

Akrylamid

Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Acrylamide

Determination in workplace air

dr inż. ANNA JEŻEWSKA

e-mail: anjez@ciop.pl

Centralny Instytut Ochrony Pracy –

Państwowy Instytut Badawczy

00-701 Warszawa

ul. Czerniakowska 16

Numer CAS 79-06-1

Słowa kluczowe: akrylamid, amid kwasu akrylowego, prop-2-enamid, metoda analityczna, HPLC-DAD, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: acrylamide, acrylic amide, prop-2-enamide, determination method, HPLC-DAD, workplace air.

Streszczenie

Akrylamid jest bezwonny, białym i krystalicznym ciałem stałym, dobrze rozpuszczalnym w rozpuszczalnikach polarnych (woda, etanol). Jest to substancja syntetyczna stosowana w wielu dziedzinach przemysłu, głównie do produkcji poliakrylamidu. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowała akrylamid do grupy związków prawdopodobnie rakotwórczych dla ludzi.

Celem pracy było opracowanie metody oznaczenia stężeń akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie $1/10 \div 2$ wartości najwyż-

szego dopuszczalnego stężenia (NDS), zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482.

Badania wykonano przy zastosowaniu chromatografu cieczowego (HPLC) serii 1200 firmy Agilent Technologies z detektorem diodowym (DAD), rejestrującym sygnał przy długości fali analitycznej $\lambda = 195$ nm i $\lambda = 208$ nm. Oznaczenia prowadzono w układzie faz odwróconych (faza ruchoma: woda: acetonitryl) z zastosowaniem kolumny Ultra C18 (250 x 4,6 mm o $dp = 5$ μ m).

Opracowana metoda oznaczenia akrylamidu

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach III etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2014-2016 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej (Ministerstwo Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej).

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

polega na przepuszczeniu badanego powietrza przez płuczkę ze szkłem spiekanyą wypełnioną wodą. Po pobraniu próbki powietrza wodne roztwory akrylamidu analizowano chromatograficznie (HPLC-DAD). Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482. Uzyskane krzywe kalibracyjne charakteryzują się wysoką wartością współczynnika korelacji $r = 0,9999$, który świadczy o liniowości wskazań detektora DAD w zakresie stężeń $0,084 \div 1,68 \mu\text{g/ml}$, co odpowiada zakresowi $0,007 \div 0,14 \text{ mg/m}^3$ dla próbki powietrza o objętości 120 l. Granica wykrywalno-

ści (LOD) tej metody wynosi $0,045 \text{ ng/ml}$ (dla $\lambda = 208 \text{ nm}$) i $0,026 \text{ ng/ml}$ (dla $\lambda = 195 \text{ nm}$). Względna niepewność całkowita tej metody wynosi 11,18%. Opracowano prostą i tanią metodę oznaczania stężeń akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda może być stosowana do wykonywania pomiarów stężeń akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia zawodowego, stwarzanego przez tę substancję. Opracowana metoda oznaczania akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

Summary

Acrylamide is an odourless, white crystalline solid, highly soluble in polar solvents (e.g., water, ethanol). Acrylamide is a synthetic compound widely used in several industries but particularly in the production of polyacrylamide. International Agency for Research on Cancer (IARC) classified acrylamide as a probably carcinogenic to humans. The aim of this study was to develop a method for determining concentrations of acrylamide in workplace air in the range from 1/10 to 2 MAC values, in accordance with the requirements of Standard No. EN 482.

The study was performed using an liquid chromatograph (Agilent Technologies series 1200) with a diode array detector (DAD) with an analytical wavelength of 195 nm and 208 nm. The determination was performed in the reverse-phase system (mobile phase: water: acetonitrile) using an Ultra C18 column (250 × 4.6 mm with $d_p = 5 \mu\text{m}$). The method is based on passing air through a glass midjet impinger with water.

The aqueous solution was analyzed with HPLC-DAD after sampling.

