

ZBIGNIEW BARAŃSKI

OCENA NARAŻENIA ZAWODOWEGO PRACOWNIKÓW NA WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE W WYTWÓRNIACH MAS BITUMICZNYCH

EVALUATION OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO AROMATIC POLYCYCLIC HYDROCARBONS IN A BITUMINOUS PULP PLANTS

Z Sekcji Aparatury Specjalnej Terenowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Łęborku
Dyrektor: mgr inż. W. Kościelna

Oznaczono zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w powietrzu na stanowiskach pracy w dwóch zakładach na terenie działalności TSSE w Łęborku, w latach 1977–1989. Podjęto próbę oceny narażenia zawodowego pracowników na WWA.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zanieczyszczają w sposób istotny środowisko naturalne człowieka. Wiele z nich jak np. benzo(a)piren, chryzen, benzo(c)fenantren, indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(g,h,i)perylen, dwubenzo(a,h)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, dwubenzo(a,h)piren, dwubenzo(a,i)piren i benzo(a)antracen wykazują silne działanie kancerogenne i mutagenne [5, 6, 9].

Najczęstszym źródłem zanieczyszczenia WWA środowiska człowieka są procesy technologiczne, gdzie zachodzi piroliza węgla, drewna i wysoko wrzących frakcji ropy naftowej [1, 5].

Wszystkie metody zmierzające do identyfikacji i oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wymagają wyodrębnienia tych związków z badanego materiału oraz wstępnego ich oczyszczenia. W tym celu stosuje się ekstrakcję WWA rozpuszczalnikami organicznymi, z których benzen jest najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji WWA z płynów atmosferycznych [2, 6, 7, 8, 9].

Najbardziej rozpowszechnioną metodą rozdziału jest chromatografia cienkowarstwowa z zastosowaniem nośników organicznych, polecanych przez IUPAC np. celulozy acetylowanej [8, 9].

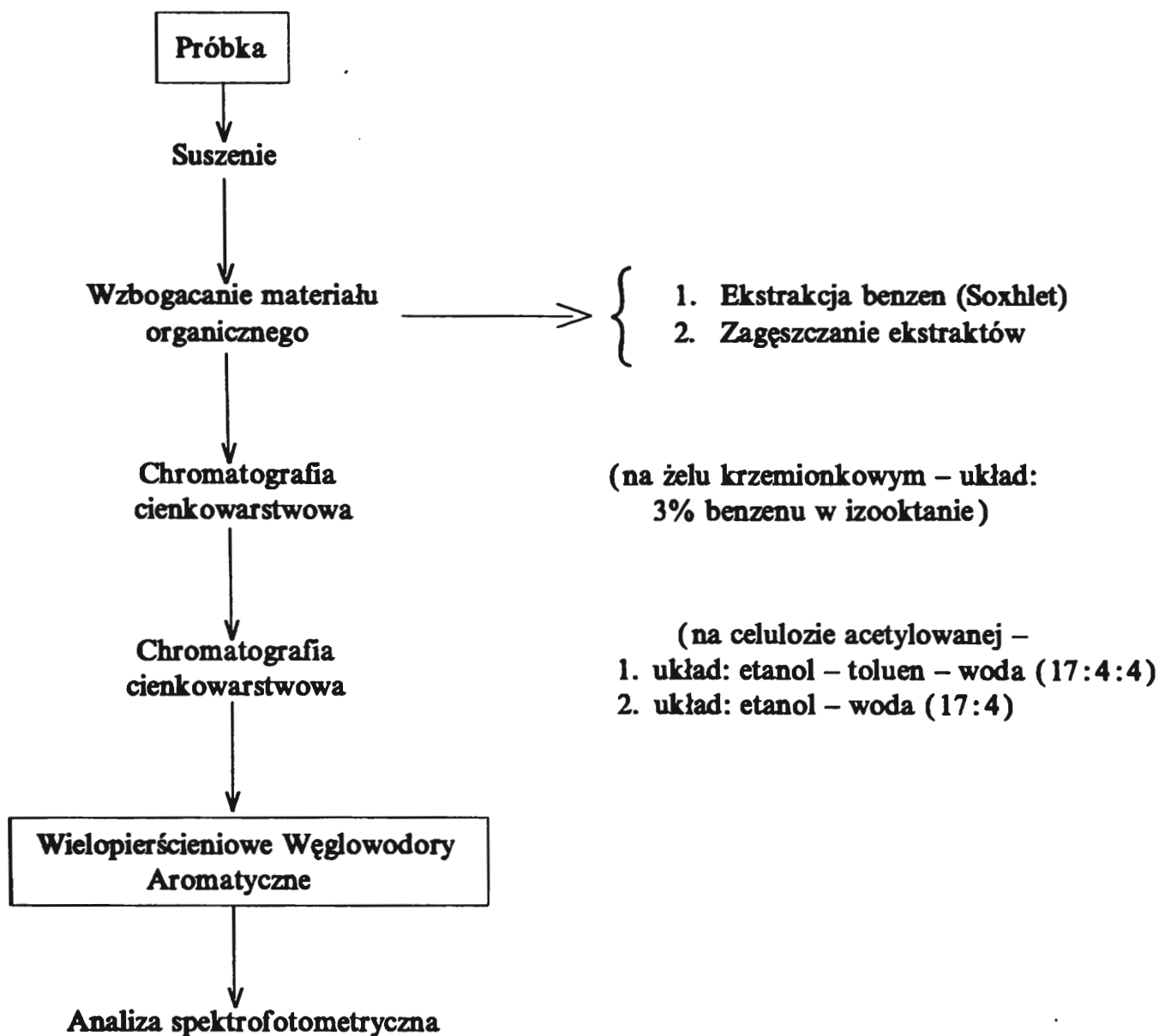
Proces izolacji i oznaczania WWA na drodze chromatografii gazowej staje się ostatnio jedną z najczęściej stosowanych metod jakościowego i ilościowego oznaczania omawianych związków.

MATERIAŁ I METODYKA

Pyły znajdujące się w powietrzu atmosferycznym pobierano za pomocą podwójnego sącza z bibuły filtracyjnej *Whatman GF/C* o średnicy 4,7 cm poprzez przepuszczanie przez sącze powietrza o objętości około 3 m³. Sączki ekstrahowano w aparacie *Soxhleta* za pomocą benzenu przez 8 godzin.

WWA zawarte w ekstrakcie (próbki z lat 1985–1987) izolowano metodą podwójnej chromatografii cienkowarstwowej. Powstałe pasma zdejmowano w świetle UV, eluowano i w eluacie oznaczono

zawartość poszczególnych węglowodorów metodą spektrofotometryczną [8] – schemat analizy WWA przedstawiono na ryc. 1.



