

mgr IVAN MAKHNIASHVILI
Centralny Instytut Ochrony Pracy
– Państwowy Instytut Badawczy

Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w środowisku

Wielopierścieniowe węglodorы aromatyczne (WWA) i ich nitrowe pochodne (nitro-WWA) są to związki chemiczne występujące w środowisku człowieka, które nigdy nie były produktami celowej jego działalności. Są to związki będące składnikami produktów pochodzenia naturalnego, jak również powstają w wyniku procesów termicznych.

WWA występują w ropie naftowej, asfalcie oraz w produktach różnych smół i koksu. Związki te powstają głównie w wyniku procesów spalania paliw kopalnianych i innych materiałów organicznych. WWA są również emitowane w wyniku działalności człowieka, m.in. palenia papierosów, grillowania, palenia drewnem w piecu lub kominku. Wielopierścieniowe węglodorы aromatyczne są sklasyfikowane jako substancje szkodliwe, wykazujące działania rakotwórcze.

Związki te zanieczyszczają powietrze atmosferyczne, jak również powietrze na stanowiskach pracy, a także inne media środowiska naturalnego. WWA, posiadające od dwóch do czterech pierścieni aromatycznych, mogą istnieć w powietrzu jednocześnie w formie cząstek stałych jak również w fazie gazowej. Związki te, występujące w fazie gazowej mogą ulegać w powietrzu stosunkowo szybkiej transformacji do odpowiednich nitrowych pochodnych [1]. Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych również wykazują działanie rakotwórcze oraz mutagenne. Badania prowadzone przez Atkinson'a i wsp. [2] wskazują, że związki te przyczyniają się do zwiększenia ilości czynników mutagennych w powietrzu atmosferycznym, a zatem substancje te powinny być uwzględ-

niane podczas dokonywania całkowitej oceny ryzyka związanego z narażeniem na WWA.

Wielopierścieniowe węglodorы aromatyczne i ich nitrowe pochodne występują w różnych mediach środowiska naturalnego. Substancje te przemieszczają się w środowisku naturalnym dzięki takim procesom migracji, jak suche i mokre osadzanie, przenoszenie wiatrem, ulatnianie itd. Procesy te przedstawia rysunek [4]. Głównym źródłem emisji tych związków do środowiska są samochody, przede wszystkim pojazdy z silnikami wysokoprężnymi Diesla.

Wynika z tego, że oprócz środowiska naturalnego, narażenie na nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych może występować

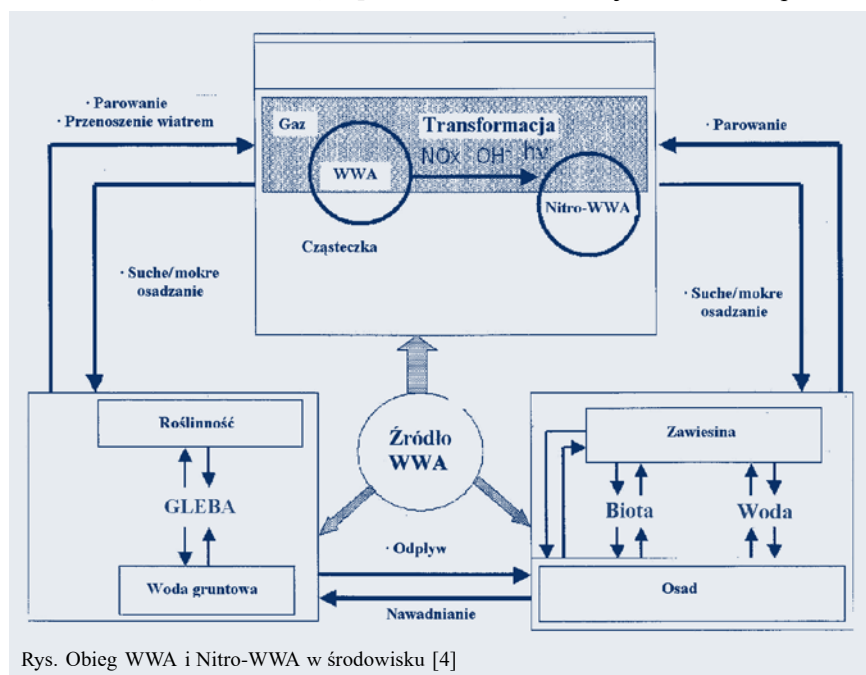
w środowisku pracy, gdzie mają zastosowanie urządzenia oraz pojazdy zaopatrzone w wysokoprężne silniki Diesla.

