzywych wzorcowych zależności absorpcji dozymetru od napromienienia erytemalnego,
- wyznaczania krzywych wzorcowych zależności absorpcji dozymetru od napromienienia aktywnego,
- badań narażenia pracowników na naturalne promieniowanie UV z zastosowaniem opracowanych dozymetrów fotochromowych (pomiar napromienienia erytemalnego),
- badań narażenia pracowników na sztuczne promieniowanie UV z zastosowaniem opracowanych dozymetrów fotochromowych (pomiar napromienienia aktywnego).

7.1. Wyznaczania krzywych wzorcowych zależności absorpcji dozymetru od napromienienia dla źródła sztucznego promieniowania UV

W celu uzyskania krzywych wzorcowych zależności absorpcji od napromienienia erytemalnego i aktywnicznego przeprowadzono serię pomiarów kalibracyjnych. Do badań wykorzystano aparaturę:

- spektrometr Ocean Optics (pomiar absorpcji promieniowania UV –VIS),
- spektroradiometr OL 750 (pomiar rozkładu widmowego wzorca sztucznego promieniowania UV).

Krzywe wzorcowe zostały wykonane dla dwóch źródeł promieniowania: sztucznego promieniowania UV oraz promieniowania słonecznego.

Badania z wykorzystaniem sztucznego źródła UV zostały przeprowadzone z wykorzystaniem spektroradiometru OL 750 – C firmy Optronic Laboratories. W skład systemu spektroradiometrycznego wchodził podwójny monochromator OL 750-M-D, sterownik OL750-C, detektor krzemowy OL 750 HSD-300 Silicon. Układem wejściowym zastosowanym w systemie była kula całkująca OL455 Integrating Sphere umożliwiająca równomierny rozkład strumienia promieniowania na wejściu monochromatora. Zastosowany w spektroradietrze detektor umożliwia pomiar rozkładu widmowego natężenia napromienienia w zakresie 200 – 900 nm. Po załączeniu lampy wzorcowej OL 200IR wykonano pomiar rozkładu widmowego natężenia napromienienia, który odpowiednio przeliczono przez współczynniki ważenia krzywej skuteczności erytemalnej (przedstawionej na rys. 3.2) - dzięki czemu uzyskano wartości natężenia napromienienia erytemalnego oraz przez współczynniki ważenia krzywej skuteczności aktywnicznej (przedstawionej na rys. 3.4) - dzięki czemu uzyskano wartości natężenia napromienienia aktywnicznego. Przed rozpoczęciem naświetlania zmierzono absorpcję dozymetru fotochromowego z wykorzystaniem spektrometru Ocean Optics. Następnie w miejscu otworu kuli całkującej umieszczono dozymetr fotochromowy, który poddano naświetlaniu promieniowaniem lampy wzorcowej. Następnie naświetlano dozymetr przez 3 godziny. W odstępach czasowych 30 minutowych wykonywano kolejne pomiary spektrometryczne współczynnika absorpcji dla długości fali 600 nm. Po okresie 3 godzin barwnik uległ degradacji fotochemicznej i zmienił barwę na żółtą (przekroczenie dawki 600 J/m²), w związku z czym zakończono pomiary.

Krzywe wzorcowe wyznaczono na podstawie napromienienia uzyskanego z danych pomiarowych ze spektroradiometru z uwzględnieniem przy obliczeniach odpowiednich krzywych skuteczności (erytemalnej i aktywnicznej) dla poszczególnych punktów czasowych odpowiadających pomiarowi absorpcji.

7.2. Wyznaczanie krzywych wzorcowych zależności absorpcji dozymetru od napromienienia dla naturalnego promieniowania UV

W celu uzyskania krzywej wzorcowej zależności absorpcji od napromienienia erytemalnego przeprowadzono serię pomiarów kalibracyjnych. Do badań wykorzystano aparaturę:

- spektrofotometr Cary 5000;
- dozymetr elektroniczny typ X2000-10;
- lampę błyskową typ ELWA 18LA2.

Dozymetry fotochromowe poddawano 30 minutowej ekspozycji na promieniowanie słoneczne. Po każdym z cykli ekspozycji dozymetr naświetlano błyskiem lampy błyskowej typ ELWA 18LA2 a następnie umieszczano w komorze pomiarowej spektrofotometru Cary 5000 i wykonywano pomiar absorpcji dla długości fali 600 nm.

Jednocześnie dla każdego z cykli ekspozycji mierzono napromienienie erytemalne z zastosowaniem dozymetru elektronicznego typ X2000-10. Pomiar kontynuowano do stwierdzenia degradacji barwnika fotochromowego (spadek absorpcji do wartości 0,1).

Krzywe wzorcowe wyznaczono na podstawie napromienienia uzyskanego z danych pomiarowych z dozymetru skorygowanego do krzywej erytemalnej dla pięciu punktów czasowych odpowiadających pomiarowi absorpcji.

7.3. Metodyka badań narażenia pracowników na promieniowanie UV z wykorzystaniem dozymetrów fotochromowych

W celu ustalenia narażenia pracowników na naturalne i sztuczne promieniowanie nadfioletowe oraz sprawdzenia poprawności działania dozymetrów fotochromowych w warunkach rzeczywistej ekspozycji pracowników na promieniowanie nadfioletowe, wykonano badania na grupie 30 pracowników. Do badań wytypowano pracowników:

- wykonujących prace remontowe dróg (10 osób),
- pracowników budowlanych (w tym 6 dekarzy, 4 murarzy oraz 4 cieśli)
- pracowników drukarni (6 osób).

Wybraną grupę pracowników zatrudnionych na zewnętrznych stanowiskach pracy (eksponowanych na naturalne UV) wyposażono w dozymetry fotochromowe oraz jednego z pracowników w dozymetr elektroniczny X-2000-10 jako dozymetr referencyjny. Dozymetr referencyjny stosowany był do pomiaru napromienienia erytemalnego promieniowaniem nadfioletowym. Zastosowanie dozymetru elektronicznego umożliwiło sprawdzenie wielkości dawki napromienienia i odczytanych po pomiarach wskazań dozymetrów fotochromowych.

Do odczytu wartości napromienia wykorzystano krzywą wzorcową zależności absorpcji od napromienienia erytemalnego, uzyskaną przy naświetlaniu naturalnym promieniowaniem UV. Dozymetry fotochromowe (i dozymetr elektroniczny u jednego pracownika podczas danego dnia pomiaru) były umieszczane na ramieniu pracownika przed ich przystąpieniem do pracy, co przedstawiono na rys. 7.1. Następnie były one przez nich noszone podczas wykonywania wszystkich czynności w ciągu zmiany roboczej (rys. 7.2 i 7.3). Pracownicy byli poinformowani o zasadzie oceny narażenia na promieniowanie UV z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych. W przypadku, gdyby noszony przez nich dozymetr zmienił barwę na żółtą, mieli zanotować dokładną godzinę, kiedy to zauważyli, zdjąć dozymetr i powiadomić swojego przełożonego o przekroczeniu dopuszczalnej dawki. Pozostałe dozymetry (które nie uległy degradacji fotochemicznej) były zdejmowane dopiero po zakończonej pracy. Wszystkie dozymetry fotochromowe następnie poddane zostały badaniom spektrofotometrycznym w warunkach laboratoryjnych w celu odczytania wartości absorpcji. Po zakończeniu badań odczytano również wartość napromienienia erytemalnego uzyskaną za pomocą referencyjnego dozymetru elektronicznego.



