

Potrzeby w zakresie nowelizacji znormalizowanych metod oznaczania substancji chemicznych na stanowiskach pracy

dr EWA GAWĘDA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

W artykule przedstawiono potrzeby w zakresie nowelizacji wielu norm polskich dotyczących metod pomiaru stężeń substancji szkodliwych, które nie są odpowiednie do nowych wartości dopuszczalnych. Ponadto omówiono problem zbyt małej oznaczalności wielu metod podanych w PN w świetle obowiązującego rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów oraz znowelizowanej normy europejskiej EN 482. Wskazano nie wymagające przeprowadzenia badań sposoby zwiększenia oznaczalności metody do poziomu 0,1 wartości NDS, które mogą być w niektórych przypadkach zastosowane.

Needs in the field of amending standardized methods of determining chemical substances at workstations

This paper presents the need to amend a number of Polish Standards related to methods of measuring concentrations of harmful substances, which are not appropriate in view of the new limit values. Moreover, the problem of insufficient detection limit of many standardized methods is discussed. Simple ways of increasing the detection limit of the method to the level of 0.1 of the value of the maximum admissible concentration is indicated.

Wprowadzenie

Celem niniejszego artykułu jest omówienie jednego z aspektów niezgodności wielu norm polskich (PN) z zakresu ochrony powietrza na stanowiskach pracy, w szczególności tych starszych, z rozporządzeniem ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [1] oraz wynikających z tego faktu potrzeb w zakresie nowelizacji tych norm. Chodzi mianowicie o zakres oznaczanych stężeń substancji, której dotyczy dana znormalizowana metoda, a właściwie o dolną granicę tego zakresu.

Opracowując w latach 70. i 80. normy dotyczące oznaczania poszczególnych substancji szkodliwych w powietrzu na stanowiskach pracy przyjęto, że do przeprowadzenia pomiarów i następnie oceny narażenia zawodowego wystarczający będzie zakres stężeń substancji, w znormalizowanej metodzie jej oznaczania, od 0,5 do około 2 wartości normatywu higienicznego, a więc najwyższego dopuszczalnego stężenia w powietrzu na stanowiskach pracy (NDS), określonego w polskich przepisach. Na ogół metoda podana w normie umożliwiała oznaczanie również mniejszych stężeń substancji (a także większych), ale najmniejsze stężenie, jakie można było oznaczyć podaną metodą w warunkach pobierania próbki powietrza i wykonania oznaczania, czyli oznaczalność metody, miało wynosić przynajmniej 0,5 wartości NDS.

Od połowy lat 90., od kiedy w obecnym kształcie działa Komitet Techniczny (KT) nr 159 ds. zagrożeń chemicznych i pyłowych w środowisku pracy Polskiego Komitetu Normalizacyjnego (do końca roku 2003 – Normalizacyjna Komisja Problemowa nr 159), już prawie we wszystkich normach dolna granica zakresu oznaczanych stężeń substancji szkodliwych wynosi 0,25 wartości NDS, a w wielu metodach, w szczególności dotyczących oznaczania różnych substancji organicznych (np. pochodne benzenu, octany, alkohole, ketony), jest znacznie niższa. Komitet tylko wyjątkowo przyjmował metody, w których dolna granica zakresu stężeń wynosiła około 1/3 wartości NDS. Dotyczyło to tych nielicznych przypadków, kiedy przyjęta technika analityczna nie pozwalała na oznaczanie mniejszych stężeń, objętości powietrza pobieranego na stanowisku pracy nie można było zwiększyć, a wybór innej techniki analitycznej w istotny sposób ograniczał możliwość zastosowania metody w praktyce.

Rozporządzenie ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów

W rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [1] – §2 ust. 1, stwierdzono, że pomiarów czynnika szkodliwego, a więc m.in. substancji szkodliwej lub pyłu nie przeprowadza się, jeżeli wy-

niki dwóch ostatnio przeprowadzonych pomiarów nie przekroczyły 0,1 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia tego czynnika, a w procesie technologicznym lub warunkach występowania czynnika nie zaszły zmiany mogące wpłynąć na wartość jego stężenia.

Powyższe stwierdzenia dotyczą wszystkich substancji, dla których w polskich przepisach ustanowiono wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń, a więc substancji wymienionych w załączniku 1. do rozporządzenia ministra właściwego do spraw pracy w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [2], również substancji rakotwórczych lub mutagennych. Inna jest tylko częstotliwość wykonywania pomiarów w przypadku występowania w środowisku pracy substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym – a inna w przypadku substancji, które takiego działania nie wykazują. Badania czynników rakotwórczych i nierakotwórczych wykonuje się odpowiednio: co najmniej raz na pół roku oraz co 2 lata, w przypadku stwierdzenia stężeń w zakresie 0,1 do 0,5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia i co 3 miesiące oraz raz na rok w przypadku stężeń wyższych niż 0,5 wartości NDS.