Powstawanie nitro-WWA

Niektóre nitro-WWA mogą się tworzyć podczas procesów spalania, np. 1-nitropiren i 6-nitrobenzo[a]piren. Większość z nich jest wytwarzana w atmosferze w wyniku reakcji WWA w fazie gazowej.

Transformacja WWA w nitro-WWA jest reakcją nieodwracalną [1, 3]. Na jej przebieg wywierają wpływ występujące w powietrzu WWA, a ich stężenie uzależnione jest od kinetyki tej transformacji.

Przemiana WWA, występujących w środowisku w postaci cząstek stałych, do nitro-WWA jest niewielka w porówna-



Rys. Obieg WWA i Nitro-WWA w środowisku [4]

niu z reakcją transformacji w fazie gazowej. WWA znajdujące się w fazie gazowej reagują z występującymi w powietrzu hydroksylowymi i azotanowymi rodnikami, tworząc wiele produktów przemiany, m.in. w postaci nitro-WWA. Reakcja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z rodnikiem hydroksylowym zachodzi w warunkach światła słonecznego, podczas gdy reakcja z rodnikiem azotanowym może przebiegać także w ciemności.

Właściwości fizykochemiczne

Właściwości fizykochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych nitrowych pochodnych są podane w tabeli 1. [4]. Umieszczone w nich wartości parametrów fizykochemicznych nitro-WWA obliczono metodą korelacji chemicznego współdziałania strukturalno-grupowego WWA i nitro-WWA.

Temperatury wrzenia nitrowych pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zostały ustalone w wyniku stosowania współczynników przyrostu strukturalnego van der Waals'a funkcyjnych grup nitrowych.

Prężności par nitro-WWA ustalono używając metodę Prausnitz'a.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i ich nitrowe pochodne są typowymi związkami hydrofobowymi, charakteryzującymi się niską rozpuszczalnością w wodzie i niskimi prężnościami par. Właściwości te obniżają się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej WWA i nitro-WWA. Na zmianę parametru rozpuszczalności oraz zmianę prężności par tych związków wywiera wpływ także stopień znitrowania WWA.

Toksyczność nitro-WWA

















Nitro-WWA stanowią grupę niebezpiecznych związków chemicznych, zaliczonych do grupy substancji bardzo toksycznych. Według Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem (IARC) [5, 6] większość związków z tej grupy działa mutagenie na zwierzęta doświadczalne, a takie związki jak: 2-nitrofluoren, 1-nitropiren, 4-nitropiren, 6-nitrochryzen, 1,6-dinitropiren, 1,8-dinitropiren wykazują również działanie rakotwórcze. Związki

te są zaliczane przez IARC do Grupy 2B **substancji o działaniu przypuszczalnie rakotwórczym dla ludzi**, natomiast 1-nitronaftalen, 2-nitronaftalen, 9-nitronaftalen, 3-nitrofluoranten, 4-nitropiren, 7-nitrobenzo[a]antracenen, 3-nitroperylen, 6-nitrobenzo[a]piren, 3,7-dinitrofluoranten, 3,9-dinitrofluoranten, 1,3-dinitropiren są zaliczane do Grupy 3. **substancji, w odniesieniu do których brak jest**

wystarczających dowodów działania rakotwórczego. Wyniki badań działania rakotwórczego tej grupy związków prowadzonych na zwierzętach doświadczalnych podano w tabeli 2. [5, 6].

Wszystkie nitro-WWA opisane przez IARC wykazywały również działanie genotoksyczne w badaniach in vitro prowadzonych na bakteriach oraz na komórkach ssaków, w tym na komórkach ludz-

Tabela 1
WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NITROWYCH WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH [4]