The procedure was validated according to Standard No. PN-EN 482. The measurement range was $0.007 \div 0.14 \text{ mg/m}^3$ for a 120-L air sample. The linearity of the standard curve is characterized by the correlation coefficient. Correlation coefficient is $r = 0.9999$. The limit of detection (LOD) is 0.045 ng/ml (wavelength: 208 nm) and 0.026 ng/ml (wavelength: 195 nm), the relative total uncertainty of the method is 11,18%. A simple and cheap method was developed for determining concentrations of acrylamide in workplace air. The method can be used for determining concentrations of acrylamide in workplace air to assess occupational exposure to acrylamide in the working environment.

The developed method of determining acrylamide has been recorded as an analytical procedure (see appendix).

WPROWADZENIE

Akrylamid jest bezbarwną, krystaliczną substancją stałą. Bardzo dobrze rozpuszcza się w: wodzie, etanolu, octanie etylu, eterze i chloroformie (CHEMPYL 2015; GESTIS 2015). Nie występuje w stanie naturalnym, natomiast może się tworzyć podczas smażenia i pieczenia produktów żywnościowych zawierających skrobię i węglowodany (chipsy, frytki, płatki zbożowe, tosty), (Jankowska i in. 2009; Szczerbina 2005; Tareke i in. 2002; Żyżelewicz i in. 2010). Akrylamid na skalę przemysłową otrzymuje się w wyniku katalitycznej hydrolizy akrylonitrylu.

Akrylamid jest stosowany głównie do produkcji poliakrylamidu i jego kopolimerów, które są wykorzystywane do oczyszczania ścieków i uzdatniania wody pitnej. Polimery na bazie akrylonitrylu stosuje się także do wytwarzania: tkanin syntetycznych, klejów, farb, papieru, kosmetyków, środków czystości, zapraw murarskich itp. Akrylamid znajduje również zastosowanie jako odczynnik analityczny w wielu laboratoriach (Sapota, Skrzypińska-Gawrysiak 2014; Śmiechowska 2010). Narażenie na akrylamid występuje głównie w zakładach chemicznych

i farmaceutycznych oraz laboratoriach analitycznych (SCOEL 2011).

Akrylamid wchłania się do organizmu przez: układ oddechowy, pokarmowy oraz skórę. Jest to substancja o działaniu neurotoksycznym, która powoduje: drętwienie kończyn, zaburzenia koordynacji ruchów, pamięci oraz mowy, zawroty głowy, brak koncentracji i senność. Działa drażniąco i uczulająco, powodując: dermatozy, alergię i złuszczone zapalenie skóry (CHEMPYŁ 2015; Pingot i in. 2013; Sapota, Skrzypińska-Gawrysiak 2014; Stetkiewicz i in. 1996; Świdwińska-Gajewska, Szymczak 2012).

Tabela 1.

Zharmonizowana klasyfikacja akrylamidu zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008

Klasa zagrożenia i kody kategorii	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia
Carc. 1B – rakotwórczość, kategoria zagrożeń 1.B	H350 – może powodować raka
Muta. 1B – działanie mutagenne na komórki rozrodcze, kategoria zagrożeń 1.B	H340 – może powodować wady genetyczne
Repr. 2 – szkodliwe działanie na rozrodczość, kategoria zagrożeń 2.	H361F – podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność
STOT RE 1 – działanie toksyczne na narządy docelowe, powtarzane narażenie, kategoria zagrożeń 1.	H372 – powoduje uszkodzenie narządów przez długotrwałe lub wielokrotne narażenie
Acute Tox. 4* – toksyczność ostra (skórnice), kategoria zagrożeń 4.	H312 – działa szkodliwie w kontakcie ze skórą
Acute Tox. 4* – toksyczność ostra (wdychanie), kategoria zagrożeń 4.	H332 – działa szkodliwie w następstwie wdychania
Acute Tox. 3* – toksyczność ostra (doustnie), kategoria zagrożeń 3.	H301 – działa toksycznie po połknięciu
Skin Irrit. 2 – działanie drażniące na skórę, kategoria zagrożeń 2.	H315 – działa drażniąco na skórę
Eye Irrit. 2 – działanie drażniące na oczy, kategoria zagrożeń 2.	H319 – działa drażniąco na oczy
Skin Sens. 1 – działanie uczulające na skórę, kategoria zagrożeń 1.	H317 – może powodować reakcję alergiczną skóry