Rys. 7.1 Przykład zamocowania dozymetrów na ramieniu pracownika (na dozymetrze elektronicznym naklejony jest film polimerowy dozymetru fotochromowego)



Rys. 7.2 Przykład pracownika budowlanego (murarz) wykonującego prace murarskie wyposażonego w dozymetr elektroniczny oraz dozymetr fotochromowy.



Rys. 7.3 Przykład pracownika budowlanego (cieśla) wyposażonego w dozymetr fotochromowy.

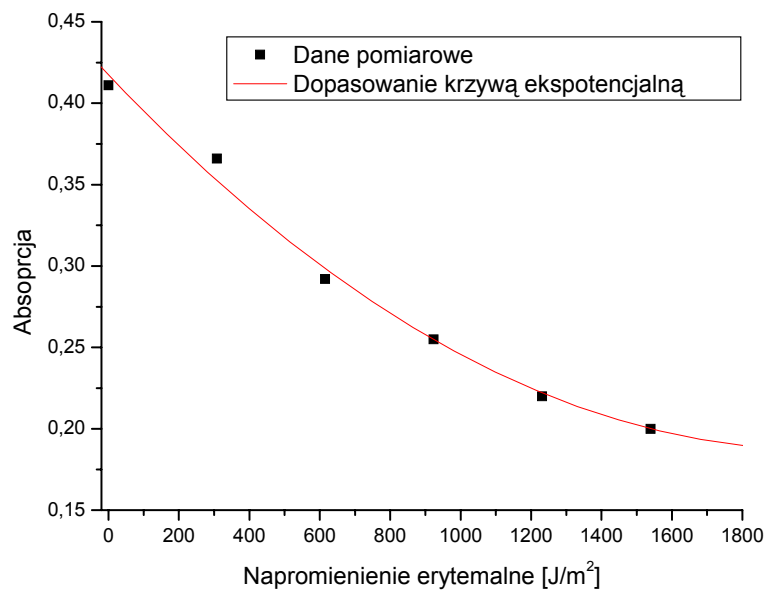
Wybraną grupę pracowników drukarni ekspozowanych na sztuczne promieniowanie UV wyposażono w dozymetry fotochromowe. Do analizy napromienia wykorzystano krzywą wzorcową zależności absorpcji od napromienienia aktywniczego, uzyskaną przy naświetlaniu sztucznym promieniowaniem UV.

Dozymetry fotochromowe były umieszczane na przedniej części tułowia pracowników przed ich przystąpieniem do pracy. Następnie były one przez nich noszone podczas wykonywania wszystkich czynności w ciągu zmiany roboczej. Pracownicy byli poinformowani o zasadzie oceny narażenia na promieniowanie UV z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych. W przypadku, gdyby noszony przez nich dozymetr zmienił barwę na żółtą, mieli zanotować dokładną godzinę, kiedy to zauważyli, zdjąć dozymetr i powiadomić swojego przełożonego o przekroczeniu dopuszczalnej dawki. Pozostałe dozymetry (które nie uległy degradacji fotochemicznej) były zdejmowane dopiero po zakończonej pracy. Wszystkie dozymetry fotochromowe następnie poddane zostały badaniom spektrofotometrycznym w warunkach laboratoryjnych w celu odczytania wartości absorpcji.

8. Wyniki pomiarów i ocena narażenia na promieniowanie nadfioletowe na wybranych stanowiskach pracy

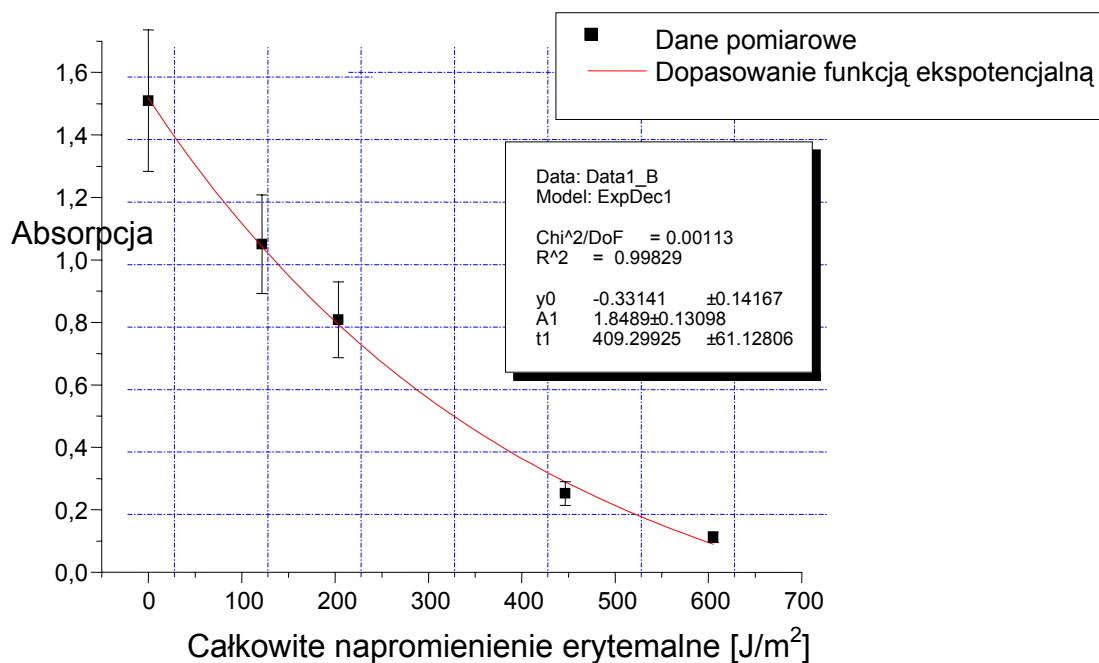
8.1 Wyznaczone krzywe wzorcowe zależności absorpcji dozymetru od napromienienia erytemalnego

Na rysunku 8.1 przedstawiono krzywą wzorcową zależności absorpcji od napromienienia erytemalnego uzyskaną przy naświetlaniu źródłem wzorcowym sztucznego promieniowania UV. Punkty na krzywej wzorcowej odpowiadają czasom ekspozycji odpowiednio 30min., 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min.



Rys. 8.1 Krzywa wzorcowa zależności absorpcji od napromienienia erytemalnego

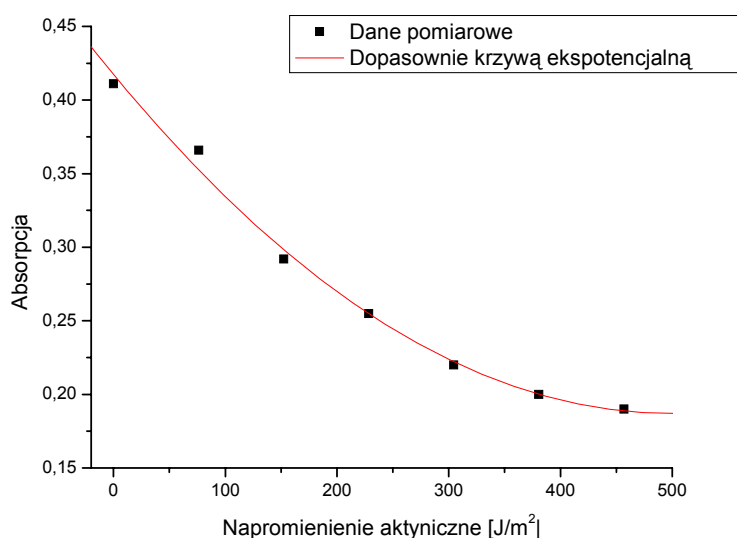
Na rysunku 8.2 przedstawiono krzywą wzorcową zależności absorpcji dozymetrów od naturalnego napromienienia erytemalnego.



