

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ STĘŻEŃ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH I ICH NITROWYCH POCHODNYCH W PYLE ZAWIESZONYM W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM W MIASTACH WOJEWÓDZTWA ŚLĄSKIEGO

Marzena ZACIERA¹, Jolanta KUREK¹, Lidia DZWONEK¹, Barbara FEIST²,
Aleksander JĘDRZEJCZAK³

¹ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec,
m.zaciera@imp.sosnowiec.pl

² Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice,

³ Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Zawierciu, ul. 11 Listopada 15
42-400 Zawiercie

STRESZCZENIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) współwystępują w środowisku w mieszaninach z ich pochodnymi nitrowymi oraz setkami innych związków organicznych. Szacuje się, że WWA oraz ich pochodne są w głównej mierze odpowiedzialne za aktywność mutageną powietrza atmosferycznego. Związki te emitowane są do powietrza w spalinach z silników Diesla, z silników benzynowych oraz z innych źródeł spalania paliw. W referacie przedstawiono, oznaczone w ramach projektu badawczego nr N N404 028535, stężenia WWA, ich nitrowych i dinitrowych pochodnych w pyle zawieszonym w powietrzu atmosferycznym w miastach: Katowice, Sosnowiec, Zawiercie, oraz ich sezonową zmienność. Do oznaczeń badanych związków wykorzystano techniki ekstrakcji, frakcjonowania ekstraktu i analizy za pomocą HPLC i GC-MS. Problem poziomów stężeń nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym jest w Polsce słabo rozpoznany, w porównaniu do literatury zagranicznej.

1. Wprowadzenie

Badania fazy stałej, fazy gazowej oraz pyłu miejskiego przeprowadzone przez Centrum Badań Zanieczyszczeń Powietrza (Air Pollution Research Center) w Kalifornii dowodzą, że produkty przemian WWA w powietrzu są odpowiedzialne za ponad połowę aktywności mutagennej powietrza atmosferycznego [1]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, nitrowe pochodne WWA oraz inne wielopierścieniowe związki aromatyczne są głównie zaadsorbowane na cząstkach stałych, a w mniejszej części występują w formie gazowej [2]. Same nitrowe pochodne WWA są grupą około 200 różnych związków chemicznych, z których wiele wykazuje właściwości mutagenne w testach mutagenności bakteryjnej (microbial mutagenicity bioassays) jak również w testach mutagenności, opartych na komórkach ludzkich (forward mutation assay based on human cells), a liczne związki z tej grupy wykazują działanie kancerogenne w badaniach przeprowadzonych na zwierzętach [3-7]. Niektóre związki nitro-WWA wykazują wyższą mutagenność (2×10^5 razy) i kancerogenność (10 razy) w porównaniu z WWA [8]. Organizm ludzki jest narażony na nitro-WWA oraz inne współwystępujące z nimi zanieczyszczenia powietrza pochodzące z różnych źródeł, jednakże brak jest jednoznacznych danych dotyczących wpływu poszczególnych nitro-WWA na organizm człowieka [7]. Istnieją natomiast dowody na powiązanie występowania nowotworów płuc w regionach uprzemysłowionych z obecnością WWA i nitro-WWA w powietrzu [9].

Dotychczas najwięcej prac [3, 10-13], omawiających problem obecności nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym dotyczyło badania efektu mutagennego frakcji, zawierających nitro-WWA. W wyniku tych badań wykazano, iż frakcja zawierająca nitro-WWA charakteryzuje się najwyższą aktywnością mutagenną. Również w IMPiZŚ zbadano efekt mutagenny frakcji zawierającej WWA, w porównaniu do frakcji zawierającej nitro-WWA. W wyniku tych badań stwierdzono, że pomimo dziesięciokrotnie niższych stężeń nitro-WWA w porównaniu do WWA, frakcja zawierająca nitro-WWA wykazała wyższą aktywność mutagenną. Istnieje zatem konieczność badania nawet niskich stężeń nitro-WWA w powietrzu, ponieważ nawet w takich stężeniach związki te stanowią zagrożenie dla zdrowia. Istnieją prace [2, 14-17], w których zostały określone poziomy stężeń różnych nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym w miastach w USA, Brazylii, Niemczech i Czechach. W Polsce poziomy stężeń nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym były badane w latach 90. XX w. i oznaczano wówczas stężenia 2-nitrofluorenu oraz 1-nitropirenu w kilku miastach województwa śląskiego w sezonie letnim [18-20]. Poziomy stężeń nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym są w Polsce słabo rozpoznane, w porównaniu do literatury zagranicznej. Brakuje, potwierdzonych analizą większej ilości próbek oraz danych wpływu sezonu grzewczego na poziomy stężeń nitro-WWA.