Objaśnienia:

* – minimum klasyfikacji dla danej kategorii.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) wynosi dla akrylamidu 0,1 mg/m³ (DzU 2014, poz. 817), jednak w 2014 r. została przyjęta przez Międzyresortową Komisję ds. NDS i NDN Czynniki Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy nowa wartość NDS dla tej substancji – 0,07 mg/m³. Wartość ta została przedłożona ministrowi pracy i polityki społecznej (wniosek nr 91) w celu jej wprowadzenia do rozporządzenia w załączniku nr 1 części A wykazu wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Sapota, Skrzypińska-Gawrysiak 2014).

W 1994 r. akrylamid został sklasyfikowany przez Międzynarodową Agencję do Badań nad Rakiem (International Agency for Research on Cancer – IARC), jako związek prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi (IARC 1994). Według systemu klasyfikacji Unii Europejskiej akrylamid występuje jako substancja: rakotwórcza, mutagenna i toksyczna. Zharmonizowaną klasyfikację akrylamidu, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r., przedstawiono w tabeli 1.

Z informacji w dostępnym piśmiennictwie wynika, że do oznaczania stężeń akrylamidu są stosowane techniki chromatograficzne: chromatografia gazowa oraz wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), (EPA 1994; HSL 2014; Lee 1991; Pantusa i in. 2002; Pośniak 1997; Shulsky 1980).

W Polsce do oznaczania akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy stosowano metodę opisaną w zeszycie 17 *Podstaw i Metod Oceny Środowiska Pracy* (Pośniak 1997). Metoda ta polegała na: absorpcji akrylamidu w wodzie oraz analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem HPLC z detektorem spektrofotometrycznym, przy długości fali analitycz-

nej – 208 nm. W badaniu stosowano kolumnę Partisil 10 ODS o wymiarach: 25 cm x 4,6 mm o $dp = 10 \mu\text{m}$ oraz wodę – jako fazę ruchomą. Najmniejsze stężenie akrylamidu, jakie można oznaczyć tą metodą, przepuszczając przez płuczkę bełkotkową 20 l powietrza, wynosi 0,025 mg/m³.

Celem pracy było opracowanie takiej metody oznaczania akrylamidu, która umożliwi oznaczenie stężeń tej substancji w zakresie od 1/10 do 2 wartości NDS, czyli $0,007 \div 0,14 \text{ mg/m}^3$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

W badaniach zastosowano chromatograf cieczowy firmy Agilent Technologies (Niemcy) seria 1200 z detektorem diodowym (DAD). Próbkę wprowadzano za pomocą automatycznego podajnika próbek G2258-90010 (Agilent Technologies). Do sterowania procesem oznaczania i zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. W badaniu zastosowano kolumnę chromatograficzną Ultra C18 o wymiarach: 250 x 4,6 mm o $dp = 5 \mu\text{m}$, z przedkolumną o wymiarach: 10 x 4,0 mm (Restek, USA).

Do pobierania próbek powietrza zawierających akrylamid wykorzystano aspiratory typu Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA) o zakresie pracy $1 \div 350 \text{ ml/min}$ ($0,06 \div 21 \text{ l/h}$).

Wzorce odważano na wadze analitycznej Sartorius TE214S (Sartorius Corporation, USA). Próbkę i roztwory przechowywano w chłodziarko-zamrażarce ARDO CO23B-2H (Merloni, Polska).

Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano następujące odczynniki: akrylamid, akrylonitryl, kwas akrylowy (Sigma-Aldrich, Niemcy), acetonitryl, (Merck, Niemcy). Do badań stosowano wodę wysokiej czystości uzyskaną z aparatu Milli-Q (Millipore, USA). Do pobierania próbek powietrza wykorzystano wypełnione wodą płuczki szklane ze szkłem spiekaniem o pojemności 25 ml (SKC, USA). Ponadto stosowano szkło laboratoryjne oraz strzykawki do cieczy.