Rys. 8.2. Krzywa wzorcowa zależności absorpcji dozymetrów od naturalnego napromienienia erytemalnego

8.2 Wyznaczona krzywa wzorcowa zależności absorpcji dozymetru od napromienienia aktywniczego

Na rysunku 8.3 przedstawiono krzywą wzorcową zależności absorpcji od napromienienia aktywniczego uzyskaną przy naświetlaniu źródłem wzorcowym sztucznego promieniowania UV. Punkty na krzywej wzorcowej odpowiadają czasom ekspozycji odpowiednio 30min., 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min.



Rys. 8.3 Krzywa wzorcowa zależności absorpcji od napromienienia aktywniczego

Podsumowanie

Na podstawie analizy krzywych wzorcowych przedstawionych na rysunkach 8.1 i 8.3 widać, że zakres zmian absorpcji dozymetru fotochromowego wobec napromienienia aktywniczego jest znacznie mniejszy niż w przypadku erytemalnego. Zakres mierzonych wartości napromienienia aktywniczego jest około 3,5 razy mniejszy dla tych samych wartości absorpcji dozymetru fotochromowego. Biorąc pod uwagę fakt, że NDN – dla napromienienia skutecznego (aktywnicznie), w przypadku ekspozycji na sztuczne źródła promieniowania UV wynosi 30 J/m^2 , łatwo zauważyć z krzywej wzorcowej, że opracowany dozymetr fotochromowy nie ulegnie odbarwieniu bezpośrednio po przekroczeniu dawki odpowiadającej wartości NDN. Odbarwienie dozymetru (na skutek degradacji barwnika fotochromowego) następuje dopiero przy napromienieniu ponad 500 J/m^2 . W związku z tym dozymetry fotochromowe jako indykatory przekroczenia dawki mogą być stosowane w przypadku

ekspozycji na sztuczne źródła emitujące promieniowanie nadfioletowe o dużym natężeniu np. spawanie łukowe, lampy bakteriobójcze.

W pozostałych przypadkach dozymetry fotochromowe mogą być stosowane do ilościowej oceny narażenia na sztuczne promieniowanie nadfioletowe na stanowiskach pracy, w przypadku zastosowania instrumentalnej metody pomiaru zmian absorpcji barwnika fotochromowego, za pomocą spektrometru, spektrofotometru lub reflektometru.

8.3 Badania porównawcze dozymetrów fotochromowych i elektronicznych

Badania porównawcze obu rodzajów dozymetrów przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem wzorcowej lampy sztucznego promieniowania UV.

Badania przeprowadzono dla 4 dozymetrów fotochromowych oraz 4 elektronicznych.

Wszystkie dozymetry poddano naświetlaniu promieniowaniem lampy wzorcowej przez okres 60 minut. Następnie odczytano wartości napromienienia erytemalnego z dozymetrów elektronicznych typ X-2000-10 oraz zmierzono wartości absorpcji badanych dozymetrów fotochromowych z wykorzystaniem spektrometru Ocean Optics. Z krzywej wzorcowej zależności absorpcji od napromienienia erytemalnego odczytano wartości wskazań napromienienia dozymetrów fotochromowych. W tabeli 8.1 oraz na rysunku 8.4 przedstawiono porównanie wartości napromienienia erytemalnego dla dozymetrów fotochromowych i elektronicznych X-2000-10, w warunkach laboratoryjnych przy pomiarze promieniowania halogenowej lampy wzorcowej i przyjętym czasie ekspozycji 60 minut.

Procentową różnicę wskazań między dozymetrami elektronicznym oraz fotochromowych obliczono ze wzoru:

$$R = (N_{df} - N_{de}) / N_{df} * 100\%$$

gdzie:

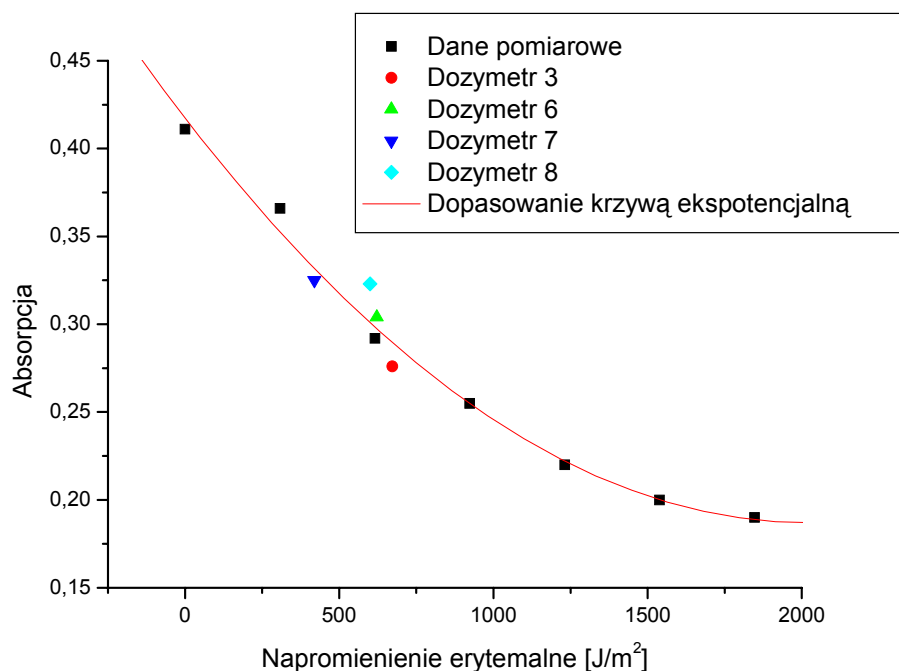
N_{df} – wartość napromienienia zmierzona za pomocą dozymetru fotochromowego;

N_{de} – wartość napromienienia zmierzona za pomocą dozymetru typ X-2000-10.

Tabela 8.1. Porównanie wartości napromienienia erytemalnego dla dozymetrów fotochromowych i elektronicznych X-2000-10

Nr dozymetru	Napromienienie dozymetru elektronicznego erytemalnego [J/m ²]	Absorpcja dozymetru fotochromowego	Napromienienie dozymetru fotochromowego* [J/m ²]	Różnica wskazań dozymetrów [%]
3	672	0,276	753,7	12,2
6	622	0,304	580,2	6,7
7	419	0,325	460,6	9,9
8	600	0,323	466,6	22,2

* Wartość odczytana z krzywej wzorcowej przedstawionej na rysunku 8.2.



Rys 8.4 Porównanie wskazań dozymetrów elektronicznych i fotochromowych (wyznaczonych z krzywej wzorcowej)

Na podstawie danych przedstawionych w tabeli 8.1 oraz na rysunku 8.4 można stwierdzić, że procentowa różnica wskazań między obydwoma rodzajami dozymetrów mieści się w przedziale od 6,7% do 22,2 %. Można zatem przyjąć, że w przypadku pomiarów naturalnego promieniowania UV opracowane dozymetry fotochromowe mierzą napromienienie z akceptowalną niepewnością pomiaru, nie przekraczającą 30% (wartość określona dla pomiaru źródeł sztucznych w normie PN-T-06589 :2002 [1]).