W pracy przedstawiono wyniki badań poziomów stężeń WWA i ich nitrowych pochodnych, prowadzonych przez dwa lata (2009-2010), w trzech miejscowościach województwa śląskiego. Ponieważ źródła literaturowe [7, 8, 21, 22] donoszą, że głównym źródłem narażenia na nitro-WWA w powietrzu atmosferycznym są spaliny z silnika Diesla oraz emisja z indywidualnych palenisk domowych, badania zaplanowano w ten sposób, aby próbki powietrza pobierać w miejscu największego spodziewanego ruchu samochodowego oraz w takich rejonach miast, w których dominuje budownictwo mieszkaniowe z indywidualnymi paleniskami domowymi. Ponadto chcąc ocenić sezonową zmienność stężeń badanych związków, a tym samym wpływ sezonu grzewczego, próbki pobierano w różnych porach roku.

2. Metodyka badań

2.1. Charakterystyka miejsc pobierania próbek

Próbki powietrza do badań pobierane były w trzech miastach leżących w granicach województwa śląskiego: Katowicach, Sosnowcu i Zawierciu. Katowice i Sosnowiec należą do największych pod względem liczby ludności miast Polski. Zarówno w Katowicach jak i Sosnowcu punkty pomiarowe usytuowane były na obszarach o wysokiej i zwartej zabudowie, którą stanowi w większości stara zabudowa komunalna z indywidualnymi paleniskami węglowymi. W obu miastach aspiratory ustawione były w centrum miasta w bezpośrednim sąsiedztwie dróg (w odległości około 1 m od jezdni) o znacznym nasileniu ruchu, np. w Katowicach w pobliżu drogi łączącej centrum miasta z trasą szybkiego ruchu Katowice-Warszawa. Na drogach tych obserwuje się dużą ilość samochodów osobowych i dostawczych oraz autobusów komunikacji miejskiej.

Zawiercie charakteryzuje się znacznie mniejszą liczbą ludności i różni się od dwóch pozostałych miast pod względem rodzaju i gęstości zabudowy. Stanowisko pobierania próbek powietrza znajdowało się w rejonie o luźnej, niskiej zabudowie, na którą składają się głównie domki jednorodzinne z przyległymi ogródkami, ogrzewane paleniskami węglowymi. W pobliżu znajdują się również obiekty przemysłowe z własnymi kotłowniami opalanymi węglem lub olejem. W okolicy występują rejonny wolnej przestrzeni: park, niewielki obszar nieużytków, linia kolejowa. Aspirator ustawiony był w pobliżu drogi łączącej centrum miasta

z drogą krajową 78 Chałupki – Chmielnik i drogą 791 Trzebinia – Myszków. Ruch pojazdów na tej drodze jest jednak znacznie mniejszy niż na drogach, przy których pobierano próbki powietrza w Katowicach i Sosnowcu.

2.2. Pobór próbek powietrza

Próbki były pobierane na filtr z włókna szklanego o średnicy 11 cm za pomocą pompy ssącej Staplex, model TFIA-2, umożliwiającej pobranie powietrza ze stałym przepływem 1 m³/min. Przeciętny czas pobierania próbki wynosił 6-10 godzin, a objętość pobranego w tych warunkach powietrza wynosiła 350-660 m³. Sączi z pobranymi próbkami pyłu były zabezpieczane przed dostępem światła przez zawinięcie w folię aluminiową oraz przechowywane w zamrażarce do czasu analizy próbek.

W ramach realizacji badań pobierano od 10-12 próbek powietrza w każdym mieście, w różnych porach roku.

2.3. Przygotowanie i oznaczanie próbek

Próbka była poddawana ekstrakcji chlorkiem metylenu w aparacie Soxleta. Ekstrakt odparowywano do objętości 1 ml. Ekstrakt surowy frakcjonowano na kolumnach szklanych wypełnionych żelem krzemionkowym. Frakcje zbierano stosując następujące rozpuszczalniki: cykloheksan, 25% DCM w cykloheksanie i chlorek metylenu.