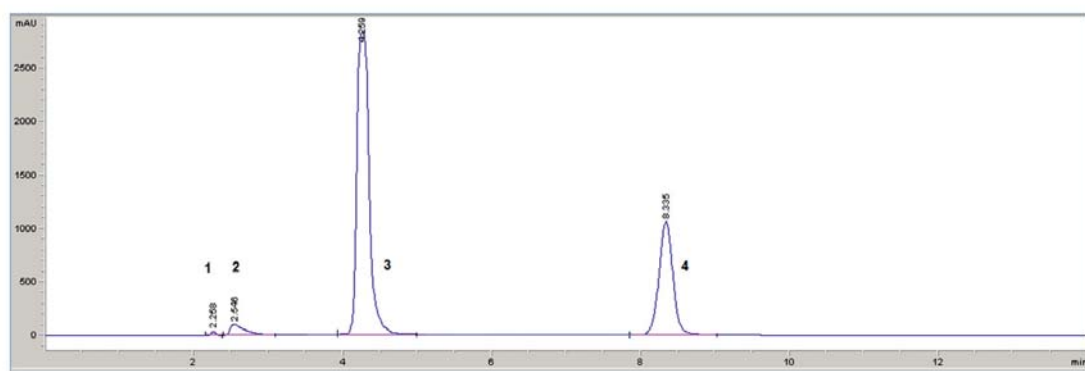
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ustalono następujące warunki oznaczania chromatograficznego: do oznaczania akrylamidu zastosowano kolumnę z fazą oktadecylową Ultra C18, natomiast jako fazę ruchomą: wodę i acetonitryl w stosunku objętościowym 98: 2. Natężenie przepływu fazy ruchomej wynosiło

1 ml/min, temperatura kolumny – 23 °C. Do chromatografu wprowadzano próbkę o objętości 50 μl . Do detekcji wykorzystano detektor DAD, mierzący absorbancję przy długości fali analitycznej – 195 i 208 nm.

W opisanych wcześniej warunkach akrylamid może być oznaczany w obecności akrylonitrylu i kwasu akrylowego. Chromatogram roztworu wzorcowego akrylamidu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Chromatogram roztworu akrylamidu w obecności substancji współwystępujących. Kolumna Ultra C18, detektor DAD ($\lambda = 208 \text{ nm}$): 1) zanieczyszczenie, 2) kwas akrylowy, 3) akrylamid, 4) akrylonitryl

Pobieranie próbek powietrza

Ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność akrylamidu w wodzie (2040 g/l w temp. 25 °C) do pobierania próbek powietrza zawierającego tę substancję, wytypowano płuczki szklane ze szkłem spiekany zawierające 10 ml wody.

W celu ustalenia warunków pobierania próbek powietrza złożono układ składający się z dwóch płuczek połączonych szeregowo oraz pompy ssącej o regulowanym i kontrolowanym strumieniu objętości powietrza za pomocą rotametu. Przed wlotem do pierwszej płuczki umieszczono akrylamid w postaci stałej i przepuszczono 120 l powietrza ze stałym strumieniem objętości 20 l/h. Roztwory z obu płuczek po absorpcji akrylamidu oznaczano chromatograficznie w warunkach wcześniej opisanych. Stężenie akrylamidu zaabsorbowanego w pierwszej płuczce odpowiadało stężeniu 0,11 mg/m³. Woda wypełniająca drugą płuczkę nie zawierała akrylamidu.