8.4 Wyniki badań narażenia pracowników na naturalne promieniowanie UV z zastosowaniem opracowanych dozymetrów fotochromowych (pomiar napromienienia erytemalnego)

W tabeli 8.2 przedstawiono wyniki badań napromienienia erytemalnego dla pracowników wykonujących prace remontowe dróg (naprawa trakcji tramwajowej). Przedstawione w tabeli 8.2 wartości napromienia stanowią średnią arytmetyczną z trzech dni pomiarowych. Kolorem czerwonym zaznaczono wyniki pomiarów u pracownika, który nosił jednocześnie oba dozymetry: fotochromowy i referencyjny elektroniczny).

Tabela 8.2. Wyniki badań napromienienia erytemalnego dla pracowników wykonujących prace remontowe dróg

Nr pracownika	Absorpcja dozymetrów	Napromienienie erytemalne* [J/m ²]	Wartość napromienienia mierzona dozymetrem elektronicznym [J/m ²]
1	1,19	80,4	—
2	0,92	160,4	—
3	1,1	105,4	—
4	0,35	409,6	—
5	0,47	343,1	—
6	1,11	102,5	115
7	0,72	231,8	—
8	1,15	91,3	—
9	0,96	147,5	—
10	1,09	108,6	—

*Wartość odczytana z krzywej wzorcowej dla dozymetru fotochromowego

Uzyskane wyniki badań wskazują na duże zróżnicowanie ekspozycji badanych pracowników na naturalne promieniowanie nadfioletowe. Napromienienie erytemalne badanych pracowników wynosi od 80 J/m² do 409 J/m². Warto podkreślić, że uzyskana wartość napromienienia erytemalnego mierzonego dozymetrem elektronicznym jest zbliżona do wartości uzyskanej za pomocą dozymetru fotochromowego. Procentową różnicę wskazań między dozymetrami elektronicznym oraz fotochromowych obliczono ze wzoru:

$$R = (N_{df} - N_{de}) / N_{df} * 100\%$$

gdzie:

N_{df} – Wartość napromienienia zmierzona za pomocą dozymetru fotochromowego;

N_{de} – wartość napromienienia zmierzona za pomocą dozymetru typ X-2000-10.

Procentowa różnica wskazań wynosiła 10,9% w przypadku badań pracowników wykonujących prace remontowe dróg.

W tabeli 8.3 przedstawiono wyniki badań napromienienia erytemalnego dla pracowników budowlanych.

- dekarzy,
- cieśli budowlanych,
- murarzy.

Przedstawione w tabeli 8.3 wartości napromienia stanowią średnią arytmetyczną z trzech dni pomiarowych. Kolorem czerwonym zaznaczono wyniki pomiarów u pracownika, który nosił jednocześnie oba dozymetry: fotochromowy i referencyjny elektroniczny).

Tabela 8.3. Wyniki badań napromienienia erytemalnego dla pracowników budowlanych, dekarzy, cieśli budowlanych oraz murarzy

Nr pracownika	Zawód	Absorpcja dozymetrów	Napromienienie erytymalne* [J/m ²]	Wartość napromienienia mierzona dozymetrem elektronicznym referencyjnym [J/m ²]
1	Murarz	0,91	163,7	208
2	Cieśla	0,64	264,2	–
3	Cieśla	0,99	138,1	–
4	Dekarz	0,55	304,1	–
5	Dekarz	0,73	227,9	–
6	Dekarz	0,82	194,6	-
7	Dekarz	0,37	397,7	–
8	Murarz	0,92	160,4	–
9	Dekarz	0,29	447,4	–
10	Cieśla	0,32	428,0	–
11	Dekarz	0,94	153,9	-
12	Dekarz	0,71	200,9	-
13	Cieśla	0,92	215,4	-
14	Murarz	0,57	321,7	-

*Wartość odczytana z krzywej wzorcowej dla dozymetru fotochromowego

Dla badanej grupy pracowników budowlanych procentowa różnica wskazań między dozymetrem elektronicznym oraz fotochromowym wynosiła 21,3%.

Można zatem przyjąć, że w przypadku pomiarów naturalnego promieniowania UV opracowane dozymetry fotochromowe mierzą napromienienie z akceptowalną niepewnością pomiaru, nie przekraczającą 30% (wartość określona dla pomiaru źródeł sztucznych w normie PN-T-06589 :2002 [1]).

8.5 Wyniki badań narażenia pracowników na sztuczne promieniowanie UV z zastosowaniem opracowanych dozymetrów fotochromowych (pomiar napromienienia aktywniczego)

Przeprowadzono również badania narażenia na sztuczne promieniowanie nadfioletowe na grupie pracowników drukarni offsetowej. W tabeli 8.4 przedstawiono wyniki badań napromienienia aktywniczego. Wartości te stanowią średnią arytmetyczną z trzech dni pomiarowych u 6 pracowników.

Tabela. 8.4 Wyniki badań napromienienia aktywniczego dla pracowników drukarni offsetowej

Wyszczególnienie	Absorpcja dozymetrów
Pracownik 1	0,48
Pracownik 2	0,46
Pracownik 3	0,47
Pracownik 4	0,44
Pracownik 5	0,46
Pracownik 6	0,50

Po badaniach ekspozycji pracowników drukarni offsetowej nie zaobserwowano zmiany absorpcji dozymetrów fotochromowych. Uzyskane wyniki pomiarów absorpcji mieszczą się w granicach błędu wyznaczenia absorpcji dozymetrów fotochromowych, wobec czego nie ma możliwości wyznaczenia napromienienia aktywniczego z krzywej wzorcowej. Wynika to z faktu, że na stanowiskach tych występowało bardzo małe natężenie promieniowania nadfioletowego skutecznego aktywnicznie. Jest to spowodowane składem widmowym promieniowania zastosowanego źródła, które emituje w znacznym stopniu w zakresie UVA, a tym samym przy wyznaczaniu wartości skutecznej aktywnicznie dość mocno „wycina” ten zakres. Ponadto zastosowanie nowoczesnych maszyn offsetowych, których źródło promieniowania UV jest tak dobrane, aby zminimalizować dawkę promieniowania do wartości niezbędnej dla procesu technologicznego przyczynia się do mniejszej ekspozycji pracownika. Jest to tzw. ograniczanie emisji u źródła. W tym przypadku możliwość zastosowania dozymetrów fotochromowych jest ograniczona.

8.5 Ocena narażenia pracowników na promieniowanie nadfioletowe na wybranych stanowiskach pracy

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania narażenia 30 pracowników na naturalne i sztuczne promieniowanie nadfioletowe:

- wykonujących prace remontowe dróg (10 osób),
- pracowników budowlanych (w tym 6 dekarzy, 4 murarzy oraz 4 cieśli)
- pracowników drukarni (6 osób).

Do badań napromienienia pracowników wykorzystano opracowane dozymetry fotochromowe. Badania przeprowadzono w okresie jesiennym. Wyniki pomiarów dla poszczególnych grup pracowniczych przedstawiono w tabeli 8.5. Przedstawione w tabeli wartości napromienia stanowią średnią arytmetyczną z trzech dni pomiarowych.

Tabela 8.5 Wyniki pomiarów dla poszczególnych grup pracowniczych narażonych na naturalne promieniowanie nadfioletowe

Zawód	Badana liczba pracowników	Maksymalne napromienienie dzienne UV_{ery} [J/m^2]	Średnie napromienienie dzienne UV_{ery} [J/m^2]	Odchylenie standardowe
Dekarz	6	447	295,4	81,3
Cieśla	4	428	261,4	122,6
Murarz	4	322	200,0	107,4
Pracownicy wykonujących prace remontowe dróg	10	410	178,01	114,4
Razem	24	-	-	-

Na podstawie porównania wskazań elektronicznego dozymetru referencyjnego stwierdzono, że procentowa różnica wskazań między obu dozymetrami nie przekracza wartości 21,3%.

