

dr inż. JOLANTA LIWKOWICZ
 dr KRZYSZTOF BENCZEK
 mgr inż. JOANNA KURPIEWSKA
 Centralny Instytut Ochrony Pracy

Wodoodporne kremy ochronne

Przyczyną chorób skóry rąk jest nie tylko działanie szkodliwych związków chemicznych i ich mieszanin, jak: oleje, smary, rozpuszczalniki, kwasy, ługi, ale również działanie wody i roztworów wodnych, pozornie mało szkodliwych substancji, takich jak: chlorek sodu, mydło, detergenty. Nawet rozcieńczone roztwory mydeł i detergentów wskutek częstego lub długotrwałego działania na skórę mogą powodować zmiany na jej powierzchni.

Najprostszym sposobem zabezpieczenia skóry rąk przed szkodliwym działaniem wody i jej roztworów, płynów do mycia naczyń, detergentów stosowanych do prania itp. jest używanie rękawic ochronnych. Rękawice takie wykonywane są zazwyczaj z gumy naturalnej, wytwarzanej na bazie kauczuku naturalnego. Guma naturalna jest znacznie tańsza od kauczuków syntetycznych, a ponadto ma znacznie lepsze właściwości wytrzymałościowe, zwłaszcza odporność na rozdzieranie.

W ostatnich latach pojawił się problem uczuleń na gumę naturalną. W Stanach Zjednoczonych uważa się, że ok. 10% osób narażonych na kontakt z gumą naturalną zapada na alergię, czasem bardzo ciężkie. W Polsce badania alergii wywołanej przez lateks prowadzi Instytut Medycyny Pracy; oszacowano, że blisko 10% pracowników służby zdrowia zapada na choroby wywołane uczuleniem na gumę.

Alergię wywołuje jeden ze składników lateksu. Lateks naturalny jest mieszaniną wielu składników, takich jak: węglowodory (głównie cis-1,4-poliizopren), żywicę, cukry i białka. Wśród tych ostatnich znajduje się proteina złożona z 137 aminokwasów o masie 14,6 kD (Hev b I) zwana Rubber Elongation Factor – REF, niezbędna do prawidłowego działania enzymu wydłużającego łańcuch cząsteczki izoprenu – główny alergen zawar-

ty w lateksie naturalnym, spotykany również w talku czy innych materiałach używanych do pudrowania rękawic i mających dodatkowe działanie drażniące.

Uczulenie na lateks może wystąpić nie tylko w służbie zdrowia, ale wszędzie tam, gdzie używa się rękawic gumowych, tzn. w przemyśle spożywczym, zakładach żywienia zbiorowego, przy wykonywaniu prac porządkowych w zakładzie pracy oraz w domach prywatnych, w rolnictwie itp.

Alternatywą dla rękawic ochronnych wykonanych z gumy naturalnej mogą być kremy ochronne, zwane inaczej kremami barierowymi, rękawicami biologicznymi, niewidzialnymi rękawicami. Nie mogą one w pełni zastąpić rękawic, gdyż nie zabezpieczają przed urazami mechanicznymi, ponadto ulegają miejscowemu ścieraniu. Jednak dla osób uczulonych na gumę naturalną lub dla osób wykonujących prace, przy których używanie rękawic jest uciążliwe lub zabronione (urządzenia wirujące, obrabiarki) kremy barierowe mogą być przydatne, gdyż chronią w pewnym stopniu skórę.

Ścierania kremów ochronnych podczas wykonywania pracy nie można uniknąć, jednak można przyjąć, że najbardziej narażone na tarcie są opuszki palców oraz chwytne strona dłoni. W tych miejscach naskórek jest dość gruby i sam stanowi barierę ochronną, natomiast cienka i wrażliwa skóra między palcami rąk, strona grzbietowa dłoni i nadgarstki nie są narażone na intensywne tarcie. Krem wypełnia linie papilarne skóry, miejsca po mikrourazach, przestrzenie okołopaznokciowe i nawet przy ścieraniu pewna jego ilość pozostaje we wgłębieniach skóry. Zakłada się, że substancje płynne zawarte w kremach ochronnych, spełniające rolę zmiękczaczy – są to zwykle oleje roślinne lub mineralne (w przypadku kremów hydrofobowych). Wnikają one w głąb warstwy

rogowej naskórka, zabezpieczając skórę właściwą przed penetracją wody i jej roztworów.