Przeprowadzono również badania mające na celu sprawdzenie, czy przepuszczanie (120 l przez 6 h) powietrza przez płuczki powoduje straty zawartości akrylamidu w wodzie. W tym celu złożono trzy zestawy składające się z dwóch płuczek połączonych szeregowo i aspiratora. Pierwsza płuczka każdego zestawu zawierała wodny roztwór akrylamidu o stęże-

niach odpowiednio: 0,084; 0,84 i 1,68 µg/ml (1/10; 1 i 2 NDS), a druga – wodę. Analiza chromatograficzna roztworów z I płuczki i roztworów porównawczych wykazała, że średnia wydajność odzysku akrylamidu dla trzech analizowanych stężeń wynosi 100%. W drugiej płuczce nie stwierdzono obecności badanej substancji.

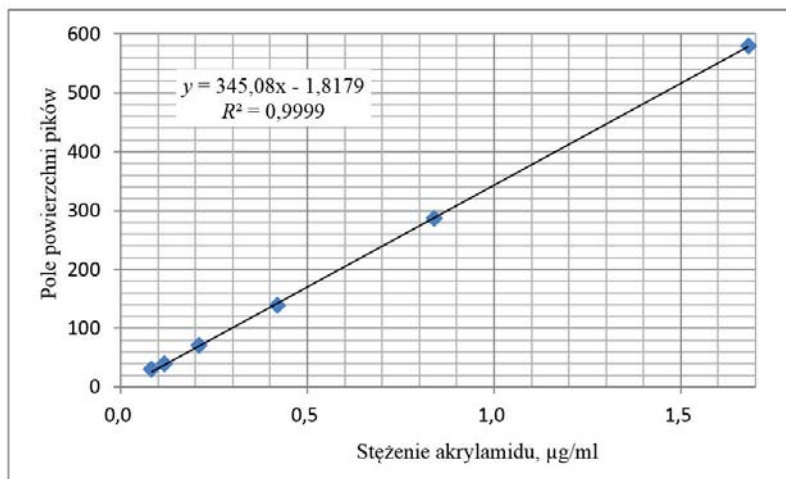
Otrzymane wyniki z przeprowadzonych badań wskazują na możliwość zastosowania jednej płuczki ze szkłem spiekany do pobierania próbek powietrza, zawierającego akrylamid.

Kalibracja i precyzja

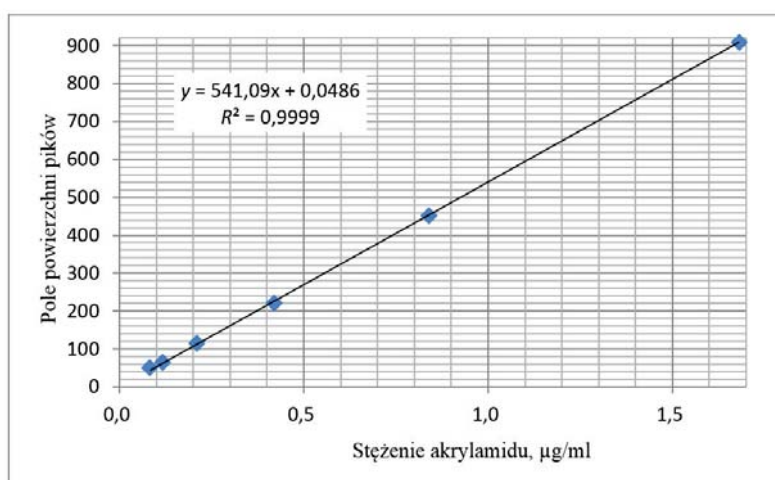
Oznaczanie kalibracyjne wykonano dla sześciu wodnych roztworów wzorcowych akrylamidu. Stężenie tych roztworów wzorcowych wynosiło 0,084 ÷ 1,68 µg/ml. Sporządzono trzy serie roztworów kalibracyjnych, które poddano analizie chromatograficznej. Do chromatografu wprowadzono po 50 µl roztworów wzorcowych o wzrastających stężeniach. Następnie sporządzono wykres zależności średniej powierzchni pików akrylamidu od jego stężeń w roztworach wzorcowych (rys. 2. i 3.). Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji akrylamidu (rys. 2.) o równaniu $y = bx + a$ charakteryzujący czułość metody dla długości fali analitycznej $\lambda = 208 \text{ nm}$

wynosi 345,08. Współczynnik korelacji r charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej wynosi 0,9999 niezależnie od zastosowanej długości fali analitycznej. Współczynnik nachyle-

nia „ b ” krzywej kalibracji akrylamidu (rys. 3.) dla długości fali analitycznej $\lambda = 195$ nm wynosi 541,09.