Duże odchylenie standardowe napromienienia erytemalnego dla poszczególnych grup pracowników wykonujących prace na zewnętrznych stanowiskach pracy spowodowane jest zróżnicowanym poziomem ekspozycji na naturalne promieniowanie nadfioletowe. Poziom ekspozycji zależy od wielu czynników, m.in. pory roku, nasłonecznienia, miejsca wykonywania pracy, rodzaju czynności zawodowych. W związku z czym do oceny indywidualnego narażenia tych pracowników na naturalne promieniowanie nadfioletowe niezbędne jest stosowanie indywidualnych dozymetrów.

Przeprowadzono również badania narażenia na sztuczne promieniowanie nadfioletowe na grupie pracowników drukarni offsetowej. Uzyskane wyniki pomiarów mieszczą się w granicach błędu wyznaczenia absorpcji dozymetrów fotochromowych, wobec czego nie ma możliwości wyznaczenia napromienienia aktywniczego dla badanej grupy pracowników. Stwierdzono, że na badanych stanowiskach pracy występowało bardzo małe natężenie promieniowania nadfioletowego skutecznego aktywnicznie, znacznie poniżej wartości NDN.

9. Wnioski

- **Uzyskane wartości napromienienia erytemalnego dla badanej grupy pracowników, pracujących na zewnętrznych stanowiskach pracy przekraczają minimalne dawki rumieniowe (dla skóry bez preadaptacji).**

Przedstawiciele populacji polskiej w większości zaliczają się do I i II fototypu skóry, wobec czego minimalna dawka do wywołania rumienia (MED) skóry bez preadaptacji na promieniowanie słoneczne wynosi 200 J/m^2 oraz 600 J/m^2 dla skóry wcześniej preadaptowanej.

- **Zastosowanie opracowanych dozymetrów fotochromowych umożliwi ocenę narażenia dużej grupy pracowników zatrudnionych na zewnętrznych stanowiskach pracy ekspozowanych na naturalne promieniowanie nadfioletowe.**

Z uwagi na możliwość wizualnej oceny stopnia narażenia dozymetry fotochromowe mogą stanowić użyteczne narzędzie umożliwiające ograniczenie ryzyka zawodowego spowodowanego narażeniem na naturalne promieniowanie nadfioletowe.

W przypadku stwierdzenia przez pracownika odbarwienia dozymetru fotochromowego (co świadczy o przekroczeniu dawki rumieniowej) będzie mógł on podjąć odpowiednie działania ograniczające ekspozycję.

- **W przypadku badania narażenia pracowników na sztuczne promieniowanie UV opracowane dozymetry fotochromowe (jako indykatory przekroczenia dawki) mogą być stosowane w przypadku ekspozycji na sztuczne źródła emitujące promieniowanie nadfioletowe o dużym natężeniu i emitujących głównie w zakresie UVB i UVC jak np. spawanie łukowe, lampy bakteriobójcze.**

W przypadku ekspozycji pracowników na promieniowanie nadfioletowe o małym natężeniu dozymetry fotochromowe mogą być stosowane do ilościowej oceny narażenia na sztuczne promieniowanie nadfioletowe na stanowiskach pracy, w przypadku zastosowania instrumentalnej metody pomiaru zmian absorpcji barwnika fotochromowego, za pomocą spektrometrii, spektrofotometru lub reflektometru.

- **Badania porównawcze dozymetrów elektronicznych oraz fotochromowych przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych, z wykorzystaniem wzorcowej lampy sztucznego promieniowania, wykazały, że dozymetry fotochromowe mierzą napromienienie z akceptowalną niepewnością pomiaru, nie przekraczającą 30% (wartość określona dla pomiaru źródeł sztucznych w normie PN-T-06589 :2002 [1]).**

Procentowa różnica wskazań między dozymetrami elektronicznymi oraz fotochromowymi w przypadku badań laboratoryjnych mieści się w przedziale od 6,7% do 22,2 %. W przypadku badań na stanowiskach pracy stwierdzono, że różnica ta wynosi maksymalnie 21,3%.

10. Podsumowanie

Pracownicy zatrudnieni na zewnętrznych stanowiskach pracy są ekspozowani na naturalne promieniowanie nadfioletowe. Intensywność oraz częstotliwość ekspozycji różni się znacznie dla różnych grup zawodowych.

W ramach niniejszej pracy opracowano fotochromowe dozymetry promieniowania nadfioletowego oraz metodykę badania narażenia pracowników na to promieniowanie.

Opracowane dozymetry fotochromowe promieniowania nadfioletowego składają się z:

- filmu polimerowego zawierającego barwnik fotochromowy;
- podłoża wykonanego z elastycznego tworzywa sztucznego;
- uchwyty do mocowania dozymetru do odzieży pracownika.

Wykonano serię informacyjną 30 sztuk indywidualnych, fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego, zawierających barwniki fotochromowe o strukturze 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolin].

Dozymetry poddane zostały badaniom spektrofotometrycznym, spektrometrycznym oraz reflektometrycznym w celu weryfikacji przyjętych założeń konstrukcyjnych. Przeprowadzone badania odporności na degradację fotochemiczną oraz badania spektrofotometryczne zmian absorpcji barwników w zależności od napromienienia wykazały, że wykonane modele dozymetrów w postaci filmów polimerowych charakteryzują się odpowiednią czułością na naturalne promieniowanie nadfioletowe oraz odpornością na degradację fotochemiczną, zbliżona do dawek rumieniowych dla skóry osób o fototypie I i II. W celu sprawdzenia poprawności działania dozymetrów fotochromowych oraz ustalenia narażenia pracowników na naturalne i sztuczne promieniowanie nadfioletowe przeprowadzono badania na grupie 30 pracowników. Do badań wytypowano pracowników:

- wykonujących prace remontowe dróg (10 osób),
- pracowników budowlanych (w tym 6 dekarzy, 4 murarzy oraz 4 cieśli)
- pracowników drukarni (6 osób).

Stwierdzono, że wartości napromienienia erytemalnego dla badanej grupy pracowników, pracujących na zewnętrznych stanowiskach pracy przekraczają minimalne dawki rumieniowe (dla skóry bez preadaptacji). W przypadku badania narażenia pracowników drukarni offsetowej na sztuczne promieniowanie UV uzyskane wartości napromienienia aktywnego były bardzo niskie i mieściły się w granicach błędu pomiarowego. W związku z tym można sądzić, że opracowane dozymetry fotochromowe (jako indykatory przekroczenia dawki) mogą być stosowane jedynie w przypadku ekspozycji na sztuczne źródła emitujące promieniowanie nadfioletowe o dużym natężeniu np. spawanie łukowe, lampy bakteriobójcze. W pozostałych przypadkach dozymetry fotochromowe mogą być stosowane do ilościowej oceny narażenia na sztuczne promieniowanie nadfioletowe na stanowiskach pracy, w przypadku zastosowania instrumentalnej metody pomiaru zmian absorpcji barwnika fotochromowego, za pomocą spektrometrycznego, spektrofotometrycznego lub reflektometrycznego.

Ponadto wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że wykonane dozymetry fotochromowe charakteryzują się odpowiednią czułością dla oceny narażenia pracowników na naturalne promieniowanie nadfioletowe. Badania porównawcze dozymetrów fotochromowych oraz elektronicznych wykazały, że dozymetry fotochromowe mierzą napromienienie z akceptowalną niepewnością pomiaru, nie przekraczającą 23%.