Uzyskanie zwolnienia z wykonywania pomiarów stężeń substancji, które w powietrzu na danym stanowisku pracy występują w bardzo małych ilościach lub są stosowane, ale w powietrzu praktycznie nie występują, jest dla pracodawców ważne, pozwala bowiem zmniejszyć koszty prowadzenia pomiarów okresowych. Jednak aby takie zwolnienie uzyskać, należy dysponować metodą – najlepiej znormalizowaną, bowiem taka zapewnia uzyskiwanie wiarygodnych wyników – która pozwala na pomiar stężeń danej substancji przynajmniej od poziomu 1/10 jej wartości NDS. Pożądane jest więc, aby oznaczalność metody określonej normą polską wynosiła przynajmniej 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia.

Metody podane w większości norm polskich, wprowadzonych w ostatnich latach, zalecenie to spełniają. Inaczej wygląda sytuacja w odniesieniu do norm starszych. Oznaczalność wielu z nich jest wystarczająca do wykonania pomiarów w celu przeprowa-

dzenia oceny narażenia zawodowego (jak już powiedziano do tego celu wystarczające jest minimalne stężenie na poziomie 0,5 wartości NDS), nie jest natomiast wystarczająca do uzyskania zwolnienia z wykonywania pomiarów. Przy czym poziom 0,5 wartości NDS jest wystarczający w przypadku pojedynczo występującej na stanowisku substancji (co jest sytuacją wyjątkową), lub gdy występujące substancje wykazują zupełnie różne działanie na organizm człowieka. W odniesieniu do substancji wykazujących podobny charakter działania toksycznego należy przeprowadzać łączną ocenę narażenia [3]. Tak jest np., gdy na stanowisku pracy występują rozpuszczalniki z tej samej grupy chemicznej lub kilka metali jednocześnie. Stąd też istnieje potrzeba opracowywania metod pozwalających osiągnąć niższy poziom oznaczanych stężeń poszczególnych substancji szkodliwych. Współczynnik łącznego narażenia oblicza się jako sumę ilorazów średnich stężeń geometrycznych oznaczanych substancji i odpowiadających im wartości NDS. W przypadku konieczności dokonania łącznej oceny narażenia dla 2 substancji oznaczalność każdej z metod stosowanych do ich oznaczania powinna wynosić 0,25, a 5 substancji już 0,1 wartości NDS każdej z nich.

Normy polskie z grupy ochrony powietrza na stanowiskach pracy

W zbiorze norm polskich z zakresu ochrony powietrza na stanowiskach pracy (grupa PN-Z-04....) obecnie znajduje się około 500 norm, których większość dotyczy oznaczania pojedynczych substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy, a jedynie kilka dotyczy więcej niż jednej substancji. Jest również jedna bardzo ważna norma, o charakterze strategicznym, dotycząca pobierania próbek powietrza i interpretacji wyników [3]. Określa ona sposób przeprowadzania oceny zgodności warunków pracy z wartościami normatywów higienicznych substancji chemicznych.

Ponadto, począwszy od roku 2002 są systematycznie wprowadzane jako PN (metodą tłumaczenia) normy europejskie, znajdujące się w gestii Komitetu Technicznego nr 137 Europejskiej Organizacji Normalizacyjnej (CEN).

Są to, podobnie jak PN-Z-04008-7:2002, normy o charakterze strategicznym. Najważniejsze z nich to: PN-EN 482 [4], określająca wymagania jakie powinny spełniać metody stosowane po pomiarów czynników chemicznych na stanowiskach pracy w celu przeprowadzania oceny narażenia zawodowego oraz PN-EN 689 [5], podająca wytyczne do oceny narażenia inhalacyjnego i strategię pomiarową. Podanie dokładnej liczby norm byłoby trudne, gdyż jest ona zmienna. Sukcesywnie są bowiem wycofywane normy nieaktualne, wprowadzane nowe i jest to proces długotrwały. Ponad 350 norm zostało przyjętych w latach 1983-2006. Jak wspomniano, normy dotyczące oznaczania substancji chemicznych na stanowiskach pracy są uzgadniane w KT nr 159. Podana w roboczym projekcie normy procedura dotycząca oznaczania określonej substancji chemicznej jest wynikiem pracy badawczej, a zakres badań przeprowadzanych w trakcie opracowywania metody jest zgodny z podanym w PN-EN 482.