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia akrylamidu w roztworach kalibracyjnych. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23 °C, detektor DAD, $\lambda = 208$ nm



Rys. 3. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia akrylamidu w roztworach kalibracyjnych. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23 °C, detektor DAD, $\lambda = 195$ nm

Precyzję oznaczeń kalibracyjnych wyznaczono na podstawie analizy trzech serii po osiem roztworów roboczych o stężeniach kolejno: 0,084 (I seria); 0,84 (II seria) i 1,68 µg/ml (III seria). Po wykonaniu analizy chromatograficznej dla każdej serii obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia dla $\lambda = 208$ nm wyniosły odpowiednio: 1,52;

0,19; 0,58%, natomiast dla $\lambda=195$ nm: 1,19; 0,22 i 0,53%.

Badanie trwałości roztworów (próbek)

Trwałość roztworów akrylamidu o stężeniu 0,84 µg/ml przechowywanych w chłodziarce badano w dniu ich sporządzenia oraz po: trzech, siedmiu i czternastu dniach przechowywania. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Badanie wpływu czasu przechowywania próbek w chłodziarce na trwałość roztworów akrylamidu. Kolumna Ultra C18, temperatura kolumny 23 °C, detektor DAD, $\lambda=208$ nm

Numer roztworu	Czas przechowywania, liczba dni	Średnie pola powierzchni pików	Średnia	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności, %
1	0	283,60	283,50	0,14	0,05
2		283,40			
1	3	280,50	280,65	0,21	0,08
2		280,80			
1	7	277,70	277,65	0,07	0,03
2		277,60			
1	14	284,65	284,00	0,92	0,32
2		283,35			

Uzyskane wyniki badań wskazują, że roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej czternaście dni.

Walidacja

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie euro-

pejskiej PN-EN 482. Granicę wykrywalności (LOD) i granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analiz (dziesięć niezależnych pomiarów powierzchni pików o czasie retencji akrylamidu) uzyskanych z trzech niezależnie przygotowanych ślepych prób. Dane walidacyjne przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3.

Dane walidacyjne metody

Wyznaczone parametry	HPLC-DAD, $\lambda = 208$ nm	HPLC-DAD, $\lambda = 195$ nm
Zakres pomiarowy	0,007 ÷ 0,14 mg/m ³	
Ilość pobranego powietrza	120 l	
Zakres krzywej wzorcowej	0,084 ÷ 1,68 µg/ml	
Granica wykrywalności (LOD)	0,045 ng/ml	0,026 ng/ml
Granica oznaczalności (LOQ)	0,13 ng/ml	0,077 ng/ml
Całkowita precyzja badania	5,09%	5,06%
Względna niepewność całkowita	11,18%	11,12%

Wyznaczone parametry walidacyjne potwierdzają przydatność opracowanej metody oznaczania akrylamidu do oznaczania stężeń

tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy.

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń $0,007 \div 0,14 \text{ mg/m}^3$ metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem diodowym, rejestrującym sygnał przy długości fali analitycznej 195 i 208 nm.

W metodzie do pobierania próbek powietrza zastosowano płuczkę ze szkłem spiekany wypełnioną wodą (10 ml), przez którą przepuszczano 120 l powietrza. Taki sposób pobierania próbek zapewnia ilościowe wyodrębnienie akrylamidu z badanego powietrza.

Do oznaczania wytypowano kolumnę oktadecylową Ultra C18 o długości 250 mm, która umożliwiła selektywne oznaczanie akrylamidu w obecności kwasu akrylowego i akrylonitrylu. Zastosowanie dostępnej w handlu płuczki,

wykonanej ze szkła odpornego na uderzenia i umieszczonej w pokrowcu, umożliwiła noszenie jej przez pracownika w trakcie wykonywania czynności zawodowych, a tym samym pobieranie próbek powietrza metodą dozymetrii indywidualnej.