Nazwa związku	Wzór strukturalny	Numer CAS	Masa cząsteczkowa	Rozpuszczalność w wodzie [mg/l]	Temperatura wrzenia [°C]	Prężność pary w 20 °C [Pa]
1-Nitronaftalen		86-57-7	173	9,18	312,5	$6,05 \times 10^{-1}$
2-Nitronaftalen		581-89-5	173	9,24	304,0	$6,05 \times 10^{-1}$
1-Nitro-2-metylonaftalen		881-03-8	187	2,87	348,7	$5,97 \times 10^{-1}$
2-Nitro-1-metylonaftalen		—	187	4,08	348,7	$4,21 \times 10^{-1}$
3-Nitrobifenyl		2113-58-8	199	1,37	308,5	$9,37 \times 10^{-1}$
1-Nitrofluoren		—	211	0,28	325,9	$7,2 \times 10^{-2}$
2-Nitrofluoren		607-57-8	211	0,22	325,9	$9,5 \times 10^{-2}$
3-Nitrofluoren		—	211	0,28	325,9	$7,23 \times 10^{-2}$
4-Nitrofluoren		—	211	0,28	325,9	$7,23 \times 10^{-2}$
2-Nitrofluoranten		—	247	0,0195	420,4	$1,25 \times 10^{-2}$
7-Nitrofluoranten		—	247	0,017	420,4	$1,44 \times 10^{-2}$
8-Nitrofluoranten		—	247	0,017	420,4	$1,44 \times 10^{-2}$
1-Nitropiren		5522-43-0	247	0,017	471,6	$6,4 \times 10^{-2}$
2-Nitropiren		789-07-1	247	0,021	471,6	$6,4 \times 10^{-2}$
4-Nitropiren		57835-92-4	247	0,017	471,6	$6,4 \times 10^{-2}$
6-Nitrobenzo[a]piren		63041-90-7	297	0,012	566,9	$6,23 \times 10^{-4}$

WYNIKI RAKOTWÓRCZEGO DZIAŁANIA NITRO-WWA NA ZWIERZĘTA DOŚWIADCZALNE [5, 6]

Tabela 2

Nazwa związku	Rodzaj podania				
	podskórne	dootrzewnowe	dożołądkowe	śródtchawicze	śródpłucne
	Wyniki działania				
1-Nitronaftalen	mięśniaki w miejscu podania				
2-Nitronaftalen	mięśniaki w miejscu podania		powstawanie brodawczaków w pęcherzu moczowym		
9-Nitroantracen	mięśniaki w miejscu podania				
3-Nitrofluoren	mięśniaki w miejscu podania				
2-Nitrofluoren	mięśniaki w miejscu podania		rak sutka, przedłożadka, wątroby i przewodu słuchowego		
1-Nitropiren	mięśniaki w miejscu podania, białaczka, gruczolakorak sutka	nowotwory sutka, płuc i wątroby	nowotwór złośliwy sutka	nieznaczny wzrost częstości występowania nowotworu płuc	
2-Nitropiren	mięśniaki w miejscu podania				
4-Nitropiren	mięśniaki w miejscu podania, białaczka, gruczolakorak sutka	zwiększenie częstości występowania nowotworów wątroby, płuc oraz gruczolakoraków sutka			
6-Nitrochryzen	mięśniaki w miejscu podania, białaczka oraz gruczolakoraki sutka	rak płuc, wątroby, chłoniak złośliwy, dysplastyczne i gruczolakowate zmiany w jelicie grubym oraz gruczolakorak jelita grubego			
7-Nitrobenzo(a)antracen	mięśniaki w miejscu podania	nowotwór złośliwy wątroby			
3-Nitroperylen	mięśniaki w miejscu podania	nowotwór złośliwy wątroby			
6-Nitrobenzo(a)piren	mięśniaki w miejscu podania				
3,7-Dinitrofluoranten	mięśniaki w miejscu podania				
3,9-Dinitrofluoranten	mięśniaki w miejscu podania				
1,3-Dinitropiren	mięśniaki w miejscu podania				
1,6-Dinitropiren	mięśniaki w miejscu podania, białaczka, gruczolakorak sutka	zwiększenie występowania nowotworu złośliwego wątroby, powstawanie mięśniaków jamy otrzewnej	rak przysadki mózgowej	wystąpienie białaczki szpikowej i gruczolakoraków płuc	występowanie nowotworu komórek płaskich nabłonka płuc
1,8-Dinitropiren	mięśniaki w miejscu podania, białaczka, gruczolakoraki sutka	powstawanie mięśniaków jamy otrzewnej, białaczka gruczolakoraki piersi	nowotwór złośliwy sutka		

kich. Niektóre z tych związków powodowały również transformację komórek. W badaniach *in vitro* i *in vivo* stwierdzono, że metabolity nitro-WWA mają działania mutagenne i klastogenne. Tworzą także związki addytywne z DNA, powodując jego uszkodzenie.

Nie ma wyników badań stwierdzających powiązanie między narażeniem na te substancje chemiczne a powstawaniem nowotworów u ludzi. Jednakże spaliny silników Diesla, w skład których wchodzi między innymi nitro-WWA, zostały uznane przez IARC jako czynnik prawdopodobnie rakotwórczy dla ludzi, na podstawie zwiększonej liczby zachorowań na raka płuc w grupach zawodowych narażonych na spaliny silników Diesla oraz wyników badań na zwierzętach doświadczalnych.