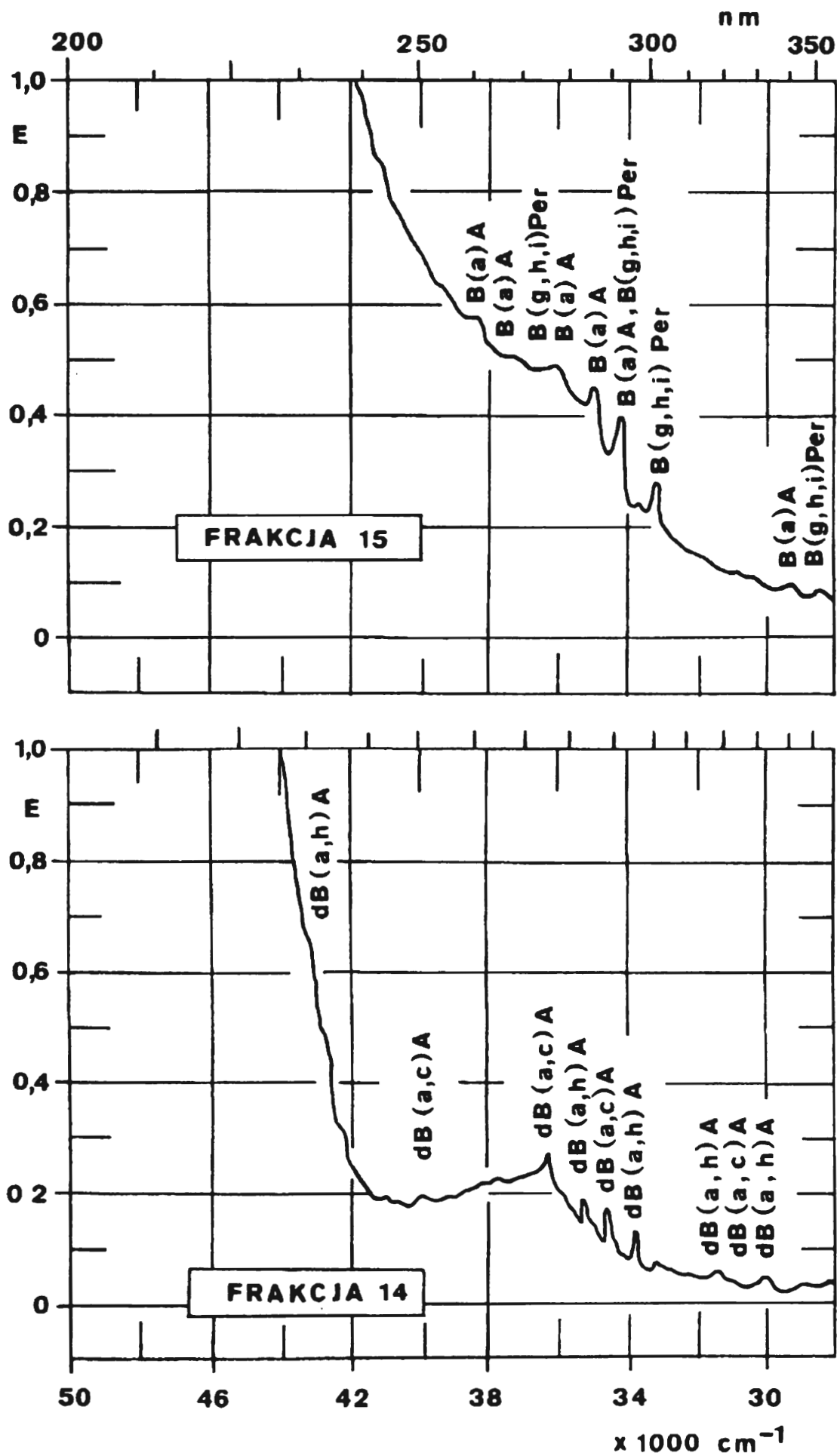
Ryc. 1. Schemat wydzielania WWA w próbkach zanieczyszczeń środowiska metodą podwójnej chromatografii cienkowarstwowej.

Fig. 1. The scheme of isolation of environmental pollutants from atmospheric air samples by double thin layer chromatography.

Dla mieszanin o nieznanym składzie, nawet jeżeli uprzednio zostały rozdzielone za pomocą chromatografii cienkowarstwowej oznaczenia zawartości są trudne, a precyzja pomiarów tym większa im mniej skomplikowana mieszanina [9].

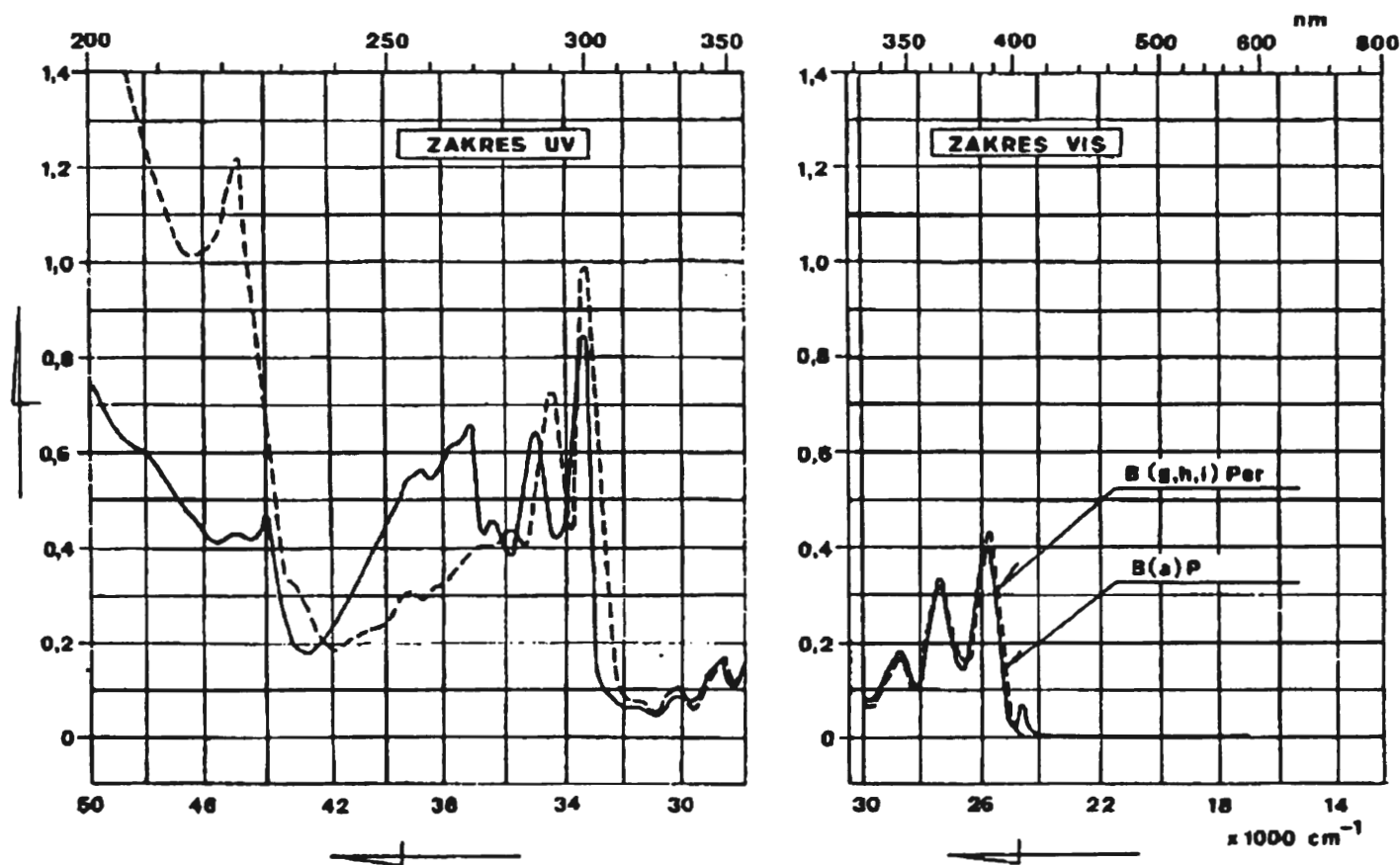
Na ryc. 2 przedstawiono przykładowe widmo w nadfiolecie wydzielonych dwóch pasm WWA metodą podwójnej chromatografii cienkowarstwowej, z której ewidentnie wynika, że pasma poszczególnych indywidualnych węglowodorów zachodzą na siebie. Należy wziąć pod uwagę fakt, że w środowiskowych próbkach WWA znajduje się znaczna ilość ich alkilowych pochodnych, których widma wykazują na ogół batochromowe przesunięcia maksimów absorpcji związane z substytucją [9].

Powoduje to błędy w oznaczaniu WWA metodą UV. Analizę ilościową utrudnia także interferencja pasm absorpcji różnych WWA. Widma UV benzo(a)pirenu i benzo(g,h,i)peryenu są praktycznie identyczne (ryc. 3).