Opracowana metoda oznaczania akrylamidu może być wykorzystana przez laboratoria higieny pracy do wykonywania pomiarów stężeń tej substancji w powietrzu na stanowiskach pracy, w celu oceny narażenia zawodowego i oceny stwarzanego przez tę substancję ryzyka zawodowego.

Opracowaną metodę oznaczania akrylamidu w powietrzu na stanowiskach pracy zapisano w formie procedury analitycznej, którą zamieszczono w załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Chempył (2015) Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych. Warszawa, CIOP-PIB.

EPA (1994) Method 8316 (SW-846): acrylamide, acrylonitrile and acrolein by high performance liquid chromatography (HPLC). United States Environmental Protection Agency.

GESTIS (2015) Substance database. BG Institute for Occupational Safety and Health. Sankt Augustin, Germany.

HSL (2014) Acrylamide in air. Laboratory method using an impinger and analysis by high performance liquid chromatography. Methods for the determination of hazardous substances MDHS57/2. Health & Safety Laboratory. Buxton, UK.

IARC (1994) IARC Monographs. Some industrial chemicals, vol. 60.

Jankowska J., Helbin J., Potocki A. (2009) Akrylamid jako substancja obca w żywności. Probl. Hig. Epidemiol. 90(2), 171–174.

Lee D. (1991) U.S. Department of Labor. Method PV2004 (Acrylamide). In OSHA Analytical Methods Manual. Salt Lake City, Utah. Occupational Safety and Health Administration, Analytical Laboratory.

Pantusa VP., Stock TH., Morandi MT., Harrist R.B., Afshar M. (2002) Inhalation exposures to acrylamide in biomedical laboratories. AIHA Journal 63, 468–473.

Pingot D., Pyrzanowski K., Michałowicz J., Bukowska B. (2013) Toksyczność akrylamidu i jego metabolitu – glicydamid. Medycyna Pracy 64(2), 259–271.

PN-EN 482 Narażenie na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

Pośniak M. (1997) Akrylamid. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 17, 5–8.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 6.06. 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 817.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS). Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

- Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M.* (2014) Akrylamid. Dokumentacja proponowanych dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2(80), 5–71.
- SCOEL (2011) Recommendation from Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for acrylamide. SCOEL/SUM/139. European Commission.
- Shulsky M.L.* (1980) U.S. Department of Labor: method 21 (acrylamide). In OSHA Analytical methods manual. Salt Lake City, Utah. Occupational Safety and Health Administration, Analytical Laboratory.
- Stetkiewicz J., Hanke W., Szymczak W.* (1996) Akrylamid. Wytyczne Szacowania Ryzyka Zdrowotnego dla Czynn timerakotwórczych. Zeszyt 3, 5–22. Łódź, Instytut Medycyny Pracy.
- Szczerbina T.* (2005) Akrylamid – potencjalnie rakotwórcza substancja występująca w żywności. Kosmos. Probl. Nauk Biol. 54(4), 367–372.
- Śmiechowska M.* (2010) Zagrożenie żywności i środowiska dioksynami i akrylamidem w świadomości ekologicznej społeczeństwa województwa pomorskiego. Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering 55(4), 150–157.
- Świdwińska-Gajewska A., Szymczak W.* (2012) Akrylamid. Wytyczne Szacowania Ryzyka Zdrowotnego dla Czynn timerakotwórczych. Zeszyt 1(30), 5–40. Łódź, Instytut Medycyny Pracy.
- Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson S., Törnqvist M.* (2002) Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. Journal of Agricultural and Food Chemistry 50(17), 4998–5006.
- Żyżelewicz D., Nebesny E., Oracz J.* (2010) Akrylamid – powstawanie, właściwości fizykochemiczne i biologiczne. Bromatol. Chem. Toksykol. 3, 415–427.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA AKRYLAMIDU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości akrylamidu (nr CAS: 79-06-1) w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem spektrofotometrycznym. Metodę stosuje się podczas badania warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie akrylamidu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi 0,007 mg/m³.