WWA wchodzące w skład II frakcji oznaczane były techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej, z wykorzystaniem chromatografu cieczowego AT 1200 firmy Agilent Technologies, z detektorem fluorescencyjnym natomiast nitro- i dinitro-WWA (frakcja III i IV) oznaczane były z zastosowaniem chromatografu gazowego Varian 450 GC, z detektorem mas 320 MS z jonizacją elektronami (EI). Granica oznaczalności, przy pobraniu przeciętnie 480 m³ powietrza, dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wynosi 0,006-0,017 ng/m³, dla nitrowych pochodnych WWA – 0,003-0,014 ng/m³.

3. Wyniki badań i dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono średnie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich nitrowych pochodnych w różnych porach roku, podano również średnią temperaturę powietrza w okresie pobierania próbek w danej miejscowości oraz liczbę dni, w których temperatura powietrza była niższa niż 10°C.

Średnie stężenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich nitrowych pochodnych było najwyższe zimą; w porównaniu z latem stężenie to było wyższe od 5 do 8 razy. Podobna relacja została zauważona podczas badań stężeń WWA i nitro-WWA metodą pasywną w Polsce w latach 1999-2000, gdzie stężenia badanych związków były 10-krotnie wyższe zimą w porównaniu do lata. Zależność taka nie została stwierdzona w żadnym z innych badanych w ramach projektu czterech państwach. Sytuacja taka została wytłumaczona emisją WWA z indywidualnych palenisk domowych opalanych węglem, która ma miejsce w Polsce [23]. Również relatywnie wysokie stężenia 9-nitroantracenu, w porównaniu do pozostałych nitro-WWA, który obok 3-nitrofenantrenu powstaje głównie podczas spalania węgla [8], świadczy o znacznym udziale emisji z palenisk domowych w wysokich stężeniach zanieczyszczeń powietrza badanymi związkami właśnie zimą.

Tabela 1. Średnie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich nitrowych pochodnych w ng/m³ w różnych porach roku w Sosnowcu, Katowicach i Zawierciu

Związek	Sosnowiec				Katowice				Zawiercie			
	W	L	J	Z	W	L	J	Z	W	L	J	Z
	n=10	n=11	n=11	n=11	n=12	n=11	n=11	n=12	n=10	n=10	n=10	n=10
Fenantren	2,11	1,51	1,00	3,50	1,58	1,36	0,61	3,77	1,46	0,76	0,81	1,36
Antracen	0,26	0,09	0,25	0,69	0,16	0,10	0,11	0,84	0,07	0,06	0,29	0,32
Fluoranten	2,63	0,87	2,46	9,24	1,95	0,96	0,73	8,74	0,48	0,86	2,37	4,13
Piren	2,14	0,60	2,36	7,24	1,70	0,60	0,65	8,36	0,34	0,55	2,59	3,03
Benzo(a)antracen	1,76	0,52	2,46	8,03	1,27	0,55	0,73	8,21	0,30	0,46	2,90	3,58
Chryzen	1,28	0,80	1,76	6,41	1,58	0,82	0,79	5,26	0,44	0,53	1,97	2,64
Benzo(b)fluoranten	2,05	0,85	1,25	6,26	1,56	0,97	0,81	4,96	0,44	0,51	1,47	1,69
Benzo(k)fluoranten	0,61	0,24	0,62	1,67	0,44	0,29	0,24	1,71	0,46	0,16	0,93	0,91
Benzo(a)piren	2,99	1,09	3,41	9,91	2,18	0,96	1,12	10,82	0,58	0,76	3,76	3,89
Dibenzo(ah)antracen	0,55	0,17	0,76	0,75	0,25	0,16	0,08	1,17	0,11	0,16	1,04	0,58
Benzo(g,h,i)perylene	0,91	0,37	3,79	2,97	0,42	0,44	0,54	4,49	0,16	0,23	4,68	2,47
Indeno(1,2,3-c,d)piren	1,34	0,57	1,13	3,62	1,08	0,31	0,44	2,94	0,28	0,36	1,19	1,62
Suma WWA	18,62	7,68	21,26	60,29	14,17	7,53	6,82	61,27	5,12	5,40	24,00	26,22
2-nitrofluoren	0,18	0,05	0,58	1,83	0,33	0,11	0,18	1,66	0,05	0,05	0,28	0,49
9-nitroantracen	0,13	0,06	1,01	2,40	0,34	0,09	0,25	2,59	0,04	0,05	0,79	0,60
3-nitrofluoranten	0,09	0,06	0,24	0,25	0,09	0,16	0,11	0,22	0,05	0,04	0,15	0,14
1-nitropiren	0,01	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,03	p.o.	p.o.	0,03	p.o.
6-nitrochryzen	p.o.	p.o.	p.o.	0,03	0,01	p.o.	p.o.	0,08	p.o.	p.o.	0,01	p.o.
SUMA mono-nitro	0,41	0,18	1,86	4,55	0,70	0,37	0,55	4,57	0,14	0,15	1,26	1,23
1,3-dinitropiren	p.o.	p.o.	0,02	0,02	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.
1,6-dinitropiren	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02	0,04	0,04	p.o.	p.o.	0,03	0,02
1,8-dinitropiren	p.o.	p.o.	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	p.o.	p.o.	p.o.	p.o.
SUMA dintro-WWA	0,03	0,03	0,08	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,02	0,02	0,04	0,03
Temp. powietrza [°C]	21,50	23,80	10,40	-1,50	12,30	23,60	11,70	-1,00	18,90	24,80	9,00	9,20
Liczba dni <10 °C	0,00	0,00	4,00	11,00	2,00	0,00	3,00	12,00	0,00	0,00	7,00	5,00