Analiza nitro-WWA w powietrzu

Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych badano przede wszystkim w powietrzu atmosferycznym.

W większości prac badawczych do analizy nitro-WWA stosowano chromatografię gazową (GC) z detektorem masowym (MSD) i z tandemowym detektorem masowym (MS/MS), z uprzednim frakcjonowaniem próbki badanej za pomocą chromatografii kolumnowej oraz wysoko sprawną chromatografię cieczową (HPLC). Stosowano również technikę GC z detektorem wychwyty elektronów (ECD) po redukcji nitrowych związków wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych do aminowych pochodnych i ich fluorowaniu oraz technikę

LC-GC z detektorem azotowo-fosforowym (NPD) do oznaczania karbazoli typu nitro-WWA.

Dimashki [7], do oznaczania nitrowych związków WWA w powietrzu atmosferycznym zastosował dwie techniki chromatograficzne: GC z wykorzystaniem spektrometrii masowej z negatywną jonizacją chemiczną (NICIMS) oraz wysoko sprawną chromatografię cieczową z detektorem fluorescencyjnym (FL), z uprzednim przeprowadzeniem tych związków w amino-WWA. Oznaczano te związki w powietrzu atmosferycznym w tunelu drogowym oraz w dwóch miastach – Birmigham (Wielka Brytania) i w Damaszku (Syria), w miesiącach zimowych. Próbkę pobierano na filtr z włókna szklanego pokryty teflonem, połączony z rurką zawierającą dwa krążki z pianki

poliuretanowej, przez 24 godziny z prędkością 0,65 – 0,75 m³/min. W próbkach pobranych w tunelu, zidentyfikowano 9-nitroantracen i 1-nitropiren oraz w fazie gazowej 1- i 2-nitronaftaleny. Natomiast w powietrzu atmosferycznym w tych dwóch miastach stwierdzono występowanie 1- i 2-nitronaftalenów, 9-nitroantracenu, 1-nitropirenu, 2-nitrofluorantenu oraz 7-nitrobenzo[a]antracenu. Nitronaftaleny oznaczono w fazie gazowej, natomiast 9-nitroantracen występował w dwu fazach – gazowej i zaadsorbowany na cząstkach stałych. Pozostałe nitrowe pochodne WWA były oznaczone na cząstkach stałych pyłu. Stężenie np. 1-nitropirenu w tunelu było w zakresie 0,44 ÷ 0,69 ng/m³, natomiast w powietrzu atmosferycznym dwóch badanych miast stężenia były porównywalne, w zakresie 0,019 ÷ 0,204 ng/m³ oraz 0,035 ÷ 0,387 ng/m³.

MacGrehan i współautorzy [8] badali nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym oraz w spalinach silnika Diesla stosując wysoko sprawną chromatografię ciecząową z dwoma różnymi detektorami: elektrochemicznym i fluoroscencyjnym. Wykorzystanie zjawiska fluorescencji było możliwe dzięki zastosowaniu kolumny redukcyjnej, która przekształcała nitro-WWA do ich aminopochodnych. Otrzymane amino-WWA wykazują silną fluorescencję, co umożliwiło zastosowanie do ich oznaczania detektora fluorescencyjnego. 1-Nitropiren był oznaczony we wzorcu cząstek stałych spalin Diesla oraz w próbkach powietrza atmosferycznego na obydwóch detektorach – elektrochemicznym na poziomie stężeń 60 ng/ml, oraz fluorescencyjnym – 10 ng/ml. Na cząstkach stałych oznaczono również 2-nitrofluoren, 9-nitroantracen, 7-nitrobenzo[a]antracen oraz 6-nitrobenzo[a]piren. Najlepszą oznaczalność tych związków uzyskiwano również na detektorze fluorescencyjnym.

W kraju została wykonana jedna praca badawcza, która dotyczyła identyfikacji i ilościowego oznaczania nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym Górnego Śląska [9]. Autor zastosował w tej pracy chromatografię kolumnową na kwasie krzemowym do wyodrębnienia nitro-WWA, a następnie przekształcenie w pentafluoropropylamidy, co umożliwiło oddzielenie tych związków od WWA. Do ich identyfikacji autor zastosował chromatografię gazową (GC) z detektorem masowym (MSD), natomiast do ilościowego oznaczania chromatografię gazową

z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). W badanych próbkach zidentyfikowano i oznaczono 2-nitrofluoren, 1-nitropiren oraz 3-nitrofluoranten. Stężenia tych związków były w zakresie 0,032 ÷ 0,35 ng/m³.