Ryc. 2. Widmo absorpcji w UV frakcji chromatograficznych węglowodorów aromatycznych z zanieczyszczeń powietrza.

Fig. 2. UV spectrum of the chromatographic fractions of aromatic hydrocarbons from air pollutants.



Ryc. 3. Widmo absorpcyjne w zakresie UV VIS benzo(a)pirenu i benzo(g,h,i)perylenu.
Fig. 3. UV VIS Spectrum of benzo(a)pyrene and benzo(g,h,i)pyrene.

Biorąc to pod uwagę celowym wydawało się opracowanie możliwie prostej, mniej czasochłonnej, a jednocześnie selektywnej metody, pozwalającej określić stopień zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego tymi związkami.

Zasada oznaczania

Pyły znajdujące się w powietrzu atmosferycznym pobierano j.w. WWA zawarte w ekstrakcie wzbogacano metodą chromatografii kolumnowej na tlenku glinu [3, 9], a następnie poddawano analizie chromatograficznej.

Odczynniki i roztwory

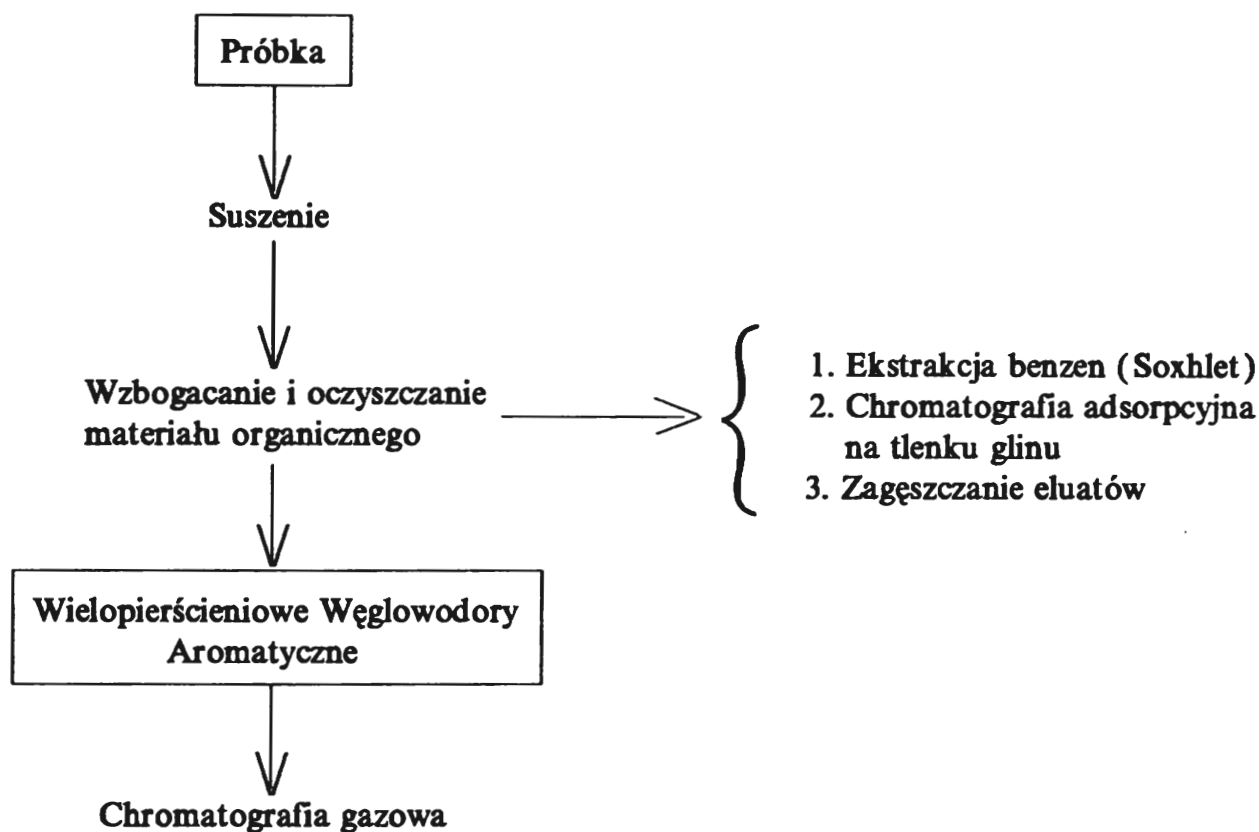
1) Benzen do spektroskopii fluorescencyjnej firmy *Merck*; 2) tlenek glinu I stopień aktywności firmy *Merc*, ogrzewany w 110°C przez 16 godzin i przechowywany w eksykatorze, a po ostudzeniu dezaktywowany 5% dodatkiem do wody redestylowanej. Używany następnego dnia po dodaniu wody; 3) wypełnienie do kolumny chromatografu gazowego: 10% OV-17 i 10% OV-101 (1 : 4) na chromosorbie WAW 80/100 mesh; 4) wzorce WWA: dwufenyl, naftalen, antracen A, perylen Per firmy P.P.H POCh-Gliwice; piren P, fluoranten F firmy *Riedel-de Haen*; fenantren, benzo(a)piren B(a)P, dwubenzo(a,c)antracen dB(a,c)A, dwubenzo(a,h)antracen dB(a,h)A, 11H-benzo(a)fluoren 11H-B(a)Flu, 11H-benzo(b)fluoren 11 H-B(b)Flu, benzo(g,h,i)perylene B(g,h,i)Per, benzo(a)antracen B(a)A, benzo(b)antracen B(b)A, chryzen firmy *Fluka AG*; inden firmy *BDH Chemicals Ltd*; duren firmy *Loba Feinchemie*. Sporządzano benzenowe roztwory podstawowe wymienionych substancji wzorcowych, zawierające 40 μg wzorca w 1 cm^3 . Z roztworów tych sporządzano szereg rozcieńczeń zawierających 1, 2, 4, 6, 8, 10, 14, 18, 20, 40 μg wzorca w 1 cm^3 benzenu; 5) chlorek wapnia cz.-bezwodny.

Aparatura

1) Aparaty *Soxhleta*; 2) wyparka obrotowa; 3) próbki kolorymetryczne 10 cm³; 4) chromatograf gazowy typ N-503 z detektorem wychwytu elektronów ECD ze źródłem niklowym Ni-63 i kolumną szklaną 2.5 m, o średnicy wewn. 4 mm. Warunki pracy: temp. kolumny 280°C, temp. dozownika 300°C, temp. detektora 300°C, gaz nośny-azot o prędkości przepływu 60 cm³/min, czułość pracy elektrometru 1×10^{-11} A.

Metoda oznaczania

Schemat toku analitycznego przedstawiono na ryc. 4.



Ryc. 4. Schemat analizy WWA w próbkach zanieczyszczeń środowiska metodą chromatografii gazowej.

Fig. 4. Scheme of gas chromatographic analysis of APH in samples of environmental pollutants.

Oczyszczone i wzbogacone eluaty WWA zagęszczano na wyparce obrotowej do objętości 1 cm³. Do chromatografu gazowego wstrzykiwano po 5 μ l benzenowych roztworów wzorcowych (ryc. 5) oraz po 5 μ l ekstraktów próbek badanych (ryc. 6). Otrzymano na taśmie chromatograficznej piki identyfikowane na podstawie czasów retencji z pikami uzyskanymi po wstrzyknięciu roztworów wzorcowych. Zawartość badanych związków oznaczono metodą krzywej wzorcowej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tab. I zamieszczono średnie stężenie ważone aerozoli, sumy węglowodorów wielopierścieniowych w przeliczeniu na frakcję rozpuszczalną w benzenie i benzo(a)pirenu na identycznych stanowiskach pracy w Zakładzie A w latach 1977–1989.

W podobnym ujęciu przedstawiono w tab. II wyniki pomiarów w Zakładzie B.