Jak wiadomo, skóra ludzka składa się z naskórka, skóry właściwej i tkanki podskórnej. Struktura skóry jest różna w zależności od okolicy ciała. Różnice dotyczą grubości skóry właściwej i grubości naskórka. Skórą cienką pokryta jest prawie cała powierzchnia ciała człowieka, natomiast skórą grubą – strona chwytne dłoni i podeszwy stóp. Na powierzchni skóry grubej nie występują włosy, natomiast pokrywają ją rowki zwane liniami papilarnymi.

Z punktu widzenia ochrony skóry przed szkodliwymi czynnikami chemicznymi najważniejszy jest naskórek, a dokładniej jego 2 warstwy: zrogowaciała oraz komórki złuszczone.

Warstwa zrogowaciała zwana *stratum granulosum* (SG) składa się z dużej liczby warstw komórek martwych, całkowicie zrogowaciałych, zmienionych w płaskie łuski; liczba warstw waha się od 2 do 5 w skórze cienkiej i od 100 do 200 w skórze grubej.

Warstwa komórek złuszczonej, zewnętrzna warstwa naskórka zwana *stratum corneum* (SC) składa się z łusek rogowych, które tracą kontakt z komórkami leżącymi pod nimi i oddzielają się. Straty są uzupełniane wskutek stałego mnożenia się komórek i ich wędrowki w kierunku powierzchni skóry.

Cykl mnożenia się komórek naskórka, począwszy od podziału komórki w warstwie podstawnej aż do złuszczenia, trwa około trzech miesięcy. Cykl ten może ulec przyspieszeniu po urazie mechanicznym naskórka lub po chemicznym podrażnieniu skóry. Warstwa komórek złuszczonej stanowi zewnętrzną, ochronną warstwę naskórka. Usunięcie tej ochronnej warstwy skóry znacznie wzmacnia sorpcję substancji chemicznych, np. leków ok. 10 razy, a wody 100 razy.

Dlatego należy koniecznie osłaniać skórę, narażoną na częsty kontakt z wodą czy roztworami wodnymi detergentów, kremami ochronnymi.

Środki ochrony skóry dzielą się na środki chroniące skórę, oczyszczające skórę i regenerujące skórę. Stosowanie wszystkich tych środków tworzy tzw. trójstopniowy program ochrony skóry.

Środki chroniące skórę – kremy, żele, pasty i maści ochronne zabezpieczają skórę przed działaniem czynników szkodliwych. Z uwagi na składniki, z których są wytworzone, dzielą się na:

– hydrofobowe – chroniące przed działaniem wody, roztworów wodnych detergentów, mydeł, soli, kwasów i zasad (do 5% stężenia)

– hydrofilowe – chroniące przed działaniem olejów, smarów, rozpuszczalników organicznych, farb, lakierów itp.

Środki oczyszczające służą do mycia skóry po zakończeniu pracy; niedopuszczalne jest stosowanie do mycia skóry past zawierających twarde cząstki stałe, gdyż przyspieszając usuwanie zabrudzeń mogą one usunąć warstwę komórek zrogowaciałych i pozbawić skórę warstwy ochronnej, otworzyć drogę w głąb organizmu drobnoustrojom i innym czynnikom szkodliwym.

Środki regenerujące skórę stosowane po pracy po dokładnym oczyszczeniu rąk przywracają skórze właściwe nawilżenie, natłuszczenie i odczyn pH. Wspomagają naturalne funkcje skóry; przeznaczone są do jej pielęgnacji, nie do ochrony.

