

FARLIG LEVERANCE AF TRIFLUOREDDIKESYRE

TEKST JØRGEN STAGE JOHANSEN

KNUST FLASKE TESTEDE BEREDSKABET

Når laboratorier bestiller kemikalier fra danske og udenlandske firmaer, gælder en række krav til emballering og transport. De krav var slet ikke opfyldt i det tilfælde, som beskrives her.

I juni måned 2018 blev en pakke leveret af et transportfirma i varemodtagelsen ved det nye Mærsk Tårn på Københavns Universitet. Pakken



Rullebordet med knust emballage kørt ud i det fri. Affaldstønde og pose med sugemateriale klargjort til håndtering af spild og kemikalieforurenet.

blev placeret på et rullebord og kort tid efter konstaterede personalet en lugt af "eddikesyre", som bredte sig i omgivelserne.

Kilden til lugten blev identificeret, og en laboratorieansat med arbejdsplads tæt på varemodtagelsen handlede resolut, tog en dyb indånding og kørte rullebordet ud i det fri. Her kunne pakken kort efter håndteres af undertegnede, som var tilkaldt og rådede over passende værnemidler – helmaske med kombinationsfilter (ABEK) og handsker med bredspektret bestandighed overfor kemikalier (Barrier).

Følgepapirene oplyste, at pakken indeholdt trifluoreddikesyre (TFA). Papkassen, som var gennemvædet af TFA blev forsigtigt åbnet og hurtigt konstateredes, at emballeringen var aldeles uforsvarlig. I alt 15 stk. 500 ml glasflasker med TFA var sat i papkassen uden anden beskyttelse end nogle skumchips.

Hændelsen har efterfølgende været forelagt Beredskabsstyrelsen og universitets sikkerhedsrådgiver. Via brugerne har der været klaget til leverandøren.

ARBEJDSMILJØBREVKASSEN

Redaktionen består af brevkasseredaktørerne Jørgen Stage Johansen og Vivian Plesner samt faglig sekretær Helle Vendelbo Jensen.

Alle medlemmer er velkomne til at indsende spørgsmål eller foreslå emner til uddybelse i LABORANTEN. Skriv til miljoebrevkassen@dl-f.dk. Arbejds miljøbrevkassen svarer altid direkte tilbage til medlemmet, og efter aftale med medlemmet bruges emnet muligvis til artikler i LABORANTEN. Spørgeren vil være anonym i LABORANTEN.





Spild af farlige kemikalier skal kunne fjernes forsvarligt, og åndedrætsværn kan være nødvendigt. Forurenede spildopsamlingsprodukter skal behandles som kemikalieaffald.

AFFALDSHÅNDTERING OG SPILDBEREDSKAB

Den forurenede papkasse og knust glas blev pakket i affaldstønde med rigelige mængder af sugemateriale, og der blev hældt 10 liter vand i tønden for at absorbere og fortynde den flygtige og stærke syre. Affaldet blev samme dag hentet af Storkøbenhavns Modtagestation for farligt affald (SMOKA).

På de fleste laboratorier vil åndedrætsværn være relevant i uheldssituationer, hvor der spildes kemikalier. Den enkelte arbejdsplads må ud fra en risikovurdering sammensætte et passende spildberedskab i form af absorberingsmidler, kemikalieresistente handsker – og et åndedrætsværn, som kan være en helmaske med kombinationsfilter (ABEK). Spildberedskab har tidligere været et brevkasseemne (1).

UDTALELSE FRA BEREDSKABSSTYRELSEN

ADR-konventionen (2) er det primære internationale regelsæt for vejtransport af farligt gods. Hvis der skal transporteres farligt gods på et



Udpakning af papkassen, som var gennemvædet med trifluoreddikesyre. Øverst et fint analysecertifikat fra den tyske leverandør Iris Biotech.

Glasflaskerne var kun beskyttet af skumchips. 14 hele flasker og én knust.

fly, så er det IATA-reglerne, der skal efterleves. Beredskabsstyrelsen blev forespurgt om de generelle ADR-regler for transporten af den beskrevne forsendelse.

Indledningsvis oplyser Beredskabsstyrelsen i en mail, at trifluoreddikesyre (UN 2699) er et stærkt ætsende stof, som er tildelt emballagegruppe I og derfor skal pakkes i X-godkendte emballager (bedste kvalitet). Det er bl.a. tilladt

at anvende UN-godkendte kombinationsemballager bestående af indvendige emballager af glas (højest 10 liter) fast nedpakket i en ydre emballage af pap, og med den maksimalt tilladte nettovægt 75 kg.

Beredskabsstyrelsen fremhæver også nogle andre generelle krav af relevans for den aktuelle sag (ADR 4.1.1.5): De indvendige emballager skal anbringes i en ydre emballage på en sådan måde, at de ikke kan gå i stykker, punktere eller lade indholdet slippe ud i den ydre emballage. Den ydre emballage skal være forsynet med retningspile og de indvendige emballager skal anbringes med lukningen opad. Glasemballager skal være fast nedpakket med egnet stødabsorberende materiale.