Tabela I. Zestawienie wyników badań średnich stężeń ważonych aerozoli, ekstraktu benzenowego i benzo(a)pirenu przeprowadzonych w Zakładzie „A” w latach 1977–1989
Tabulation of weighted means of the concentrations of aerosols, benzene extract and benzo(a)pyrene, determined in Plant "A" in years 1977–1989

Substancje oznaczane	Stanowisko pomiarowe	Rok badania					
		1977	1978	1981	1985/86 *	1986/87 *	1988/89 **
Aerozole mg/m ³	Operator otaczarki	–	–	–	7.93 ± 2.38	4.39 ± 0.46	4,36 ± 3.78
	Pomocnik operatora otaczarki	–	–	–	7.97 ± 2.28	3.84 ± 0.40	4.61 ± 3.59
	Palacz kotłów	–	–	–	9.35 ± 3.04	–	5.36 ± 3.02
Ekstrakt benzenowy mg/m ³	Operator otaczarki	0.41 ± 0.07	0.44 ± 0.16	–	0.57 ± 0.11	0.34 ± 0.22	0.11 ± 0.02
	Pomocnik operatora otaczarki	0.43 ± 0.11	0.39 ± 0.14	–	0.55 ± 0.10	0.30 ± 0.19	0.12 ± 0.02
	Palacz kotłów	0.51 ± 0.23	–	–	0.59 ± 0.12	–	0.13 ± 0.03
Benzo(a)piren µg/m ³	Operator otaczarki	–	–	–	11.15 ± 5.37	3.70 ± 2.73	0.64 ± 0.43
	Pomocnik operatora otaczarki	–	–	–	10.86 ± 5.91	3.24 ± 2.39	0.81 ± 0.73
	Palacz kotłów	–	–	–	4.84 ± 4.27	–	1.31 ± 1.63

* frakcje benzenowe WWA poddane analizie metodą podwójnej chromatografii cienkowarstwowej

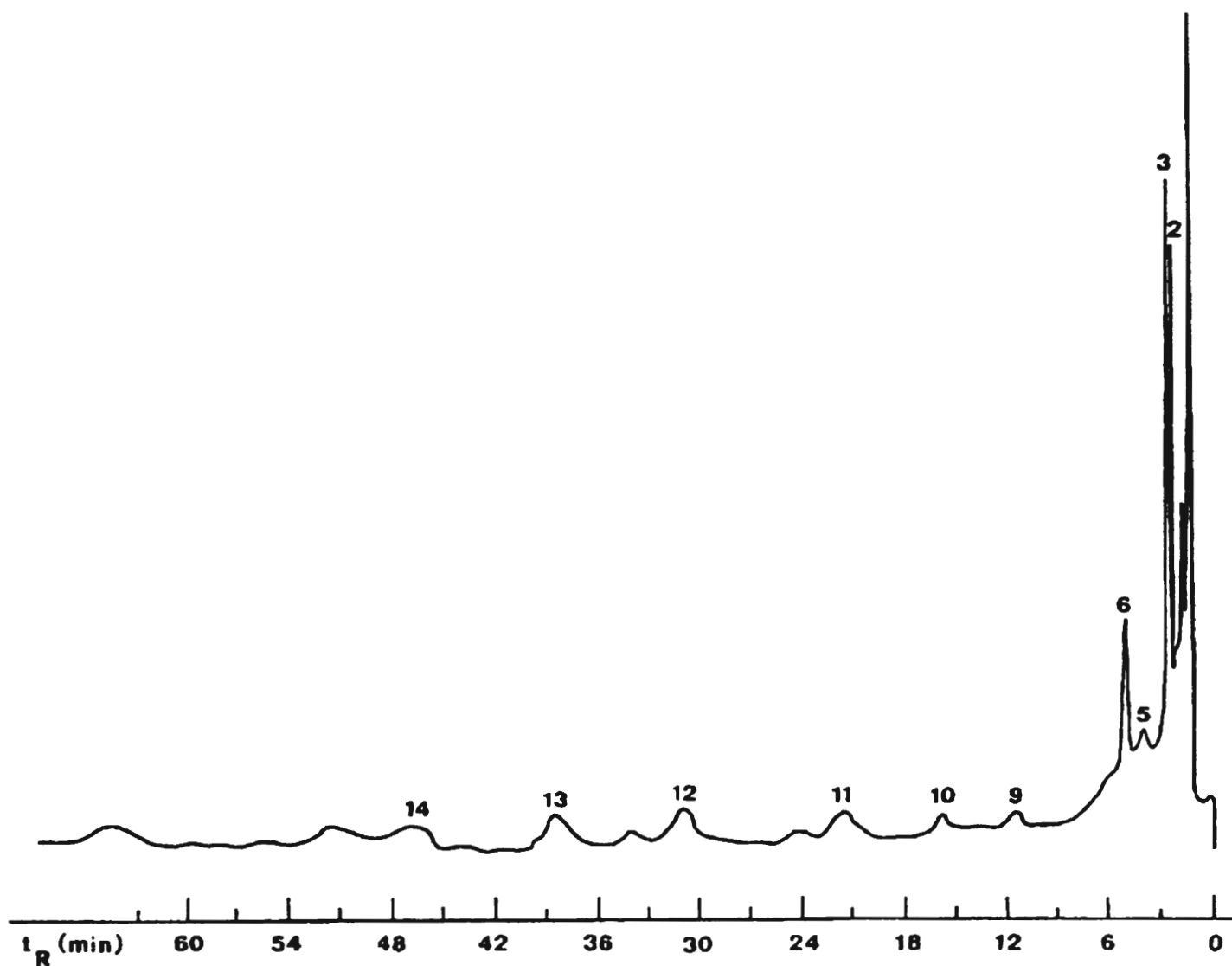
** frakcje benzenowe WWA poddane analizie metodą chromatografii gazowej

Tabela II Zestawienie wyników badań średnich stężeń ważonych aerozoli, ekstraktu benzenowego i benzo(a)pirenu przeprowadzonych w Zakładzie „B” w latach 1977–1989
 Tabulation of weighted means of the concentrations of aerosols, benzene extract and benzo(a)pyrene, determined in Plant "B" in years 1977–1989

Substancje oznaczane	Stanowisko pomiarowe	Rok badania					
		1977	1978	1981	1985/86 *	1986/87 *	1988/89 **
Aerozole mg/m ³	Operator otaczarki	–	–	–	8.62 ± 5.56	4.12 ± 0.44	1,30 ± 0.58
	Pomocnik operatora otaczarki	–	–	–	8.64 ± 5.41	3.61 ± 0.39	2.82 ± 2.87
	Palacz kotłów	–	–	–	8.69 ± 4.99	–	5.55 ± 3.73
Ekstrakt benzenowy mg/m ³	Operator otaczarki	0.45 ± 0.15	0.22 ± 0.15	0.35 ± 0.10	0.64 ± 0.37	0.37 ± 0.25	0.15 ± 0.10
	Pomocnik operatora otaczarki	0.46 ± 0.16	0.23 ± 0.15	0.31 ± 0.09	0.65 ± 0.34	0.32 ± 0.22	0.18 ± 0.11
	Palacz kotłów	0.47 ± 0.19	0.27 ± 0.11	–	0.70 ± 0.23	–	0.27 ± 0.14
Benzo(a)piren µg/m ³	Operator otaczarki	–	–	–	7.13 ± 7.82	3.70 ± 3.63	0.53 ± 0.46
	Pomocnik operatora otaczarki	–	–	–	8.14 ± 8.19	3.17 ± 3.11	0.51 ± 0.48
	Palacz kotłów	–	–	–	12.19 ± 10.40	–	0.57 ± 0.54

* frakcje benzenowe WWA poddane analizie metodą podwójnej chromatografii cienkowarstwowej

