

Krystyna Pomorska¹⁾

PROBLEMATYKA OPRACOWYWANIA NORM NA OZNACZANIE PESTYCYDÓW W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY

Streszczenie. W opracowaniu przedstawiono zasady opracowywania metod analitycznych oznaczania pestycydów w środowisku pracy oraz wytyczne dla opracowywania norm dotyczących oznaczania tych substancji. Zarówno zasady dotyczące metody analitycznej jak i wytyczne do opracowywania projektu Polskiej Normy, oparte są na badaniach autorki, która opracowała 10 Polskich Norm na oznaczanie tych substancji w powietrzu środowiska pracy podczas wykonywania czynności zawodowych przez pracowników. Zawarte w opracowaniu zasady dotyczące przygotowania metody analitycznej na oznaczanie tych substancji w powietrzu dotyczą metody chromatografii gazowej.

Słowa kluczowe: normy, pestycydy, powietrze środowiska pracy.

WPROWADZENIE

W ocenie narażenia zawodowego pracowników wykonujących prace związane z chemiczną ochroną roślin, związanego z obecnością substancji chemicznych w powietrzu środowiska pracy są wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS).

W Polsce istnieje i działa system ustanawiania normatywów higienicznych w tym NDS, zgodnie z postanowieniami dyrektywy UE. Głównym ogniwem tego systemu jest powołana przez prezesa Rady Ministrów Międzyresortowa Komisja do Spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy. Skład Komisji reprezentowany jest przez przedstawicieli wielu resortów związanych z problematyką ochrony człowieka w środowisku pracy. Należą do nich resorty: zdrowia, pracy, przemysłu, ochrony środowiska, ale także instytucje naukowe, pracodawcy i przedstawiciele związków zawodowych [1].

Rolą tej Komisji jest przedstawianie propozycji wartości NDS ministrowi gospodarki i pracy, które po zatwierdzeniu publikowane są w Dzienniku Ustaw w formie rozporządzenia i stają się normatywami higienicznymi obowiązującymi prawnie na terenie Polski [2, 3].

Wartości Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń (NDS) w Środowisku Pracy służą ocenie warunków pracy a tym samym profilaktyce ochrony pracy. Podstawowym warunkiem przestrzegania obowiązujących NDS jest kontrola powietrza środowiska

¹⁾ Wydział Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska.

pracy w zakresie pomiarów stężeń substancji szkodliwych. Do tego celu niezbędne są metody analityczne pozwalające na oznaczanie tych substancji w powietrzu środowiska pracy na poziomie stężeń niskich rzędu $0,1 \text{ mg/m}^3$ a nawet $0,001 \text{ mg/m}^3$.

Badania i pomiary czynników szkodliwych dla zdrowia wykonuje się metodami określonymi w Polskich Normach, które oparte są na opracowaniu opracowania metody analitycznej oznaczania substancji szkodliwych w powietrzu środowiska pracy.

Podstawą do opracowania Polskiej Normy na oznaczanie substancji szkodliwych jest opracowana w oparciu o badania doświadczalne analityczna metoda oznaczania. W oparciu o przedstawioną metodę analityczną powstaje projekt, a następnie Polska Norma przygotowana i zatwierdzona przez odpowiednie Komisje i Polski Komitet Normalizacyjny.

PROGRAM BADAŃ OPRACOWANIA METODY ANALITYCZNEJ OZNACZANIA SUBSTANCJI CHEMICZNEJ W POWIETRZU

Opracowanie takich badań jest zlecane jednostkom naukowo-badawczym. Autorka na podstawie doświadczeń w realizacji badań tego typu, opracowała poniższe zasady, które mają ułatwić prace w przygotowywaniu metody analitycznej odpowiadającej wymogom Polskich Norm.

1. Zebranie ogólnych danych na temat oznaczanej substancji:
 - nazwa chemiczna badanego związku (nr. CAS), nazwa zwyczajowa,
 - nazwy preparatów w skład których wchodzi badany związek,
 - klasa toksyczności, działanie toksykologiczne,
 - wartości NDS i NDSch (Najwyższe Dopuszczalne Stężenie Chwilowe).
2. Właściwości fizykochemiczne związku:
 - wzór sumaryczny,
 - ciężar cząsteczkowy,
 - postać występowania,
 - temperatura topnienia, wrzenia,
 - prężność par,
 - rozpuszczalność,
 - trwałość.

W oparciu o zebrane właściwości badanej substancji można wybrać metodę analitycznego oznaczania. Najczęściej stosowaną i efektywną metodą do tego typu oznaczeń jest metoda chromatografii gazowej.

Opracowanie metody oznaczania substancji chemicznej w powietrzu składa się z dwóch zasadniczych etapów:

- a) pobierania próbek powietrza,
- b) analitycznego oznaczania substancji w pobranych próbkach.