Niskie koszty wytwarzania dozymetrów, łatwość ich zastosowania, możliwość wizualnej oceny narażenia pracowników na promieniowanie nadfioletowe w czasie rzeczywistym, bezpośrednio na stanowiskach pracy stanowią o użyteczności opracowanego rozwiązania.

Zastosowanie indywidualnych fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego przyczyni się to do prewencji powstawania zmian przednowotworowych i nowotworowych skóry, na skutek ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe dużej grupy pracowników zatrudnionych m.in. w budownictwie, leśnictwie i rolnictwie.

11. Bibliografia

1. PN-T-06589 :2002. Ochrona przed promieniowaniem optycznym. Metody pomiaru promieniowania nadfioletowego na stanowiskach pracy
2. PN-90/E-01005 Technika światła – Terminologia.
3. K. Markowicz „Obserwacje oraz modelowanie natężenia promieniowania słonecznego dochodzącego do powierzchni ziemi”. Instytut Geofizyki, Uniwersytet Warszawski, 2008.
4. R. Kołos „Znikający ozon”, Wiedzy i Życia" nr 4/1996
5. Sprawozdanie etapowe, Projekt 2.R.12 „Opracowanie metody oceny ryzyka zawodowego przy ekspozycji łącznej na naturalne promieniowanie UV i czynniki chemiczne”, program Wieloletni pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” etap I, 2008-2010.
6. Working group report: *Ultraviolet radiation & Health. Current knowledge of exposure and health risks*. Affsse, InVS, Afssaps, May 2005
7. Komputerowy system *STER* wspomagający prowadzenie działań z zakresu bhp (wersja 7.1), CIOP-PIB, Warszawa, 2008.
8. CatRayon Guide d'utilistaion, INRS, Paris, 2000.
9. Katalog źródeł światła Philips.
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Wood%27s_lamp
11. L. Hemka, L. Piotrkowski.: Praktyczne zastosowanie pomiarów UV w oparciu o analizę wybranych parametrów technicznych kabin solaryjnych” Prace Instytutu Elektrotechniki. Zeszyt 228, 2006.
12. DIN 5050-1 Draft Document – Solariums and domestic sun lamps – Part 1:Measuring and marking.
13. International Commission on Illumination (CIE) Standard Erythema Dose, a Review, Technical Report, 125-1997.
14. CIE S013/E:2003 International Standard Global Solar UV Index..
15. Vecchia P., Hietanen M., Stuck BE, van Deventer E, Niu S.: *Protecting workers from ultraviolet radiation*, ICNIRP in collaboration with ILO, WHO, 14/2007.
16. MCKinlay A. F., Diffey B.L.: A reference action spektrum for ultra-violet induced erythema In human skin CIE J, 6 17-22, 1987.

17. Dyrektywa 2006/25/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 kwietnia 2006 r. w sprawie minimalnych wymagań w zakresie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa dotyczących narażenia pracowników na ryzyko spowodowane czynnikami fizycznymi.
18. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz. U. Nr 217, poz. 1833 i z 2005 r. Nr 212, poz. 1769),
19. Sprawozdanie etapowe, Projekt 2.R.12 „Opracowanie metody oceny ryzyka zawodowego przy ekspozycji łącznej na naturalne promieniowanie UV i czynniki chemiczne”, program Wieloletni pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” etap I, 2008-2010.
20. DIN 5050-1: *Draft Document - Solariums and domestic sun lamps - Part 1: Measuring and marking*
21. *Global Solar UV Index – A practical guide*, WHO/SDE/OEH/02.2
<http://www.who.int/uv/publications/en/GlobalUVI.pdf>
22. PN-EN 14255-3:2008: *Pomiar i ocena osobistej ekspozycji na niekoherentne promieniowanie optyczne - Część 3: Promieniowanie słoneczne UV*
23. Biszczuk J., Lityńska Z., Curyło A.: *Wpływ promieniowania UV na zdrowie człowieka – Funkcje czułości spektralnej: erytemalna, prowitamina D₃, SCUP-H*, Prace Instytutu Elektrotechniki, zeszyt 234, 2008
24. Knuschke P., Kurpiers E., Koch R., Kuhlisch W., Witte K.: *Mean individual UV-exposures in the population*, Final Report on BMBF-project 07UVB54C/3, TIB Hannover F05B898, 16-25, 2004.
25. „Wpływ UV na zdrowie” <http://pl.wikipedia.org>
26. „XBO – Xenon short arc lamps”. Materiały informacyjne firmy OSRAM, 2007.

Załącznik nr 1

Wytyczne do konstrukcji fotochromowych dozymetrów
promieniowania nadfioletowego

1. Zasada działania dozymetrów fotochromowych

Opracowana koncepcja wytwarzania dozymetrów promieniowania UV, została oparta na wykorzystaniu barwników fotochromowych. Barwnik fotochromowy ulega reakcji fotochromowej pod wpływem absorpcji promieniowania słonecznego, w wyniku, której następuje wzbudzenie cząsteczki barwnika oraz powstanie nowego pasma absorpcji w obszarze widzialnym (barwy).

Jednocześnie absorpcja promieniowania nadfioletowego, następująca w czasie ekspozycji na UV powinna powodować degradację barwnika fotochromowego – objawiającą się stopniowym zanikiem reakcji barwnej.

Zanik reakcji fotochromowej (zmiana barwy dozymetru z niebieskiej na żółtą) stanowi informację o napromienieniu erytemalnym promieniowaniem nadfioletowym przekraczającym dawkę MED dla skóry poddanej preadaptacji.

2. Sposób wykonania dozymetru fotochromowego

Dozymetr fotochromowy promieniowania nadfioletowego składa się z:

- filmu polimerowego zawierającego barwnik fotochromowy;
- podłoża wykonanego z elastycznego tworzywa sztucznego;
- uchwyty do mocowania dozymetru do odzieży pracownika.

Metoda aplikacji barwnika fotochromowego do polimeru

Barwniki barwnik 1',3',3'-trimetylo-6-nitrospiro[2H-1-benzopyrano-2,2'-indolinu] wprowadzić do filmu polimerowego, zawierającego polistyren jako nośnik polimerowy oraz octan etylu jako rozpuszczalnik, w przedstawiony poniżej sposób:

- 1) wykonać mieszaninę zawierającą 45 g octanu etylu, 50 g polistyrenu oraz 100 mg barwnika, rozpuszczalnik z polimerem oraz barwnikiem mieszano do otrzymania homogenicznej mieszaniny, z zastosowaniem mieszadła ultradźwiękowego,
- 2) mieszaninę o objętości 66,0 ml wylać do szklanych form. Jako formy można wykorzystać szalki Petriego o średnicy wewnętrznej 145 ± 1 mm. Początkowa grubość warstwy mieszaniny powinna wynosić 4 mm,
- 3) formy ustawić na wypoziomowanej płaszczyźnie na okres 48 godzin w temperaturze 22 °C w celu odparowania rozpuszczalnika (aby zapobiec nadmiernej szybkości odparowania rozpuszczalnika formy np. szalki Petriego, przykryć szklanymi szybkami,

- 4) następnie formy zawierające film polimerowy kondycjonować w temperaturze -7°C , w celu odklejenia polimeru od podłoża szklanego. Po odparowaniu rozpuszczalnika grubość uzyskanego filmu polimerowego powinna wynosić $1,0 \pm 0,05 \text{ mm}$.