Ze względu na działanie rakotwórcze i mutagenne nitro-WWA konieczne jest wyjaśnienie zagadnienia narażenia zawodowego na te związki. Przypuszcza się, że substancje te występują w środowisku pracy wszędzie tam, gdzie eksploatowane są maszyny i inne urządzenia z silnikami spalinowymi, głównie Diesla.

Badania będą prowadzone w Centralnym Instytucie Ochrony Pracy – Państwowym Instytucie Badawczym w ramach pracy badawczej pt.: *Identyfikacja i oznaczanie wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych i ich nitropochodnych w procesach termo- i fotodestrukcji produktów ropopochodnych*.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Atkinson R., Arey J. *Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagen*. Environ. Health Perspect. 102 (4), 1994, s. 117 – 126
- [2] Helmig D., Atkinson R., Arey J., Harger W. P. *Formation of mutagenic nitrobenzopyranones and their occurrence in ambient air*. Atmospheric Environment. 26A, 1992, s. 1735 – 1745
- [3] Arey J., Atkinson R., Zielinska B., Aschmann S. *Nitroarene products from gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH and N₂O₅*. Inter J Chemical Kinetics. 21, 1989, s. 775 – 799
- [4] Yaffe D., Cohen Y., Arey J., Atkinson R., Grososky A. J. *Multimedia analysis of PAHs and Nitro-PAH daughter products in the Los Angeles Basin*. http://polysepp.ucla.edu/Publications/Papers_PDF/pah2000_final.pdf, 2000
- [5] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Diesel and Gasoline Engine Exhausts and Some nitroarenes*. IARC International Agency for Research on Cancer 46, Lyon 1989, s. 1 – 458
- [6] *Tenth Report on Carcinogens*. Environmental Health Perspectives (EHP) Online, <http://ehp.niehs.nih.gov>
- [7] Dimashki M., Harrad S., Harrison R. M. *Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities*. Atmospheric Environment 34, 2000, s. 2459 – 2469
- [8] MacGrehan W.A., May W.E., Yang S.D., Benner B.A. Jr. *Determination of Nitro Polinuclear Aromatic Hydrocarbons in air and Diesel particulate matter using liquid chromatography with electrochemical and fluorescence detection*. Anal. Chem. 60, 1988, s. 194 – 199
- [9] Warzecha L.: *Nitroarenes in airborne particulate organic extract collected from Upper Silesia – Identification and quantitative analysis*. Chem. Anat. 38, 1993, s. 303 – 313

W rozporządzeniu 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 [1] zostały zawarte nowe kryteria oceny zagrożenia nielaserowym promieniowaniem optycznym w środowisku pracy. Wejdą one w życie **19 czerwca 2003 r.** Bezpośrednią konsekwencją tego faktu będzie obowiązek dokonywania oceny zagrożenia tym promieniowaniem według tych kryteriów. Prezentowany artykuł ma na celu przedstawienie różnic między obecnymi a nowymi kryteriami oraz wyjaśnienie niektórych kwestii, które mogą wynikać na tle interpretacji nowych kryteriów.

Promieniowanie optyczne, obejmujące promieniowanie nadfioletowe (UV), widzialne (VIS) oraz podczerwone (IR) jest zarówno naturalnym składnikiem promieniowania słonecznego jak i wytwarzane jest sztucznie w celu wykorzystywania go w procesach technologicznych, medycynie czy kosmetyce. Jest ono również produktem ubocznym działalności zawodowej człowieka. Zwykle obszar promieniowania nadfioletowego i podczerwonego dzieli się na pasma A (bliskie), B (średnie) i C (dalekie). Zgodnie z Polską Normą PN-64/E-01005 [2] pasma te w przypadku nadfioletu obejmują następujące długości fal:

UV-A: 315 ÷ 400 nm
UV-B: 280 ÷ 315 nm
UV-C: 100 ÷ 280 nm

a w przypadku podczerwieni:

IRA: 780 ÷ 1400 nm
IRB: 1400 ÷ 3000 nm
IRC: 3000 ÷ 1 mm.

Najczęściej przyjmuje się, że zakres promieniowania widzialnego zawiera się w przedziale 400 ÷ 780 nm i nie jest on już dzielony na podzakresy.

Promieniowanie optyczne jest ważnym czynnikiem środowiska o dużej aktywności biologicznej, niezbędnym do