Norma europejska EN 482

Norma europejska EN 482 została po raz pierwszy uzgodniona i przyjęta w Europejskiej Organizacji Normalizacyjnej (CEN) w 1994 roku, a wprowadzona do zbioru norm polskich w 2002 roku. W ubiegłym roku przeprowadzono w CEN okresowy przegląd tej normy, wprowadzono zmiany (w szczególności w odniesieniu do sposobu obliczania precyzji i zakresu badań z tym związanych) i normę tę ponownie przyjęto. Będzie ona musiała zostać wprowadzona również w Polsce. Z końcem ubiegłego roku EN 482:2006 została co prawda wprowadzona jako norma polska metodą uznania – PN-EN 482:2006 (U) – tzn. w wersji oryginalnej (w języku angielskim), z polskim wstępem, jednak aby była dostępna dla polskiego odbiorcy musi zostać przetłumaczona na język polski i ponownie uzgodniona w Komitecie Technicznym nr 159. Następnie, jak każda nowa norma, przejdzie całą procedurę normalizacyjną, a więc ankiety – powszechną i adresowaną, korektę w Wydziale Kontroli Norm Polskiego Komitetu Normalizacyjnego (PKN), ewentualnie po ankietach, poprawki w Komitecie Technicznym i dopiero po uzgodnieniu ostatecznego tekstu

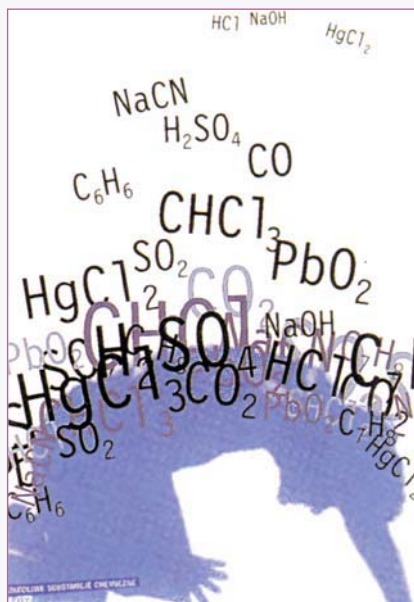
będzie mogła zostać wprowadzona jako norma polska (PN). Można przypuszczać, że w polskiej wersji językowej ukaże się ona drukiem najwcześniej w drugiej połowie przyszłego roku.

Rozporządzenie ministra zdrowia „wymusza” w pewien sposób opracowywanie metod bardziej czułych niż to miało miejsce w ubiegłych latach. Znowelizowana wersja normy europejskiej EN 482 z 2006 r. zaleca, aby minimalny zakres stężeń oznaczanych daną metodą wynosił od 0,1 do 2 wartości NDS, a więc ustala dolną granicę oznaczania na 1/10 wartości normatywnej. Przyjęto więc, że warunek ten będą spełniały wszystkie metody stanowiące podstawę norm polskich, znajdujące się w gestii Komitetu Technicznego nr 159, opracowywane począwszy od 2007 roku.

Przegląd norm polskich

We wrześniu 2006 roku zakończył się w Komitecie Technicznym nr 159 przegląd norm z grupy PN-Z-04..., przyjętych w latach 1983-2006, pod kątem ich aktualności. Przede wszystkim przeanalizowano, czy metoda podana w normie jest dostosowana do obowiązującej wartości NDS, a ponadto, czy umożliwia oznaczanie substancji od poziomu 1/10 tej wartości. Informacje na temat przeprowadzonego przeglądu można również znaleźć w artykule, który zostanie opublikowany w najbliższym czasie w czasopiśmie „Normalizacja” [6]. Do wycofania ze zbioru norm polskich zakwalifikowano 10 PN. Dotyczą one substancji, których wartość NDS wskutek przeprowadzonej weryfikacji uległa istotnej zmianie (lub NDS obecnie dotyczy np. innej postaci substancji czy tylko jednego izomeru), przez co zakres stężeń oznaczanych z zastosowaniem metody podanej w normie był niedostosowany do nowej wartości i dla substancji tych już na ogół opracowano nowe metody, które zostały znormalizowane lub opublikowane w kwartalniku „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy”. Tylko dla jednej substancji (4-aminodifenyli) metody dotychczas nie opracowano, ale zostanie ona opracowana w najbliższym czasie.

W wyniku przeprowadzonego przeglądu wytypowano też około 30 PN do nowelizacji.