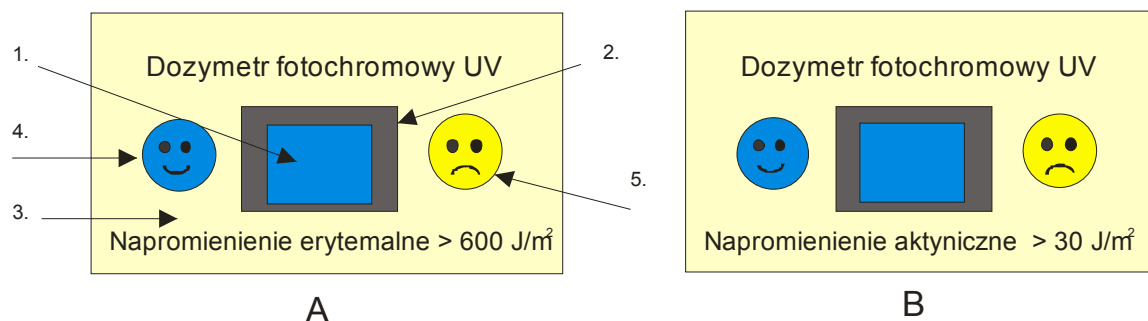
Wykonanie indykatora

- 1) Filmy polimerowe pociąć na elementy o wymiarach 20 mm x 15 mm.
- 2) Fragmenty filmu polimerowego, zawierającego barwnik fotochromowy nakleić na ciemne, matowe podłoże, wykonane z elastycznego tworzywa sztucznego, np. polichlorku winylu.

Zastosowanie ciemnego podłoża pozwala na redukcję odbicia promieniowania nadfioletowego od wewnętrznej powierzchni dozymetru (a tym samym wtórnej ekspozycji na promieniowanie nadfioletowe).

- 3) Do tylnej ściany podłoża dozymetru zamocować uchwyt do mocowania dozymetru do odzieży.

Schemat dozymetrów erytemalnego i aktywniczego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1 Schemat konstrukcji fotochromowego dozymetru promieniowania nadfioletowego

A) Erytemalnego

B) Aktywniczego

Przykład fotochromowych dozymetrów naturalnego oraz sztucznego promieniowania nadfioletowego przedstawiono na rysunku 2.

Na dozymetrze do pomiaru napromienienia erytemalnego naniesiono ikony przedstawiające barwę polimeru, przy której nie ma przekroczenia dawki 600 J/m^2 (barwa niebieska i uśmiechnięta ikonka) i przy której występuje przekroczenie tej dawki (barwa żółta i smutna ikonka). W ten sposób pracownik nie musi pamiętać jaki kolor polimeru na dozymetrze odpowiada przekroczeniu dawki.



A



B

Rys. 2 Widok fotochromowych dozymetrów promieniowania nadfioletowego

A – naturalnego (erytemalny);

B – sztucznego (aktyniczny).

Kalibracja dozymetrów

Przed wykonaniem badań narażenia pracowników na UV, dla każdej partii dozymetrów fotochromowych należy wykonać krzywą wzorcową zależności napromienienia od absorpcji.

Dla wykonanych dozymetrów naturalnego promieniowania nadfioletowego wykonać krzywą kalibracyjną dla napromienienia erytemalnego W przypadku dozymetrów sztucznego promieniowania nadfioletowego wykonać krzywą kalibracyjną dla napromienienia aktynicznego.

W tym celu należy poddać próbkę filmu polimerowego zawierającego barwnik ekspozycji na promieniowanie UV źródła o charakterystyce widmowej zbliżonej do źródła promieniowania występującego na badanych stanowiskach pracy lub naturalnego promieniowania słonecznego.

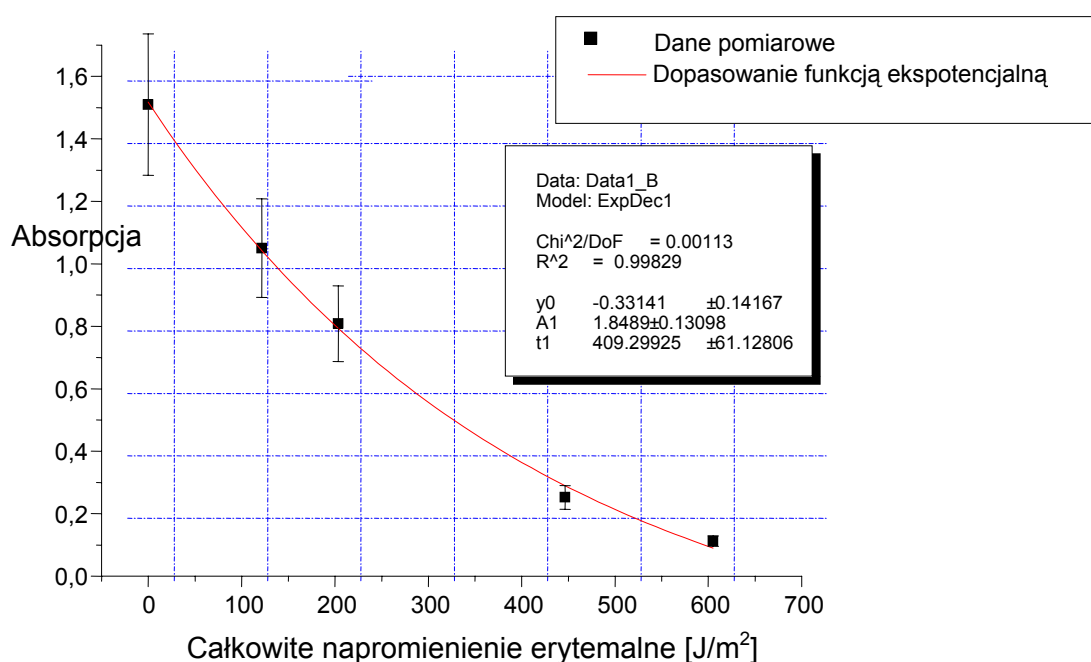
Po każdym cyklu naświetlenia mierzyć całkowite napromienienie za pomocą dozymetru elektronicznego np. typ X 2000-10 skorygowanego do krzywej erytemalnej lub aktynicznej (w zależności od przeznaczenia dozymetru) oraz absorpcję filmu polimerowego zawierającego barwnik dla długość fali 600 nm , z zastosowaniem spektrometru np. spektrometru firmy Ocean Optics. Jako źródło promieniowania stosować lampę o stabilnej charakterystyce i dużym natężeniu napromieniania np. lampę halogenową.

Do pomiaru absorpcji można stosować spektrofotometr (np. spektrofotometr typ CARY 5000). W takim przypadku reakcję fotochromową dozymetru wzbudzać za pomocą lampy błyskowej emitującej promieniowanie nadfioletowe (np. lampa typ ELWA 18LA2).

Absorpcję mierzyć co najmniej po 60 s od wzbudzenia barwnika.

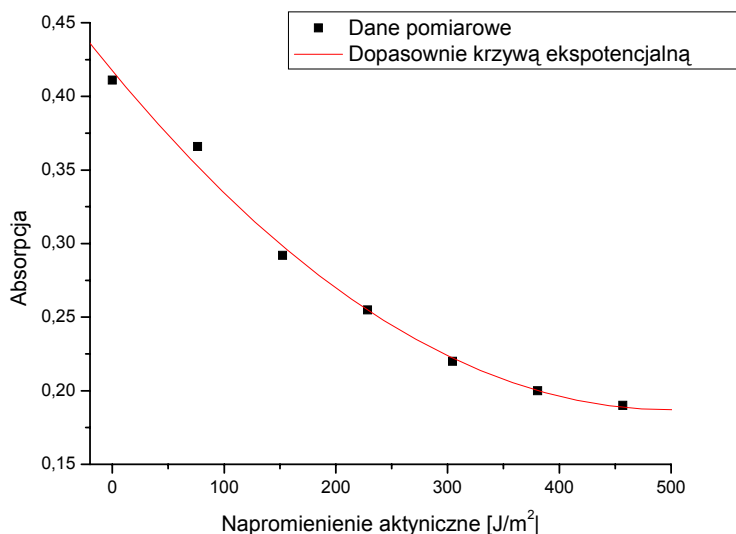
Przykładową krzywą wzorcową zależności absorpcji dozymetrów od naturalnego napromienienia erytemalnego przedstawiono na rysunku 3.