** frakcje benzenowe WWA poddane analizie metodą chromatografii gazowej

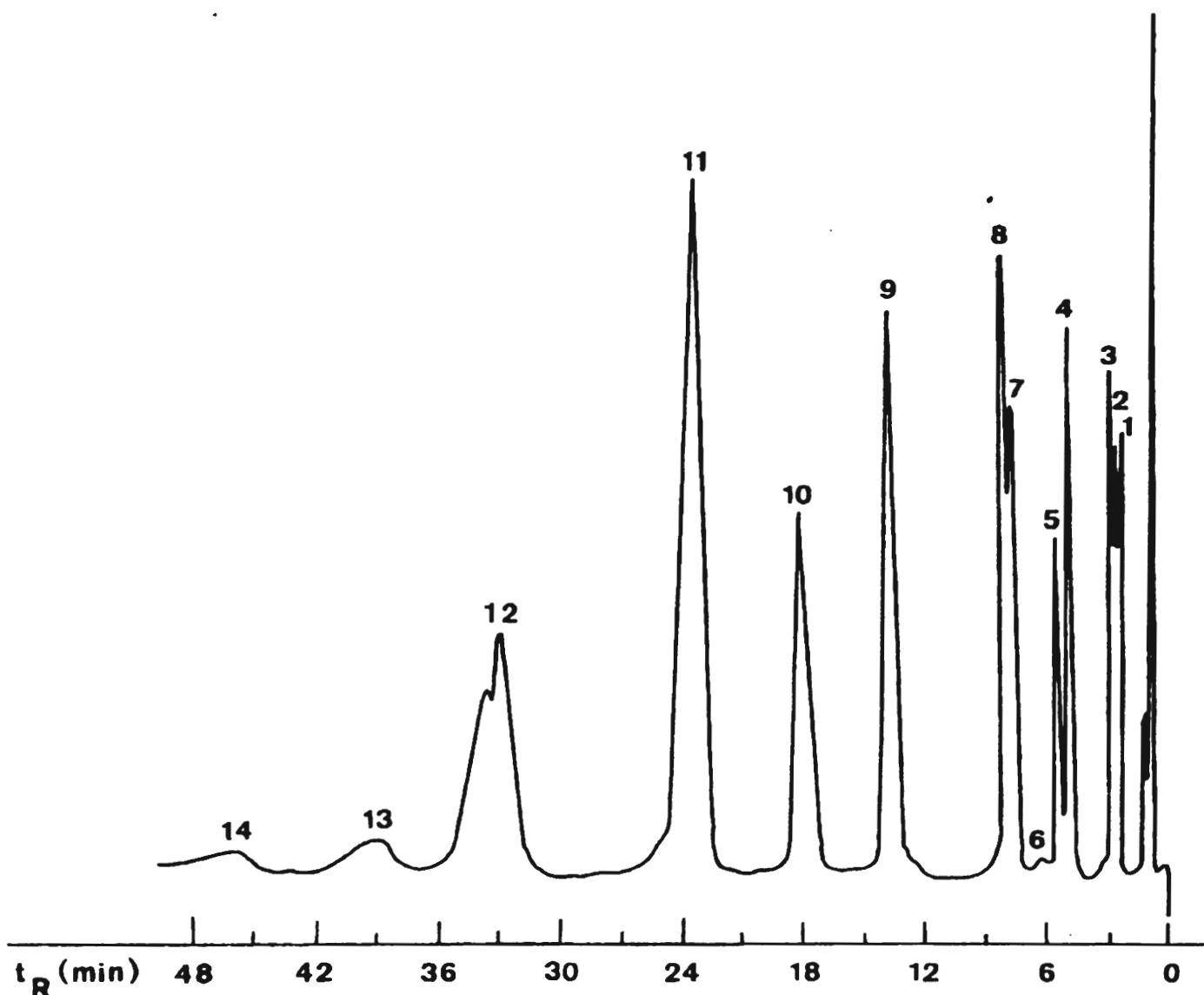


Ryc. 5. Chromatogram uzyskany po nastrzyknięciu 5 μ l benzenowego roztworu wzorcowego WWA. (Warunki pracy chromatografu w metodyce). 1 – durene i A, 2 – naftalen, 3 – dwufenyl, 4 – P, 5 – inden, 6 – fenentren, 7 – 11H-B(b)Flu, 8 – 11H-B(a)Flu, 9 – B(a)A, 10 – B(a)P, 11 – B(g,h,i)Per, 12 – dB(a,c)A, 13 – dB(a,h)A, 14 – Per, 15 – chryzen.

Fig. 5. Chromatogram obtained after injection of 5 μ l of standard solution of APH in benzene. (Working conditions of the chromatograph – cf. Methods. 1 – durene i A, 2 – naphthalene, 3 – biphenyl, 4 – P, 5 – indene, 6 – phenanthrene, 7 – 11H-B(b)Flu, 8 – 11H-B(a)Flu, 9 – B(a)A, 10 – B(a)P, 11 – B(g,h,i)Per, 12 – dB(a,c)A, 13 – dB(a,h)A, 14 – Per, 15 – chrysene.

Ocenę wyników badań można przeprowadzić przyjmując jako kryterium normatywy higieniczne lub przez względne porównanie wyników oznaczeń, odnosząc obecnie uzyskane wyniki do wyników pomiarów z poprzednich lat.

W normalizacji związków rakotwórczych najważniejszą sprawą jest zbliżenie się faktycznych stężeń do dopuszczalnego przez normę poziomu aż do poziomu zerowego włącznie. Poziom zerowy tj. najniższy poziom progowy wykrycia bliskich zeru stężeń związków rakotwórczych należy przyjąć jako najbardziej racjonalny i uzasadniony. Przyjętą normę NDS (najwyższe dopuszczalne stężenie) kancerogenu należy traktować jako zmienną, nawet jeśli zostanie utrzymana na poziomie zerowym, ze względu na postęp jaki dokonuje się w technice pomiarowej.



Ryc. 6. Chromatogram uzyskany po nastrzyknięciu 5 μ l ekstraktu benzenowego WWA z próbki zanieczyszczeń środowiska.

Fig. 6. Chromatogram obtained after injection of 5 μ l of a benzene extract of APH from environmental air pollutants.

Wykorzystanie normatywów higienicznych dotyczące zawartości w powietrzu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zależy właśnie od wybranej metody analitycznej [2, 4].

Ponadto istnieją zadaniowe przeszkody w ustalaniu normatywów higienicznych dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Wynikają one ze złożonych kompozycji różnych mieszanin, w których występują one w przemyśle, a co za tym idzie i złożonej ekspozycji pracowników (tabela III i tabela IV).

Interpretacja otrzymanych wyników okazała się trudna ze względu na to, że brak jest wartości NDS w Polsce dla WWA na stanowiskach pracy. Dotychczas ukazały się jedynie dwie wartości normatywne [2, 4], a mianowicie:

- dopuszczalne stężenie frakcji pyłu rozpuszczalnej w benzenie wg normy USA, 0,2 mg/m³,
- dopuszczalne stężenie benzo(a)pirenu wg normy ZSRR, 0,00015 mg/m³.