2. Powołania normatywne

PN-Z-04008-7 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na absorpcji akrylamidu w wodzie i analizie otrzymanego roztworu z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej.

4. Postanowienia ogólne

4.1 Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do 0,000 2 g.

4.2 Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności związane z rozpuszczalnikami organicznymi należy wykonywać pod spraw-

nie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do zakładów zajmujących się utylizacją.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

Do analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować substancje o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

5.1. Acetonitryl o czystości do HPLC

5.2. Akrylamid

5.3. Woda o czystości do HPLC

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy akrylamidu

Do zważonej kolby miarowej o pojemności 100 ml odważyć 33,6 mg akrylamidu, kolbę zważyć, uzupełnić do kreski wodą wg punktu 5.3. i wymieszać. Stężenie akrylamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi 0,336 mg/ml.

5.5. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 0,5 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4. i uzupełnić do kreski wodą. Stężenie akrylamidu w tak przygotowanym roztworze wynosi 16,8 µg/ml.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb miarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 50; 70; 125; 250; 500 i 1000 µl roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5., uzupełnić do kreski wodą i wymieszać. Stężenie akrylamidu w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 0,084; 0,1176; 0,21; 0,42; 0,84 i 1,68 µg/ml.

Roztwory przechowywane w chłodziarce są trwałe co najmniej czternaście dni.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

Stosować typowy sprzęt laboratoryjny oraz następujący:

6.1. Chromatograf cieczowy

Chromatograf cieczowy z detektorem spektrofotometrycznym, umożliwiającym wykonanie oznaczeń przy długości fali 195 lub 208 nm.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Kolumna chromatograficzna umożliwiająca oznaczanie akrylamidu w obecności innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumna o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm wypełniona fazą oktadecylową o uziarnieniu 5 μm .

6.3. Strzykawki do cieczy

Strzykawki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 μl .

6.4. Pompa ssąca

Pompa ssąca umożliwiająca pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości wg punktu 7.

6.5. Płuczki

Płuczki szklane ze szkłem spiekającym o pojemności 25 ml.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez płuczkę wg punktu 6.5. zawierającą 10 ml wody przepuścić do 120 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 20 l/h. Jeśli roztworu w płuczce jest mniej niż 10 ml, uzupełnić go wodą.

Pobrane próbki przechowywane w chłodziarce zachowują trwałość co najmniej czternaście dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział akrylamidu od substancji występujących jednocześnie w bada-

nym powietrzu.

W przypadku stosowania kolumny o parametrach podanych w punkcie 6.2., oznaczanie można wykonać w następujących warunkach:

- faza ruchoma: woda: acetonitryl 98: 2
- natężenie przepływu strumienia fazy ruchomej 1 ml/min
- temperatura kolumny 23 °C
- długość fali analitycznej detektora diodowego 195 lub 208 nm
- objętość dozowanej próbki 50 μl .

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 50 μl roztworów wzorcowych roboczych akrylamidu wg punktu 5.6. Z każdego roztworu wzorcowego należy wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie akrylamidu w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

10. Wykonanie oznaczania

Po pobraniu próbki powietrza pobrać 50 μl roztworu z płuczki wg punktu 6.5. i badać chromatograficznie w warunkach określonych w punkcie 8. Wykonać dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików akrylamidu wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Stężenie akrylamidu w badanym roztworze odczytać z wykresu krzywej wzorcowej.

11. Obliczanie wyniku oznaczenia

Stężenie akrylamidu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{10 \cdot c}{V},$$

w którym:

- c – stężenie akrylamidu w roztworze z płuczki odczytane z krzywej wzorcowej, w mikrogramach na mililitr,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez płuczkę, w litrach,
- 10 – całkowita objętość badanego roztworu w płuczce, w mililitrach.