Zasada pobierania próbek substancji toksycznych z powietrza polega na sorpcji substancji toksycznych z powietrza w odpowiednim medium pochłaniającym. Do tego celu służą aspiratory umożliwiające zasysanie próbek powietrza z określonym żądanym przepływem objętości oraz płuczki, (samplery) wypełnione sorbentem. W przypadku pobierania pestycydów z powietrza stosuje się próbniki wypełnione żelazem krzemionkowym z chemicznie związaną fazą oktadecylową (ODS-C18) [4].

Tabela 1. Charakterystyka sorbentu stosowanego do pobierania próbek pestycydów z powietrza

d_p mm	S_{BET} m^2/g	$-\Delta S_{BET}$ %	D nm	V_p cm^3/g	Pokrycie %
1	252,7	14,5	11,97	0,8107	5,9

Metoda analitycznego oznaczania substancji występujących w powietrzu musi umożliwiać oznaczanie na poziomie 1/3 wartości NDS, co sprowadza się do wartości 0,1 mg – 0,001 mg/m³. Wymaga to odpowiednio czułych metod oznaczania. Metodą stosowaną w oznaczaniu pestycydów w powietrzu jest metoda chromatografii gazowej.

Uwzględniając właściwości fizykochemiczne oznaczanej substancji dobiera się:

- rodzaj i typ kolumny chromatograficznej,
- rodzaj detektora,
- warunki pracy chromatografu gazowego.

Tabela 2. Rodzaje kolumn chromatograficznych stosowanych w oznaczaniu pestycydów

Lp.	Symbol Helwett Packard	Skład fazy stacjonarnej	Fazy o podobnej polarności *
1.	Hp-1 Hp-101	Polisilikon dimetylowy	DB-1, BP-1, SPB-1, GB-1, CP-sil 5, 0071, RSL-150, Rtx-1, OV-1, SE-30, PE-1
2.	HP-50	(50%)-difenilo – (50%)-dimetylosilikonu	DB-17, Rtx-50, SP-2250, DB-17 ht, SPB-50, 007-17, CP sil 19, RSL-300, AT-50, OV-17
	HP-17	(50%)-fenylo – (50%)-metylosilikonu	OV-17, DB-17, SP-2250, 007-17, CP-sil 19, RSL-300, Rtx-50
3.	HP-35	(35%)-difenilo – (65%)-dimetylosilikonu (copolymer)	DB-35, Rtx-35, SPB-35, AT-35
4.	HP-5 HP-5MS HP-PAS-5 Ultra 2	(5%)-difenilo – (95%)-dimetylosilikonu (copolymer)	DB-5, DB-5 MS, DB-5 ht, DB-5,625, SPB-5, XTI-5, MXT-5, GC-5, CP-sil 8, RSL-200, OV-5, SE-54, 007-2, SE-52, Rtx-5
5.	HP-1701 HP-PAS 1701	(14%)-cyjanopropofenulo – (85%)-dimetylosilikonu (copolymer)	DB-1701, Rtx-1701, SPB-7, SPB-1701, BP-10, OV-1701, 007-1701, CP-sil 19CB, MXT-1701

* HP – Hewlett Packard, DB – J & W, Rtx (MXT) – Restek, PE – Perkin Elmer, SPB – Supelco, CP – Chrompack.

Tabela 3. Rodzaje detektorów stosowanych w analityce pestycydów metodą chromatografii gazowej [5]

Grupa chemiczna	Detektor najczęściej stosowany	Detektor stosowany zamiennie
Chloroorganiczne	wychwył elektronów (ECD)	przewodnictwa elektrolitycznego (ELCD)
Fosforoorganiczne	azotowo-fosforowy (NPD)	plamieniowo fotometryczny (FPD) ^p i ECD
Karbaminiany	spektrometrii mas (MSD)	
Ditiokarbaminiany	plamieniowo-fotometryczny (FPD) ^s	
Pochodne kwasu fenoksyoctowego	wychwył elektronów (ECD), przewodnictwa elektrolitycznego (ELCD)	
Triazyny	wychwył elektronów (ECD), azotowo-fosforowy (NPD)	
Pyretroidy	wychwył elektronów (ECD), azotowo-fosforowy (NPD)	przewodnictwa elektrolitycznego (ELCD)

(FPD)^s – detektor selektywny na siarkę.

(FPD)^p – detektor selektywny na fosfor.

Warunki pracy chromatografu gazowego polegają na zoptymalizowaniu dla oznaczanej substancji na poziomie wykrywalności 1/3 NDS: temperatury kolumny, temperatury dozownika, temperatury detektora, przepływu gazu nośnego.