Myli się często funkcje ochronne kremów z ich funkcją pielęgnacyjną. Niektórzy producenci twierdzą, że skóra natłuszczona i nawilżona stanowi wystarczającą barierę ochronną. Jednak stosowana do nawilżania emulsja tłuszczów i wody bardzo łatwo wymywa się z warstwy rogowej naskórka pod wpływem intensywnego

działania wody, zwłaszcza zawierającej detergenty. Poza tym nawilżona, rozpulchniona skóra raczej ułatwia wnikanie w nią różnych substancji. Ponadto należy pamiętać, że natłuszczenie skóry nie chroni w żadnym przypadku przed substancjami organicznymi: smarami, pakami, olejami czy rozpuszczalnikami, które z zasady łatwo rozpuszczają się w tłuszczach i jeszcze szybciej przenikają w głąb skóry.

Należy pamiętać o różnicy między środkami ochrony skóry a kremami pielęgnacyjnymi, gdyż stosując kremy pielęgnacyjne zamiast kremów czy żeli ochronnych można bardzo zaszkodzić użytkownikowi kremów.

Aby zabezpieczyć skórę rąk przed szkodliwym (tzn. długotrwałym lub częstym) działaniem wody, należy pokryć ją kremem wodoodpornym, który nada jej właściwości hydrofobowe. Powierzchnie hydrofobowe są to takie powierzchnie, po których woda nie rozplywa się, ale tworzy krople. Kąt zwilżania – kąt zawarty między powierzchnią a pozostającą na niej kroplą wody jest dość duży i zawiera się między 40° a 110°. Kąt ten zależy od sił napięcia powierzchniowego powierzchni zwilżanej i wody. Powierzchnia zostanie uznana za hydrofobową, jeśli kąt będzie możliwie jak największy.

Sytuację na powierzchni ciała stałego częściowo zwilżanego przez ciecz pokazano na rysunku.

Równowagę sił, działających na linii granicznej między ciałem stałym, cieczą a powietrzem określa równanie Younga [4, 14]:

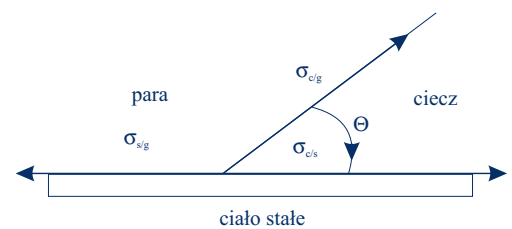
$$\sigma_{s/g} = \sigma_{c/s} + \sigma_{c/g} \cos \Theta$$

gdzie:

$\sigma_{s/g}$ – napięcie powierzchniowe ciała stałego,

$\sigma_{c/s}$ – napięcie międzyfazowe na granicy ciała stałego i cieczy,

$\sigma_{c/g}$ – napięcie powierzchniowe cieczy.



Kąt zwilżania ciała stałego przez ciecz

Jeśli oddziaływanie między cząsteczkami cieczy i ciała stałego jest co najmniej równie silne jak wzajemne oddziaływanie cząsteczek w cieczy, to $\cos \Theta = 1$, a kąt $\Theta = 0^\circ$ i ciecz zwilża doskonale ciało stałe. Gdy jest przeciwnie, wówczas kąt Θ przybierze wartość z przedziału $0-180^\circ$. W przypadku granicznym kąt Θ równa się 180° i ciecz tworzy kulistą kroplę na powierzchni ciała stałego. W rzeczywistości zawsze istnieje, chociażby słabe, oddziaływanie między cieczą a fazą stałą, dlatego kąt Θ jest zawsze mniejszy od 180° .

Kąt zwilżania czystych powierzchni przez wodę i większość cieczy organicznych wynosi zero, lecz obecność na tej powierzchni chociażby monomolekularnych warstw, np. tłuszczu znacznie zwiększa kąt zwilżania. Również impregnacje tkanin nadające im wodoodporność polegają na zwiększaniu kąta zwilżania.