W-wiosna L-lato J-jesień Z-zima

Odnotowywane jednocześnie wysokie stężenia 2-nitrofluorenu, którego głównym źródłem emisji są spaliny z silników Diesla [8, 24], stanowi o właściwym wyborze miejsc poboru próbek, które usytuowane były w pobliżu tras komunikacyjnych o znacznym natężeniu ruchu komunikacyjnego, złożonego głównie ze środków komunikacji miejskiej.

Najniższe stężenia WWA i ich nitrowych pochodnych odnotowano w Zawierciu. Jest to miasto, które charakteryzuje się luźną zabudową mieszkalną, ze zdecydowanie mniejszą ilością palenisk domowych oraz w porównaniu do Sosnowca i Katowic – mniejszym natężeniem ruchu samochodowego. Stężenia WWA są tutaj 2-4 krotnie niższe, w porównaniu do pozostałych miast, a stężenia 2-nitrofluorenu i 9-nitroantracenu są prawie dziesięciokrotnie niższe. W Zawierciu średnie stężenie sumy WWA jesienią jest porównywalne do zimy, ale sytuacja taka znajduje wytłumaczenie w fakcie, że średnia temperatura jesienią i zimą była porównywalna, wynosiła 9,0-9,2°C, ponadto jesienią odnotowano większą ilość dni w których temperatura powietrza spadła poniżej 10°C (7 dni) w porównaniu do zimy (5 dni).

Województwo Śląskie należy do regionów w których, odnotowuje się najwyższe poziomy zanieczyszczeń powietrza, W minionych latach związane to było z licznymi na tym terenie zakładami przemysłowymi, przestarzałymi technologiami i niską dbałością o ochronę środowiska. W chwili obecnej gdy przemysł uległ gruntownej restrukturyzacji i każdy zakład ma obowiązek ograniczania do minimum emisję zanieczyszczeń, na jakość życia mieszkańców województwa śląskiego znacząco wpływa zanieczyszczenie powietrza toksycznymi substancjami emitowanymi przez pojazdy oraz paleniska domowe.

4. Wnioski

- Stwierdzono wyższe stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich nitrowych pochodnych w sezonie zimowym, w porównaniu z pozostałymi porami roku. W porównaniu z latem stężenie to było wyższe od 5 do 8 razy.
- Odnotowano relatywnie wysokie stężenia 2-nitrofluorenu oraz 9-nitroantracenu w powietrzu w obszarze miejskim, w porównaniu do stężeń pozostałych nitro-WWA. Głównym źródłem emisji 2-nitrofluorenu, potencjalnie rakotwórczego dla ludzi, są spaliny z silników Diesla. Natomiast emisja 9-nitroantracenu związana jest głównie ze spalaniem węgla.
- Stężenia dinitrowych pochodnych WWA były na podobnym poziomie kilkudziesięciu pg/m^3 we wszystkich porach roku.
- Wykazano obecność nitro-WWA w stężeniach (ng/m^3), w których wykazują one efekt mutagenny, co stanowi podstawę do dyskusji nad podjęciem przedsięwzięć w celu zredukowania stężeń nitro-WWA do możliwie najniższych wartości, poprzez obniżenie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych do środowiska.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy własny nr N N404 028535