Opracowana metoda analityczna oznaczania badanej substancji powinna zawierać następujące dane dowiadczalne:

- oznaczalność metody na poziomie 1/3 NDS,
- współczynnik korelacji charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej,
- współczynnik zmienności dla roztworów wzorcowych,
- współczynnik desorpcji dla roztworów ze średnich wartości na krzywej wzorcowej,
- precyzję metody,
- dane dotyczące przechowywania pobranych próbek (trwałość).

Na podstawie tak przeprowadzonych badań doświadczalnych opracowuje się projekt normy, który następnie przesyłany jest do opublikowania w czasopiśmie Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy i do Komitetu Normalizacyjnego.

PROGRAM OPRACOWANIA PROJEKTU POLSKIEJ NORMY NA OZNACZANIE SUBSTANCJI TOKSYCZNYCH W POWIETRZU ŚRODOWISKA PRACY

Projekt Normy zgodnie z wytycznymi Polskiego Komitetu Normalizacyjnego zawierać powinien:

- zakres stosowania metody (gdzie stosowana oraz najmniejsza możliwa wartość oznaczenia proponowaną metodą,

- normy powołane,
- zasadę metody,
- wytyczne ogólne,
 - czystość odczynników,
 - dokładność ważenia,
 - postępowanie z odczynnikami i substancjami toksycznymi,
- odczynniki i roztwory konieczne do wykonania oznaczania analitycznego,
- roztwory wzorcowe badanej substancji,
- aparaturę, przyrządy i sprzęt pomocniczy,
- metodę pobierania próbek powietrza,
- warunki pracy aparatury pomiarowej,
- opis wykonania krzywej wzorcowej,
- opis wykonania oznaczania,
- opis wykonania współczynnika odzysku,
- obliczanie wyników oznaczania,
- inne informacje.

Przygotowany projekt zgodnie z wypełnionymi powyższymi punktami przedstawiany jest na posiedzeniu Komitetu d.s. Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych w Środowisku Pracy. Po dyskusji nad projektem oraz ewentualnych poprawkach projekt może zostać przyjęty i opublikowany jako Polska Norma.

Autorka opracowała i opublikowała 10 Polskich Norm na oznaczanie pestycydów w powietrzu środowiska pracy [6–15].

PIŚMIENNICTWO

1. Rozporządzenie Prezesa rady Ministrów z dnia 13 października 2003 r. w sprawie powołania Międzyresortowej Komisji do Spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy (Dz.U. Nr 178, poz. 1740).
2. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 29. 11. 2002r. w sprawie Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy (Dz.U. N. 217, poz. 1833).
3. Rozporządzenie ministra Zdrowia z dnia 20 grudnia 2002 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. z 2003 r. Nr. 21, poz. 180).
4. Pomorska K. 1993. A Device to Test Pesticides Sorption from Gas Phase. Chem. Anal., 38: 433–435.
5. Lasa J. 1997. Detektory stosowane w chromatografii gazowej. Monografia. Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, Kraków.
6. Pomorska K. 1986. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości 2,4-D. Oznaczenie 2,4-D na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN-86/Z-04175/02.
7. Pomorska K. 1987. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczenie zinebu na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną. PN-87/Z-04182/05.

8. Pomorska K. 1986. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości propoksuru. Oznaczanie propoksuru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną. PN-86/Z-04154/01,02.
9. Pomorska K. 1987. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie bromfenwinfosu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN-87/Z-04182/07.
10. Pomorska K. 1987. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie malationu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN- 87/Z-04182/10,
11. Pomorska K. 1988. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie diazynonu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN-88/Z-04182/12,
12. Pomorska K. 1989. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie kwasu trójchlorooctowego na stanowiskach pracy metodą spektrofotometryczną w świetle widzialnym. PN-89/Z-04182/14.
13. Pomorska K. 1990. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie metydatjonu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN-90/Z-04182/16.
14. Pomorska K. 1992. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie deltametryny w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN-92/Z-04182/19.
15. Pomorska K. 1994. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pestycydów. Oznaczanie pirymikarbu w powietrzu na stanowiskach pracy metodą chromatografii gazowej. PN- 94/Z-04182/21.

SCOPE OF PROBLEMS CONCERNING THE DEVELOPMENT OF STANDARDS FOR PESTICIDES DETERMINATION IN THE AIR OF THE WORK ENVIRONMENT

Summary

The report presents the principles for the development of an analytical method in determining pesticides in the work environment, and guidelines for standards concerning the determination of these substances. Both the principles concerning the analytical method, and the guidelines for a Polish Standard, are based on own studies by the author who has already developed 10 Polish Standards for the determination of these substances in the air of the work environment while performing occupational activities by the employees. The principles contained in the report pertaining to the preparation of the analytical method for the determination of these substances in the air concern the method of gas chromatography.

Key words: standards, pesticides, air in the work environment.