Eugeniusz Dominik Łukasiak - Konkurs na plakat bezpieczeństwa pracy „Chemia” – CIOP 1999

Najważniejsze powody zakwalifikowania określonej PN do nowelizacji to:

- za małą oznaczalność metody w stosunku do wartości NDS (powyżej 1/2 tej wartości) w podanych w tych normach przepisach analitycznych
- oznaczalność metody jest za duża – gdy NDS został znacznie zwiększony
- krytyczne uwagi zgłaszane przez użytkowników
- błędy (np. w jednostce), których ze względów formalnych w starszych normach nie można „poprawić” przygotowując erratę.

Należy podkreślić, że w odniesieniu do substancji, których metody te dotyczą na ogół brak alternatywnych metod ich pomiaru. Nowelizacja metod znormalizowanych jest możliwa wówczas, kiedy do oznaczania danej substancji mogą być zaproponowane takie same jak w starej normie: technika analityczna, sposób pobierania próbki i sposób przygotowania jej do oznaczania. Można wtedy przeprowadzić część badań walidacyjnych, w szczególności badań dotyczących nowego zakresu stężeń. Nie w każdym przypadku zastosowana technika analityczna i przyjęty sposób oznaczania pozwoli na oznaczanie mniejszych stężeń danej substancji. Należy wtedy opracować dla niej nową metodę i przeprowadzić badania walidacyjne w pełnym, wymaganym zakresie.

Nowelizacja wybranych znormalizowanych metod oznaczania będzie sukcesywnie przeprowadzana w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym, począwszy od 2008 roku, przy czym w pierwszej kolejności zostaną znowelizowane te, w których zakres stężeń substancji nie jest dostosowany do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia.

Metody o oznaczalności mniejszej niż 0,1 wartości NDS

Poważniejszy problem stanowią jednak te metody, za pomocą których nie można oznaczyć poziomu 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia. Ponieważ jednak umożliwiają one przeprowadzenie oceny narażenia zawodowego, zostały uznane za aktualne. Metod takich jest około 130 (metody przyjęte jako normy w latach 1983-2006). W przypadku części znormalizowanych metod oznaczania substancji chemicznych zwiększenie ich oznaczalności jest zabiegiem formalnym – nie wymaga przeprowadzenia badań doświadczalnych.

Sposoby zwiększenia oznaczalności metody, nie wymagające przeprowadzenia badań, jednak możliwe do zastosowania jedynie w niektórych przypadkach, przedstawiono w artykule *Potrzeba zwiększenia oznaczalności metod pomiaru stężeń zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy* („Normalizacja” 2006, nr 5, 14-19).

Jednym z takich sposobów może być zwiększenie objętości próbki pobieranego powietrza – oczywiście o ile jest to możliwe w ramach strategii pomiarowej określonej w PN-Z-04008-7. Ten sposób zwiększenia oznaczalności metody można zastosować w przypadku oznaczania zanieczyszczeń występujących w powietrzu w postaci pyłowej lub aerozolowej, pobieranych z użyciem filtrów, w szczególności zanieczyszczeń nieorganicznych, np. metali i związków metali (metod takich jest kilkadziesiąt). Natomiast w przypadku lotnych substancji organicznych, z reguły pobieranych z użyciem rurek z węglem aktywnym czy innymi sorbentami stałymi, bez przeprowadzenia badań nie powinno się zwiększać objętości powietrza pobieranego na stanowisku pracy.

Drugim sposobem może być zmniejszenie objętości analizowanego roz-

tworu, w którym oznacza się określoną substancję. W takim przypadku należy rozważyć, czy zmniejszenie objętości roztworu jest w ogóle możliwe, gdyż w wielu przypadkach zalecana w konkretnej PN objętość jest najmniejszą, jaką można zastosować. Na przykład w przypadku stosowania absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem, objętość roztworu próbki nie powinna być mniejsza niż 10 ml. Z kolei objętość rozpuszczalnika użytego do desorpcji substancji zaadsorbowanej na węglu aktywnym lub innym sorbencie stałym nie może być mniejsza niż 0,5 ml, pod warunkiem, że masa sorbenta nie jest zbyt duża (w przypadku węgla nie więcej niż 100 mg). Jeżeli według przepisu analitycznego oznaczanie danej substancji przeprowadza się nie w całej objętości roztworu próbki, lecz jedynie w jej części (lub próbkę rozcieńczano), to można wykonać oznaczanie dla całej objętości i uzyskać w łatwy sposób zwiększenie oznaczalności metody.

Podczas wspomnianego wyżej przeglądu norm podjęto próbę wskazania w konkretnych przypadkach (dla konkretnych PN) jak zwiększyć oznaczalność metody przynajmniej do poziomu 1/10 wartości NDS substancji, której metoda dotyczy. Materiał na ten temat znajduje się w Sekretariacie Komitetu Technicznego nr 159, który mieści się w siedzibie Polskiego Komitetu Normalizacyjnego w Warszawie. Informacje na ten temat można także uzyskać w CIOP-PIB.