W literaturze fachowej nie ma informacji dotyczących badań kremów ochronnych hydrofobowych. Ponieważ badania takie są niezbędne do oceny poszczególnych wyrobów i porównywania ich właściwości, podjęto próbę opracowania takich metod.

W tym celu dokonano przeglądu metod, stosowanych do badania tkanin impregnowanych wodoodporne, gdyż wyroby poddawane badaniom są bardzo podobne. Są to wyroby płaskie o wodoodpornej powierzchni (założono, że kre-

my będą badane w postaci cienkiej warstwy, naniesionej na podłoże).

Badania wodoodporności można podzielić na testy, które informują o odporności próbki na przenikanie przez nią wody oraz testy, które informują o zwilżaniu powierzchni próbki lub przenikaniu wody w głąb próbki, ale nie informują o przenikaniu przez nią wody.

Do pierwszej grupy zalicza się badanie przesiąkliwości przez stosowanie tzw. sztucznego deszczu lub próby przemakalności przez oznaczanie ciśnienia hydrostatycznego, pod wpływem którego próbka zaczyna przepuszczać wodę. Do drugiej grupy należą badania nasiąkliwości, wodochłonności i włoskowatości.

Wyniki uzyskiwane w próbach laboratoryjnych prowadzonych różnymi metodami nie zawsze są porównywalne. Bardzo duże znaczenie ma standaryzacja warunków prowadzenia badania.

Aby ocenić hydrofobowość dostępnych na rynku oraz opracowanych w CIOP kremów hydrofobowych przeprowadzono liczne badania laboratoryjne.

Materiał doświadczalny stanowiły krajowe i zagraniczne kremy ochronne oraz (dla porównania właściwości) jeden krem pielęgnacyjny, przeznaczony do stosowania po pracy, którego zadaniem z założenia nie jest ochrona skóry, ale jej nawilżanie i natłuszczenie. Dane umieszczone na ich opakowaniu stanowiły charakterystykę kremów. Użyto następujące preparaty:

Agrosan AC^{*)} – krem ochronny do rąk, zalecany przy kontakcie z rozcieńczonymi (do 5% stężenia) roztworami kwasów i zasad,

X-1 – krem ochronny do rąk, zabezpieczający przed roztworami wodnymi kwasów, ługów, soli, środków czyszczących itp. produkcji niemieckiej,

X-2 – wodoodporny krem ochronny do rąk, produkcji duńskiej,

X-3 – chroniący przed wysuszeniem skóry i działaniem kwasów i zasad, krajowy,

Agrosan HC – krem pielęgnacyjny do rąk, zalecany do stosowania po pracy, zapobiegający wysuszeniu i pękaniu skóry, produkcji krajowej (użyty dla porównania).

^{*)} Agrosan AC jest wyprodukowany według receptury opracowanej przez Centralny Instytut Ochrony Pracy w ramach Programu Wieloletniego (b. SPR-1).

Założono, że kremy powinny być badane w postaci cienkiej warstwy takiej, jaka powstaje na skórze rąk, po naniesieniu na nią kremu.

Jako podłoże pod kremy próbowano dobrać materiał, który łatwo nasiąka wodą i który rodzajem powierzchni byłby zbliżony do skóry. Garbowane skóry licowe cielece, świńskie czy bydłce były nieprzydatne do badań, gdyż w procesie garbowania zostały natłuszczone i nawet bez nanoszenia kremu ochronnego bardzo długo nie przepuszczały wody.

Badania prowadzono, stosując jako podłoże irchę cielecą oraz bibułę filtracyjną.

Irchę przed użyciem wypłukano w ciepłej wodzie i wysuszono, aby zwiększyć jej nasiąkliwość. Średnia grubość irchy wynosiła ok. 0,7 mm.