Dopasowanie krzywej wzorcowej przedstawiono za pomocą funkcji eksponentialnej.



Rys. 3. Krzywa wzorcową zależności absorpcji dozymetrów od naturalnego napromienienia erytemalnego

Na rysunku 4 przedstawiono przykładową krzywą wzorcową zależności absorpcji od napromienienia aktywniczego uzyskaną przy naświetlaniu źródłem wzorcowym sztucznego promieniowania UV. Punkty na krzywej wzorcowej odpowiadają czasom ekspozycji odpowiednio 30min., 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min.



Rys. 4 Krzywa wzorcowa zależności absorpcji od napromienienia aktywniczego

Procedura oceny narażenia pracowników na naturalne lub sztuczne promieniowanie nadfioletowe

Skalibrowane dozymetry fotochromowe umieścić na ramieniu lub przedniej części tułowia pracownika przed rozpoczęciem zmiany roboczej.

Dozymetry powinny zostać umieszczone w miejscu najbardziej narażonym na promieniowanie nadfioletowe, nie osłoniętym odzieżą pracownika.

Dozymetr powinien być noszony podczas wykonywania wszystkich czynności w ciągu zmiany roboczej.

Pracownicy powinni zostać byli poinformowani o zasadzie oceny narażenia na promieniowanie UV z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych.

W przypadku, gdyby noszony przez nich dozymetr zmienił barwę na żółtą, pracownik powinien powiadomić swojego przełożonego o przekroczeniu dopuszczalnej dawki.

W przypadku potrzeby ustalenia dziennej wartości napromienienia dozymetry powinny zostać poddane badaniom spektrometrycznym lub spektrofotometrycznym, w celu ustalenia absorpcji, zgodnie z metodą opisaną w p. kalibracja dozymetrów.

Następnie należy odczytać wartość napromienienia z krzywej wzorcowej erytemalnej, w przypadku narażenia pracownika na naturalne promieniowanie nadfioletowe lub krzywej aktywniczego, w przypadku narażenia na promieniowanie nadfioletowe ze źródeł sztucznych.

Kryteria oceny narażenia na promieniowanie nadfioletowe

- **Sztuczne promieniowanie nadfioletowe**

Jako kryterium oceny zagrożenia promieniowaniem nadfioletowym przyjęto niedopuszczenie do powstania rumienia skóry, zapalenia rogówki i spojówki oka, rozwoju zmian nowotworowych skóry i zaćmy soczewki.

Najwyższe dopuszczalne napromienienie skuteczne N_s promieniowaniem nadfioletowym oka i skóry w ciągu dobowego wymiaru czasu pracy bez względu na długość jego trwania wynosi 30 J/m^2 , wyznaczane według krzywej skuteczności S_λ w zakresie $180\div 400 \text{ nm}$.

Uwaga: Do oceny narażenia na promieniowania nadfioletowe ze sztucznych źródeł należy stosować instrumentalne metody pomiaru absorpcji dozymetrów.

- **Naturalne promieniowanie nadfioletowe**

Kryterium skuteczności wywoływania zaczerwienienia skóry przez nadfiolet oraz wartości MED przyjęte odpowiednio dla fototypu skóry można przyjąć jako kryterium oceny narażenia pracowników ekspozowanych na naturalne promieniowanie UV – patrz tabela 1.

Tabela 1. Typ skóry a wartość MED, przed i po jej preadaptacji na naturalny nadfiolet [15]

Typ skóry	MED przed preadaptacją	MED po preadaptacji
I-II	2 SED	6 SED
III-IV	7 SED	10 SED
V	10 SED	60 SED
VI	15 SED	80 SED

Uwzględniając fakt, że populacja polska charakteryzuje się I lub II fototypem skóry, jako wartości graniczne ekspozycji można przyjąć 200 J/m^2 dla skóry nie adaptowanej i 600 J/m^2 dla skóry preadaptowanej. Fotochromowy dozymetr erytemalny skalibrowany jest na dawkę dla skóry preadaptowanej – napromienienie 600 J/m^2 .

Uwaga: Dozymetr wizualnie sygnalizuje przekroczenie napromieniania erytemalnego, zmianą barwy z niebieskiej na żółtą.

Załącznik nr 2

Kwestionariusz ankietowy

Ocena praktycznej przydatności metody narażenia na promieniowanie nadfioletowe z zastosowaniem dozymetrów fotochromowych

Wprowadzenie

W związku z oceną przydatności opracowanych w CIOP-PIB dozymetrów fotochromowych, zwracamy się do Państwa z prośbą o wyrażenie opinii na ich temat.

Celem niniejszej ankiety jest ustalenie zainteresowania Państwa nowym produktem – dozymetrem fotochromowym, sygnalizującym narażenie na intensywne promieniowanie nadfioletowe, wskazującym bezpieczną dawkę tego promieniowania.

Zasada działania dozymetrów fotochromowych dozymetrów promieniowania UV, została oparta na wykorzystaniu barwników fotochromowych. W zastosowanym rozwiązaniu barwnik ulega reakcji fotochromowej pod wpływem absorpcji promieniowania nadfioletowego, w wyniku której następuje wzbudzenie barwnika oraz powstanie nowego pasma absorpcji w obszarze widzialnym (barwy). Jednocześnie absorpcja promieniowania nadfioletowego, następująca w czasie ekspozycji na UV powoduje degradację barwnika objawiającą się stopniowym zanikiem reakcji barwnej. Zanik reakcji fotochromowej (zmiana barwy dozymetru z niebieskiej na żółtą) stanowi informację o przekroczeniu całkowitego napromienienia erytemalnego dla UV.

1. Jak często jest Pan/Pani narażony w czasie pracy na promieniowanie słoneczne ?

- | | |
|-----------------|--------------------------|
| a) Często | ☐ |
| b) Sporadycznie | ☐ |
| c) Rzadko | ☐ |
| d) Nigdy | ☐ |

2. Czy zdarzają się przypadki rumienia, poparzenia słonecznego, zmiany skórne spowodowane ekspozycją na promieniowanie słoneczne?

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| a) Zawsze po pierwszej ekspozycji | ☐ |
| b) Sporadycznie | ☐ |
| c) Rzadko (raz w roku lub rzadziej) | ☐ |
| d) Nigdy | ☐ |

3. Czy były wcześniej prowadzone badania narażenia pracowników na promieniowanie słoneczne ?

- | | |
|--------|--------------------------|
| a) Tak | ☐ |
| b) Nie | ☐ |

4. Czy zasada korzystania z dozymetrów fotochromowych jest dla Pana Pani zrozumiała?

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| a) Tak | ☐ |
| b) Nie | ☐ |
| c) Nie mam zdania | ☐ |

5. Czy zaproponowana Panu/Pani postać użytkowa dozymetru jest praktyczna w zastosowaniu?

a) Tak

†

b) Nie

†

Prosimy o krótka wypowiedź, jaką formę powinien mieć dozymetr

.....

Dziękujemy bardzo za udzielenie informacji