Należy jednak wyraźnie powiedzieć, że w odniesieniu do wielu norm **nie można, bez przeprowadzenia badań, wskazać sposobu na zwiększenie oznaczalności metody**. Ściśle rzecz biorąc, można zalecić np. dodanie jednego czy dwóch roztworów wzorcowych o stężeniach dwu- czy czterokrotnie mniejszych niż stężenie pierwszego roztworu wzorcowego, gdy zastosowana technika analityczna jest dostatecznie czuła. Ale metoda podana w danej PN została zwalidowana w określonym zakresie stężeń i bez przeprowadzenia badań, zakresu tego zmienić nie można. Opracowanie metody od razu na szerszy zakres stężeń nie jest zresztą sprawą prostą. Dotychczas przyjmowany zakres stężeń substancji od 0,25 do 2,5 wartości NDS (nawet jeśli



Léopold Scigala – II nagroda w konkursie na plakat bezpieczeństwa pracy „Chemia” – CIOP 1999

przyjęta technika umożliwiała oznaczanie znacznie mniejszych stężeń) był wynikiem tego, że walidacja opracowywanej metody w zbyt szerokim zakresie stężeń oznaczanej substancji wymagała podzielenia go na „podzakresy”. W praktyce sprawdzano do konieczności zwalidowania metody w każdym z podzakresów, a więc wykonania znacznie szerszych badań doświadczalnych.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonego przeglądu norm polskich można stwierdzić, że wiele metod w nich podanych (jest ich ponad 70) nie umożliwia oznaczania stężeń substancji od poziomu 0,1 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). W najbliższym czasie nowelizacja tak wielu norm nie jest możliwa i nie wydaje się, aby była celowa.

Z uwagi na fakt, że w przypadku występowania w środowisku pracy substancji rakotwórczych i mutagennych pomiary należy wykonywać stosunkowo często – nawet w odniesieniu do stężeń w zakresie 0,1 – 0,5 wartości NDS nie rzadziej niż raz na pół roku – problem „za małej” oznaczalności metod wg PN ma znaczenie przede wszystkim dla tej grupy czynników. Stężenia substancji nierakotwórczych i niemutagennych należy kontrolować o wiele rzadziej – w zakresie stężeń od 0,1 do 0,5 raz na 2 lata. Nie powinno to stanowić większego pro-

blemu, bowiem powtarzanie pomiarów raz na 2 lata nie jest specjalnie kłopotliwe czy kosztowne. Tym bardziej, że warunkiem zwolnienia z pomiarów jest nie tylko małe stężenie substancji w powietrzu na stanowisku pracy, lecz także niezmiennosc technologii i warunków wykonywania prac. W ciągu 2 lat technologia może się nie zmienić, ale nastąpi np. zużycie maszyn i sprzętu, co spowoduje zwiększenie emisji substancji i dlatego bezpieczniej jest przeprowadzić badania sprawdzające.

Należy jeszcze podkreślić, że problem za małej do uzyskania zwolnienia z wykonywania pomiarów oznaczalności metod ma zasięg ograniczony – dotyczy bowiem tylko tych sytuacji, przy których narażenie na stanowisku pracy jest znikome albo wcale nie występuje. W odniesieniu do większości stanowisk pracy problemu tego nie ma, ponieważ stężenia w powietrzu są wyższe niż 1/10 wartości NDS danej substancji szkodliwej, a często mieszczą się w zakresie od 0,5 do 1 wartości NDS, a nawet występują przekroczenia wartości NDS.

Nowelizacji powinny podlegać z pewnością metody oznaczania substancji szkodliwych, które w ogóle nie są dostosowane do obowiązujących wartości ich normatywnych higienicznych i brak metod alternatywnych, co nie daje możliwości przeprowadzania oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na te substancje.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2005 roku w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 73, poz. 645
- [2] 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 DzU nr 217, poz. 1833, ze zm. DzU 2005 r nr 212, poz. 1769
- [3] PN-Z-04008-7:2002 *Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników wraz z arkusze zmian Az1:2004*
- [4] PN-EN 482 *Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych*
- [5] PN-EN 689 *Powietrze na stanowiskach. Wytyczne oceny narażenia inhalacyjnego na czynniki chemiczne przez porównanie z wartościami dopuszczalnymi i strategią pomiarową*
- [6] E. Gawęda *Przegląd znormalizowanych metod oznaczania chemicznych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy*. „Normalizacja” 2007 – w druku