Kremy nanoszono na próbki tak, jak nanosi się je na skórę rąk. Warstwa kremu na próbce nie powinna być widoczna. W przypadku irchy próbki nanoszono na bardziej gładką stronę.

Do opracowania metod badania właściwości hydrofobowych kremów ochronnych wykorzystano podstawowe zasady badania tkanin wodoodpornych – oznaczenie przesiąkliwości wody przez próbkę oraz nasiąkliwości próbki.

Badano również czas przenikania kropli wody przez warstwę kremu naniesionego na bibułę filtracyjną.

* *

Czas przenikania wody przez warstwę kremu naniesionego na irchę zależy od rodzaju kremu; przez irchę nie pokrytą kremem woda przesiąka po 2 minutach (w ilości 1,8 ml), przez próbkę pokrytą kremem pielęgnacyjnym Agrosan HC przesiąka po 6 minutach, przez próbkę pokrytą kremem kwasoochronnym Agrosan AC nie przesiąka – pozostaje na niej aż do wyparowania. Przez pozostałe próbki woda nie przenikała, ale całkowicie wsiąkała w nie.

Czas wsiąkania wody w bibułę filtracyjną pokrytą badanymi kremami wynosi od 15 s dla kremu pielęgnacyjnego Agrosan HC do powyżej 120 minut dla Agrosanu AC; w tym przypadku występuje efekt odperłający, świadczący o silnej hydrofobowości powierzchni.

Nasiąkliwość próbek irchy pokrytej badanymi kremami badana po 10 minu-

tach działania wody dla Agrosanu AC jest bliska 0. Nasiąkliwość irchy nie pokrytej kremem wynosi 131%, pokrytej pielęgnacyjnym Agrosanem HC – 108%.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że

– do oceny hydrofobowości kremów ochronnych najbardziej przydatne jest badanie nasiąkliwości (%) irchy pokrytej badanym kremem,

– najprostszym sposobem oceny hydrofobowości kremu ochronnego jest badanie czasu wsiąkania kropli wody w bibułę filtracyjną pokrytą badanym kremem.

– znajdujące się na rynku kremy zalecane jako ochronne w niektórych przypadkach nie mają żadnych właściwości ochronnych; w danym przypadku dwa kremy zalecane jako ochronne w stosunku do roztworów wodnych nie wykazywały wodoodporności.

PIŚMIENNICTWO

- [1] De Fine Olivarius Frederik, Hansen Brinch Alice, Karlsmark Tony and Wulf Hans Christian. *Water protective effect of barrier creams and moisturizing creams; a new in vivo test method*. Contact Dermatitis 35, 219-225, 1996
- [2] Fowkes F. M.: *Hydrophobic Surfaces*. Academic Press. New York – London 1969
- [3] Jaśkiewicz H.: *Zabójczy lateks*. Attest – Ochrona Pracy nr 4/1998
- [4] Ken Landow: *Zapalenie skóry rąk – odwieczna plaga*. Medycyna po Dyplomie, vol. 7, nr 7/1998
- [5] Liwkowicz J., Kowalska J.: *Jak chronić skórę przed substancjami szkodliwymi*. CIOP, Warszawa 1998
- [6] Malinka W.: *Zarys chemii kosmetycznej*. VOLUMED. Wrocław 1999
- [7] Moilliet J.L.: *Water-proofing and water-repellency*. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1963
- [8] Pigoń K., Ruziewicz Z.: *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa 1986
- [9] PN-88/Z-08054 *Dermatologiczne środki ochrony osobistej. Klasyfikacja i wymagania*
- [10] PN-EN 369 *Odporność materiałów na przenikanie cieczy*
- [11] Tamburic S.: *Changing the skin surface; development of skin surface pH after washing with soaps and handwash liquids*. Parfümerieund Kosmetik 80. Jahrgang 1112/99
- [12] Tsen-Fang Tsai, Water: *A Possible Skin Irritant*, *Allured's Cosmetics & Toiletries magazine*. Vol. 115, No. 2/February 2000