Tabela III. Zestawienie średnich stężeń ważonych w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wyizolowanych i oznaczonych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu na badanych stanowiskach pracy w Zakładzie „A” w latach 1985–1989
 Tabulation of weighted means of the concentrations (in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) of APH isolated from air in Plant "A" in years 1985–1989

Związek oznaczony	Operator otaczarki			Pomocnik operatora			Palacz kotłów		
	Rok badania								
	1985/86	1986/87	1988/89	1985/86	1986/87	1988/89	1985/86	1986/87	1988/89
Antracen	–	–	7.62	–	–	8.34	–	–	21.94
Naftalen	–	–	40.38	–	–	40.60	–	–	41.24
Dwufenyl	–	–	0.60	–	–	0.58	–	–	0.50
Fluoranten	0.11	–	0.55	0.12	–	0.58	0.43	–	0.68
Fenantren	1.31	–	–	2.89	–	–	1.84	–	–
Fluoren	1.32	–	–	3.00	–	–	4.44	–	–
Piren	7.22	1.91	0.93	6.41	1.64	1.19	5.34	–	1.97
11H-benzo-(a)fluoren	–	–	0.10	–	–	0.10	–	–	0.10
Benzo(a)antracen	0.83	4.20	0.03	0.73	3.60	0.02	0.42	–	0.07
Benzo(a)piren	1.15	3.70	0.64	10.86	3.24	0.81	4.84	–	1.31
Dwubenzo-(a,h)antracen	2.52	2.92	–	2.41	2.50	0.07	2.10	–	0.30
Dwubenzo-(a,c)antracen	1.71	3.70	0.28	2.03	3.17	0.35	1.83	–	0.54
Benzo(g,h,i)perylen	4.34	3.61	0.10	4.62	3.09	0.09	6.02	–	0.05
Perylen	8.67	5.20	7.88	7.84	4.46	9.17	2.17	–	13.04
Chryzen	–	3.44	8.50	–	3.01	8.53	–	–	9.45
Benzo(k)fluoranten	6.82	1.21	–	6.02	1.04	–	3.66	–	–
Benzo(b)fluoranten	2.32	–	–	2.03	–	–	3.86	–	–

Przeprowadzone badania pozwalają na porównawczą analizę wyników. Zarówno średnie stężenia ważne aerozoli oraz ekstraktu benzenowego jak i benzo(a)pirenu oznaczone na stanowiskach pracy po corocznym remoncie maszyn i urządzeń produkcyjnych, w porównaniu do analogicznych danych otrzymanych w latach następnych wahają się w dość dużych granicach, co przedstawia tabela I i tabela II.

Poziomy stężenie substancji szkodliwych w powietrzu w Zakładzie A obrazuje ryc. 7. Zróżnicowane poziomy stężenie pyłu, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wyrażone w przeliczeniu na ilość substancji rozpuszczalnych w benzenie i benzo(a)pirenu, występujące w Zakładzie B obrazuje ryc. 8.

Serie oznaczeń wykonane w ww. Zakładach na przełomie lat 1985/86 i 1986/87 ujawniły prawie dwukrotny spadek średnich stężeń ważonych aerozoli i dwukrotne zmniejszenie się stężeń węglowodorów policyklicznych w przeliczeniu na frakcję rozpuszczalną w benzenie oraz prawie trzykrotny spadek stężenia benzo(a)pirenu. Na

Tabela IV. Zestawienie średnich stężeń ważonych w $\mu\text{g}/\text{m}^3$ wyizolowanych i oznaczonych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu na badanych stanowiskach pracy w Zakładzie „B” w latach 1985–1989

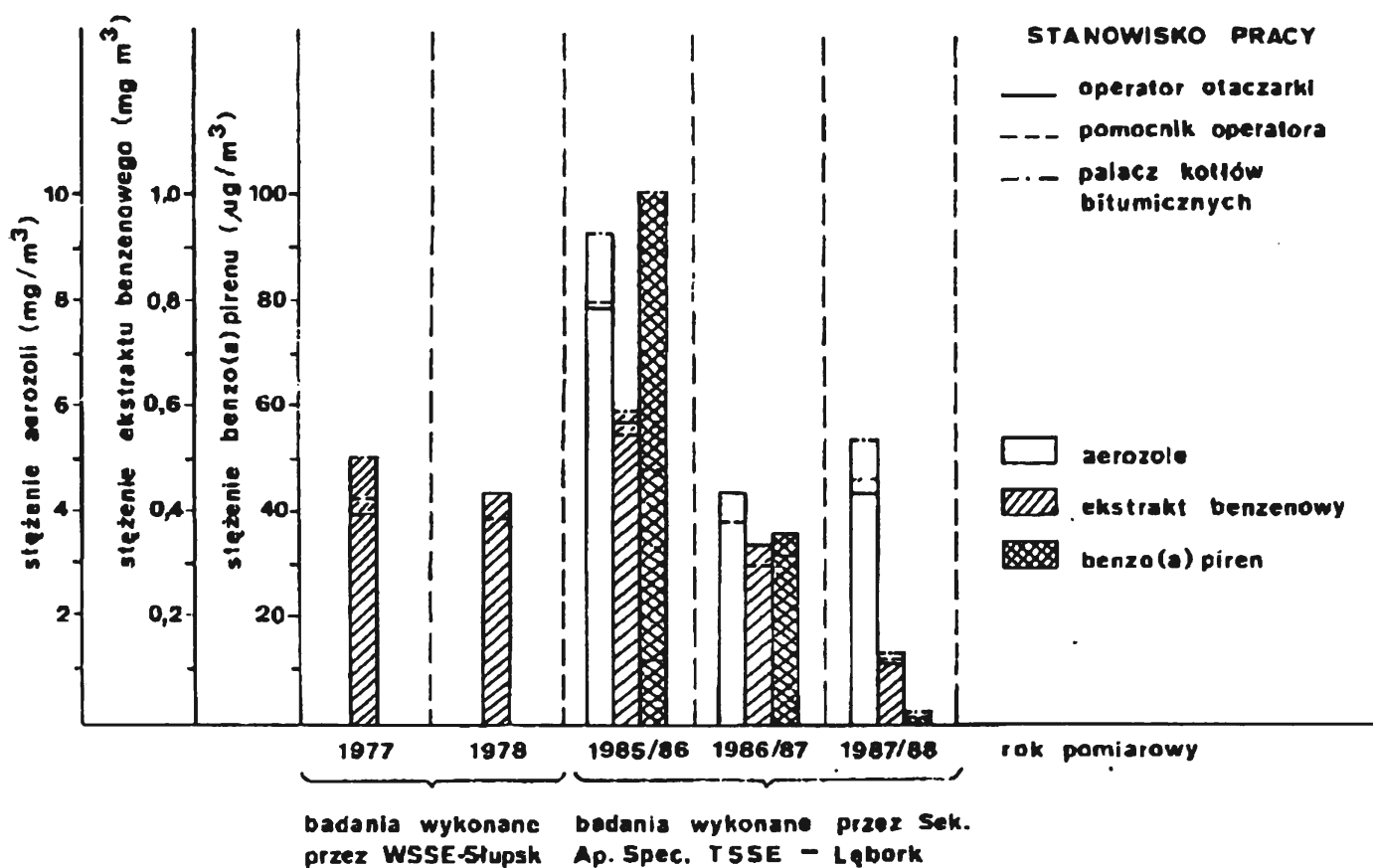
Tabulation of weighted means of the concentrations (in $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) of APH isolated from air in Plant "B" in years 1985–1989

Związek oznaczony	Operator otaczarki			Pomocnik operatora			Palacz kotłów		
	Rok badania								
	1985/86	1986/87	1988/89	1985/86	1986/87	1988/89	1985/86	1986/87	1988/89
Antracen	–	–	19.70	–	–	22.67	–	–	31.60
Naftalen	–	–	59.08	–	–	72.41	–	–	112.39
Dwufenyl	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fluoranten	4.51	–	–	2.62	–	–	3.47	–	–
Fenantren	5.51	–	–	5.69	–	–	6.63	–	–
Fluoren	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Piren	2.52	2.71	4.63	2.31	2.33	4.10	2.01	–	2.52
11H-benzo-(a)fluoren	–	–	0.13	–	–	0.41	–	–	1.27
Benzo(a)antracen	1.83	4.20	0.05	1.53	3.60	0.06	1.02	–	0.07
Benzo(a)piren	7.13	3.70	0.53	8.14	3.17	0.51	12.19	–	0.57
Dwubenzo-(a,h)antracen	6.63	1.75	–	5.93	1.59	0.10	5.01	–	0.40
Dwubenzo-(a,c)antracen	1.87	3.76	1.13	1.82	3.22	1.26	2.23	–	1.66
Benzo(g,h,i)perylene	3.26	–	0.52	3.34	–	0.48	4.03	–	3.60
Perylen	3.65	–	–	3.81	–	1.05	5.01	–	4.20
Chryzen	–	3.24	6.93	–	2.78	6.94	–	–	6.96
Benzo(k)fluoranten	3.12	2.12	–	3.22	1.82	–	4.11	–	–
Benzo(b)fluoranten	1.72	–	–	1.53	–	–	1.32	–	–