HÆNDELSESRAPPORT FRA SIKKERHEDSRÅDGIVER

Virksomheder, der transporterer eller afsender farligt gods, skal have tilknyttet en sikkerhedsrådgiver for transport af farligt gods, jf. sikkerhedsrådgiverbekendtgørelsen. For universitetet er sikkerhedsrådgiverens opgaver primært knyttet til håndtering og forsendelse af farligt affald, men sikkerhedsrådgiveren blev også inddraget i den aktuelle sag.

I en hændelsesrapport oplister sikkerhedsrådgiveren følgende overtrædelser af emballagereglerne: Forkert valg af emballagekvalitet (Y-kvalitet i stedet for X), utilstrækkelig brug af pakke materiale samt manglende faresedler og UN-nummer for indholdsstoffet trifluoreddikesyre.





Efter hændelsen og den indledende udredning af hændelsesforløbet kunne brugerne oplyse, at pakken udover transport på landevej også havde været transporteret med fly! Den uforsvarlige pakning og mærkning har således også udgjort en risiko under flytransport.

BEKLAGELSE FRA LEVERANDØREN IRIS BIOTECH

Den tyske leverandør, som blev orienteret om hændelsen, beklagede og nævnte i den forbindelse at forsendelse, emballering og mærkning var udført af en underleverandør: *“First we would like to express our sincere apologies for the indeed inadequate packaging of the bottles. Our TFA is stored and shipped by a third party in Germany that specializes in the handling of solvents and dangerous goods. In the meantime, we would like to offer you a replacement of the whole shipment, which would of course be adequately packaged”.*



En ny forsendelse af TFA var forsvarlig emballeret. Den ydre emballage var en papkasse af egnet kvalitet (X-mærket). Glasflaskerne var beskyttet enkeltvis med flamingo. På billedet til højre er den øverste del af emballagen fjernet ifm. udpakning. Ved pakningen var papkassen også efterfyldt med skumchips.

Forbindelse og CAS-nr.	Kogepunkt (5)	pKa-værdi (5)	Piktogram (6)	Klassificering (6)
Eddikesyre 64-19-7	118 °C	4,8		Flam. Liq. 3, H226 Skin Corr. 1A, H314
Monofluoreddikesyre 144-49-0	165 °C	2,5		Acute Tox. 2, H300 Aquatic Acute 1, H400
Difluoreddikesyre 381-73-7	133 °C	1,3		Skin Corr. 1B, H314 Eye Dam. 1 H318
Trifluoreddikesyre 76-05-1	72 °C	0,2		Skin Corr. 1A, H314 Acute Tox. 4, H332 Aquatic Chronic 3, H412

Brugerne modtog efterfølgende en ny leverance, som overholdt forskrifterne i ADR: Korrekt valg af UN-godkendt emballage og pakkemateriale, mærkning med UN 2699 og fareseddel 8 (ætsende). Som det mest forebyggende var flaskerne med TFA enkeltvis beskyttet at stødabsorbere flamingo.

Forhåbentlig er leverandørens overtrædelse af transportreglerne et enkeltstående tilfælde, men den slags sager illustrerer vigtigheden af, at arbejdspladsen selv vurderer, om leverancer synes at leve op til regler og almindelig sund fornuft.

SAMMENLIGNING AF EDDIKESYRE MED DE TRE FLUORSUBSTITUERED E FORBINDELSER AF EDDIKESYRE

I tabellen er sammenfattet udvalgte parametre for eddikesyre og dets 3 fluorsubstituerede forbindelser. Der er markante forskelle både fysisk-kemisk og mht. sundhedsfare. Sådanne egenskaber må indgå i vurdering af om spild kan håndteres sikkert.

For de fire forbindelser har Arbejdstilsynet kun fastsat grænseværdi for eddikesyre (10 ppm,

3), og Beredskabsstyrelsen har kun anført lugtgrænse for eddikesyre (0,04-0,2 ppm, 4).

Trifluoreddikesyre er væsentlig mere flygtig end eddikesyre, selv om molekylvægten er næsten dobbelt så stor.

Trifluoreddikesyre er endvidere en betydelig stærkere syre end de øvrige oplyste forbindelser, og den giver nogle hurtige og meget ubehagelige ætsninger.

Monofluoreddikesyre er suverænt den mest farlige forbindelse. Den er klassificeret som giftig, idet den griber ind kroppens biokemiske energiomsætning (citronsyrecyklus).

Den angivne fareklassificering for difluoreddikesyre er ikke-harmoniseret.

REFERENCER

1. Spilberedskab og åndedrætsværn, Laboranten 4-2009
2. International transport – ADR 2017, Politiets hjemmeside
3. Bekendtgørelse nr. 655 af 31. maj 2018 om grænseværdier for stoffer og materialer
4. <http://kemikalieberedskab.brs.dk/farligestoffer>
5. <https://www.reaxys.com>
6. Det Europæiske Kemikalieagentur (ECHA), CL Inventory