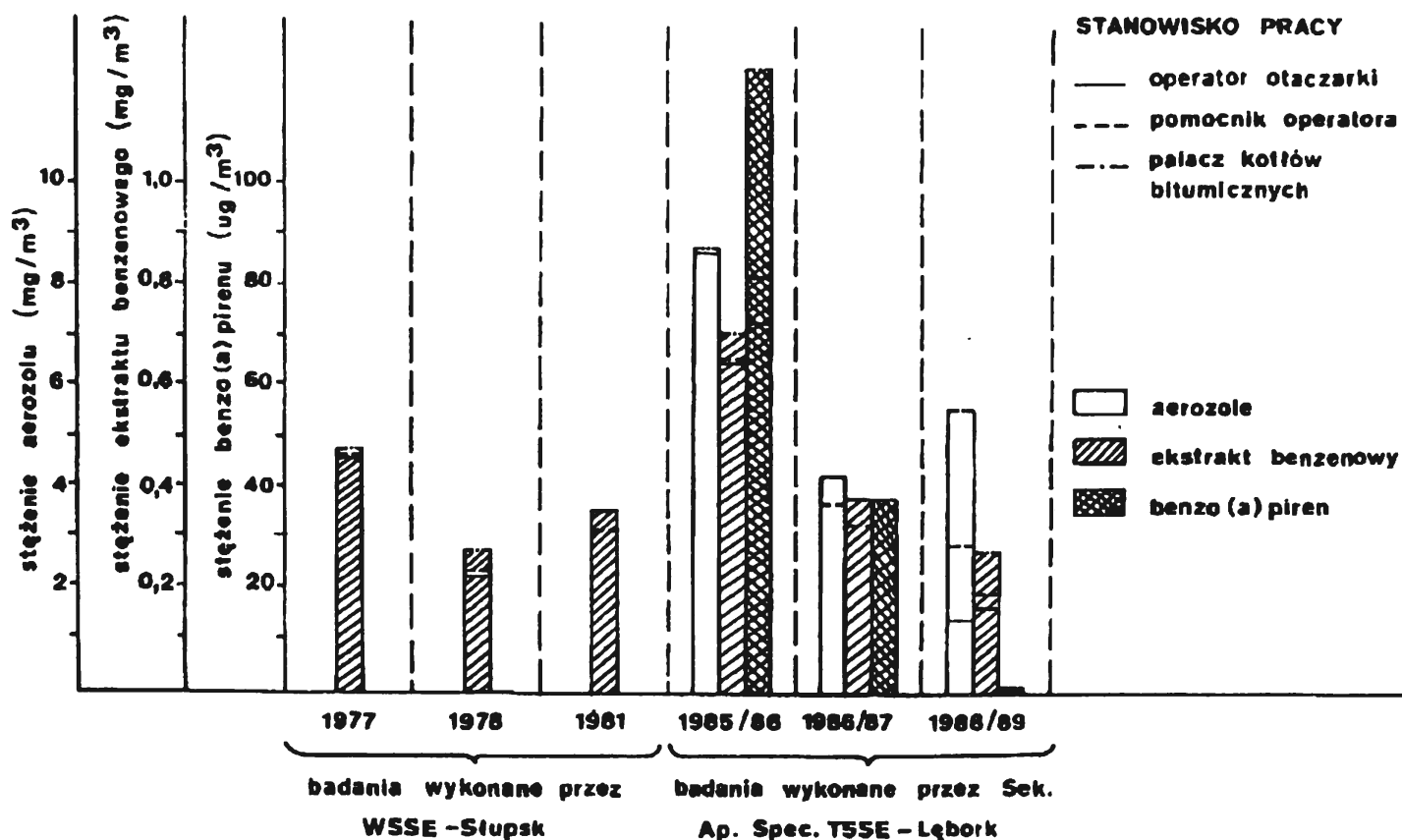
poziom stężeń benzo(a)pirenu z pewnością w dużym stopniu wpływa rodzaj asfaltu użytego do produkcji masy bitumicznej. Z tego powodu dla oceny zmiennych warunków porównuje się obok benzo(a)pirenu zawartość w powietrzu węglowodorów rozpuszczalnych w benzenie oraz stężenie aerozoli, co również odzwierciedla sumę aromatycznych węglowodorów wielopierścieniowych. Tak przeprowadzona analiza porównawcza pozwala wskazać, że w innych latach działania podjęte na rzecz poprawy warunków pracy były działaniami „pozornymi”, tzn. nie zanotowano spadku stężeń ważonych aerozoli bądź stężeń ważonych węglowodorów policyklicznych.

Należy podjąć następne kroki zmierzające do poprawy warunków pracy poprzez prace modernizacyjne wraz z zastosowaniem nowych rozwiązań technicznych, ograniczających emisję zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego.

Spadek stężenia WWA i benzo(a)pirenu na badanych stanowiskach, przy niezmiennym stężeniu aerozoli w powietrzu, świadczy o zmiennym składzie używanego asfaltu do produkcji masy bitumicznej, zmianie receptury lub zmianie jej składników (badania w roku 1988/89).



Ryc. 7. Poziomy stężenie substancji szkodliwych w powietrzu stanowisk pracy w Zakładzie A.
Fig. 7. Concentrations of noxious substances in air of Plant "A".



Ryc. 8. Poziomy stężenie substancji szkodliwych w powietrzu stanowisk pracy w Zakładzie B.
Fig. 8. Concentrations of noxious substances in air of Plant "B".

Pewne odstępstwa wyników pomiarowych stężeń aerozoli i stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, jako frakcja benzenowa lub jako benzo(a)piren w powietrzu atmosferycznym na stanowiskach pracy, świadczą o zależności analiz od panujących warunków zewnętrznych w danym dniu.

Ponadto na badanych stanowiskach pracy obserwuje się obniżenie poziomu stężeń niektórych substancji m.in.: benzo(a)antracenu, dwubenzo(a,h)antracenu, dwubenzo(a,c)antracenu i benzo(g,h,i)perylenu przy podwyższonej zawartości perylenu, chryzenu i fluorantenu (tabela III i tabela IV).

Przyjmując jako kryterium normatywy higieniczne, ocenę warunków pracy oparto na porównaniu średniego stężenia ważonego z ww. normatywami, uznając warunki za bezpieczne jeśli:

$$\bar{c}_w < \text{NDS}$$

tzn. średnie stężenie ważone jest mniejsze od wartości przyjętego NDS, natomiast za szkodliwe gdy:

$$\bar{c}_w > \text{NDS}$$

czyli średnie stężenie ważone jest większe od wartości określonej normą.

Przy zastosowaniu kryterium oceny – $0,2 \text{ mg/m}^3$ dla frakcji benzenowej WWA wynika, że w latach 1977–1989 wszystkie stanowiska pracy w obydwu zakładach można zaliczyć do niebezpiecznych – odpowiednio krotność NDS dla Zakładu A 1,5–3,0 a dla Zakładu B 1,1–3,5. Wyjątek stanowi rok 1988/89, tzn. wszystkie stanowiska w Zakładzie A o krotności NDS 0,55–0,65 oraz stanowisko operatora otaczarki i jego pomocnika w Zakładzie B o krotności NDS odpowiednio 0,75 i 0,9, można zaliczyć do bezpiecznych.

Przy zastosowaniu kryterium oceny – $0,00015 \text{ mg/m}^3$ dla WWA jako benzo(a)pirenu, wynika, że w latach 1985–1989 wszystkie stanowiska pracy w obydwu zakładach można zaliczyć do niebezpiecznych dla zdrowia. Odpowiednio krotność przekroczenia NDS waha się w granicach 4,0–72,7 w Zakładzie A, a w Zakładzie B 3,1–81,3.

Jak widać, wprowadzenie przedsięwzięć profilaktycznych i ustalenie norm NDS jest praktycznie uzasadnione, ponieważ brak odpowiedniego wskaźnika dla nadzoru nad środowiskiem pracy uniemożliwia określenie stopnia narażenia na substancje lub czynniki rakotwórcze. Problem kancerogenów nadal narasta wskutek obecności niektórych nie dających się całkowicie zastąpić związków podczas produkcji, przetwarzania lub użytku.

Normy opracowane wg kryteriów „technologicznych możliwości” lub wg zasad ogólnie obowiązujących w toksykologii (jak NDS dla WWA jako frakcji benzenowej lub jako benzo(a)pirenu) należałoby przyjąć do czasu naukowo uzasadnionego opracowania wartości NDS związków rakotwórczych, ponieważ coroczne względne porównywanie wyników oznaczeń, odnosząc obecnie uzyskane wyniki do wyników w poprzednim roku, utrudnia prowadzenie nadzoru sanitarnego warunków pracy i jest tylko podstawą do podjęcia profilaktycznych badań lekarskich.

W profilaktyce raka w Polsce jest w tym względzie wiele do zrobienia. Dotychczas przygotowano i opublikowano listę substancji i technologii o udowodnionym epidemiologicznie działaniu rakotwórczym u ludzi w warunkach narażenia zawodowego – mającą znaczenie z prawnego punktu widzenia w toku realizacji ww. zadań w przemyśle [10].

W chwili obecnej w odniesieniu do zespołów zagadnień związanych z narażeniem zawodowym pracowników na czynniki rakotwórcze zaleca się:

- zorganizowanie stałej kontroli wielkości narażenia pracowników na chemiczne czynniki rakotwórcze,
- ze względu na to, że najwyższe dopuszczalne stężenia dla substancji chemicznych o działaniu rakotwórczym są określone jako wartości których nieprzekraczanie jedynie znacznie ogranicza ryzyko chorób nowotworowych, lecz ryzyka tego w pełni nie eliminuje, należy dążyć, aby stężenie ww. związków w powietrzu na stanowiskach pracy było na możliwie najniższym poziomie (z braku możliwości zmiany procesu technologicznego).

W świetle tych zaleceń widać wyraźnie, że określenie stężeń WWA (analiza porównawcza) bez porównania ich z odpowiednim normatywem nie jest podstawą do wydania zalecenia lub decyzji, a uzyskany spadek zawartości WWA jest tylko wytyczną dla Zakładów, że działania przez nich podjęte poprawiają warunki pracy.

WNIOSKI

1. Stosowane metody izolacji i detekcji WWA pozwalają na szybkie oznaczenie stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.

2. Wprowadzona modyfikacja przez zastosowanie metody chromatografii gazowej pozwoliła skrócić czas wykonania analizy oraz uzyskać wysoką selektywność oznaczeń.

3. Stosowana w opisanych badaniach metodyka oznaczania – metoda chromatografii gazowej pozwoliła zidentyfikować oraz oznaczyć 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Przy oznaczaniu benzo(a)antracenu w podanych warunkach nie uzyskano sygnału detektora.

4. Poziom WWA w powietrzu atmosferycznym w wytwórniach mas bitumicznych przekraczał stężenie proponowane jako dopuszczalne.

5. Dotychczasowe wyniki analiz pozwoliły określić i wyodrębnić pełniejszą gamę substancji rakotwórczych przy zróżnicowanym narażeniu pracowników na WWA.

6. Przeprowadzona analiza porównawcza narażenia na WWA przed i po remoncie maszyn i urządzeń jest tylko wymierną wskazówką dla Zakładów, że działania przez nich podjęte poprawiają warunki pracy. Konieczne staje się podjęcie następnych kroków, zmierzających do poprawy warunków pracy poprzez modernizację i zastosowanie nowych rozwiązań technicznych, ograniczających emisję zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego.

7. Celowym staje się opracowanie i opublikowanie odpowiedniego wskaźnika normatywnego dla nadzoru nad środowiskiem pracy przy określaniu stopnia narażenia na WWA.

E. Barański

EVALUATION OF OCCUPATIONAL EXPOSURE TO AROMATIC POLYCYCLIC HYDROCARBONS IN BITUMINOUS PULP PLANTS

Summary

A method was developed for isolation of aromatic polycyclic hydrocarbons (APH) from atmospheric air.

Air samples were filtered through Whatman GF/C filter papers, subsequently extracted with benzene. Aromatic polycyclic hydrocarbons were isolated from the extract, purified by column chromatography on aluminium oxide and determined by gas chromatography.

This method was applied to determine qualitatively and quantitatively: naphthalene, anthracene, pyrene, perylene, biphenyl, fluoranthene, phenanthrene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,c)anthracene, dibenzo(g,h)anthracene, 11H-benzo(a)fluorane, 11H-benzo(b)fluorene, benzo(g,h,i)perylene, benzo(a)anthracene, chrysene, indene and durenene.

Professional exposure in years 1977–1989 was comparatively assessed using the evaluation criterion for APH expressed as the benzene fraction (0.2 mg/m^3 – USA standard) and as benzo(a)pyrene (0.00015 mg/m^3 – USSR standard).

According to the accepted standards, working conditions in the examined plants entail a risk for the employees. Comparison of the results obtained before and after reconditioning of the machinery suggests the need for further modernization aimed at application of new technical solutions allowing for limitation of pollutant emission to air.

PIŚMIENNICTWO

1. *Adamiak-Ziemia J., Kęsy-Dąbrowska I.*: Zanieczyszczenia powietrza substancjami rozpuszczalnymi w benzynie i policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi przy produkcji asfaltów. *Med. Pracy*, 1972, 23, 617. – 2. *Braszczyńska Z., Linscheid D., Osińska R.*: Ocena wpływu nowych technologii w przemyśle koksowniczym na stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu otaczającym stanowiska pracy. *Med. Pracy*, 1978, 5, 357. – 3. *Dutkiewicz T., Masłowska J., Ryborz S., Masny N.*: Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w elementach środowiska metodą ciekłej chromatografii kolumnowej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 1980, 13, 89. – 4. *Górski T.*: Przesłanki prawno-higieniczne normalizacji związków rakotwórczych w środowisku człowieka, *Probl. Hig.*, 1984, 2, 47. – 5. *Grzybowski J., Halkiewicz J., Radecki A., Ochocka R.*: Uwagi nad ilościowym oznaczeniem WWA w próbach środowiskowych różnego pochodzenia metodą HPLC. *Probl. Hig.*, 1985, 3, 94. – 6. *Just J., Kobuszewska-Faryna M., Gail-Pęczalska K., Kopczyński J., Kruś S., Maziarska S., Wszyńska H.*: Badania składu i właściwości rakotwórczych substancji zawartych w pyłku zawieszonym w powietrzu atmosferycznym. *Roczn. PZH*, 1970, 21, 221. – 7. Polska Norma: PN-75 Z-04099 01. Oznaczanie smół substancji molistych na stanowiskach pracy metodą wagową. – 8. *Seńczuk W., Kozielski J.*: Metoda oznaczania niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w powietrzu atmosferycznym. *Roczn. PZH*, 1977, 28, 631. – 9. *Warzecha L., Luks-Betlej K., Bodzek D.*: Metody analizy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występujących w naturalnym środowisku człowieka. *Chem. Anal.*, 1988, 33, 21. – 10. Wytyczne Głównego Inspektora Sanitarnego z dnia 4 stycznia 1985 r. w sprawie przeprowadzenia i oceny pomiarów stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. PZWL, Warszawa 1985.

Dn. 1989. 07. 11

84-300 Lębork, ul. Gdańska 63