Literatura

1. Research Note No 94-22 – Mutagenic activity of air pollutants, California Environmental Protection Agency, 1994
2. Atkinson R., Arey J.; Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens; Environ. Health Perspect. 1994, 102 (4), 117-126
3. Bamford H.A., Bezabeh D.Z. et al.; Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials; Chemosphere, 2003, 50, 575-587
4. Möller L.; In vivo metabolism and genotoxic effects of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons; Environ. Health Perspect. 1994, 102 (4), 139-146
5. Report on Carcinogens, Eleventh Edition; U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program
6. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Vol. 46, Diesel and Gasoline Engine Exhaust and Some Nitroarenes, WHO, 1998
7. Makhniashvili I.; Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku; Bezpieczeństwo pracy, 2003, 3
8. Selected Nitro- and Nitro-oxy-polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Environmental Health Criteria 229, WHO, Geneva 2003

9. Talaska G, Underwood P, Maier A, Lewtas J, Rothman N, Jaeger M.; Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitro-PAHs and related environmental compounds: biological markers of exposure and effects; *Environ Health Perspect.*, 1996, 104 (5), 901-906
10. Strandell M. Zakrisson S., Alsberg T., Westerholm R., Winquist L., Rannung U.; Chemical analysis and biological testing of polar fraction of ambient air, diesel engine and gasoline engine particulate extracts; *Environ. Health Perspect.* 1994, 102 (4), 85-92
11. Černa M., Pochamnova D., Pastorkowa A., Šmid J., Binkova B.; Bacterial mutagenicity of fractionated organic material adsorbed on urban air particles; w *Impact of Air Pollution on Human Health* pod red. Šram R.J., Academia, Praga, 2001
12. Ostby L., Engen S., Melbye A., Eide I.; Mutagenicity testing of organic extracts of Diesel exhaust particles after fractionation and recombination; *Arch. Toxicol.*, 1997, 71, 314-319
13. Eide I., Johnsen H.G.; Mixture design and multivariate analysis in mixture research; *Environ. Health Perspect.* 1998, 106 (3), 1373-1376
14. Schauer Ch., Niessner R., Pöschl U.; Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter, soot, and reaction product studies; *Anal Bioanal Chem* 2004, 378, 725-736
15. Yaffe D., Cohen Y., Atey J., & Grosovsky A.J.; Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin; *Risk Analysis*, 2001, 21 (2), 275-294
16. Castells P., Santos F.J., Galceran M.T.; Development of sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols; *J. Chromatogr.*, 2003, 1010, 141-151
17. Lenicek J., Sekyra M., Bednarkova K., Benes I., Sipek F.; Fractionation and chemical analysis of urban air particulate extracts, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2000, 77 (4), 269-288
18. Warzecha L., Strózyk M.; Application of High Performance Liquid Chromatography with fluorescence detection for determination of nitroarenes, after their reduction to aromatic amines; *Chem. Anal.*, 1998, 43, 807-816
19. Warzecha L.; Nitroarenes in Airborne Particulate Organic Extracts Collected from Upper Silesia – Identification and Quantitative Analysis; *Chem. Anal.*, 1993, 38, 303-313
20. Tyrpień K., Warzecha L., Bodzek D.; Identification of PAHs Nitro Derivatives in Airborne Particulate Matter by TLC Method; *Chem. Anal.*, 1994, 39, 389-393
21. Bezabeh D.Z., Bamford H.A., Schantz M.M., Wise S.A.; Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization; *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, 375, 381-388
22. Arey J.; A tale of two diesels; *Environ. Health Perspect.*, 2004, 112 (8), 812-813
23. Soderstrom H., et al.: “PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers” *Atmosph. Environ.*, 2005, 39, 1627-1640
24. M. Zaciera, W. Mniszek, J.Kurek: Environmental levels of nitro-PAHs in total suspended particulate matter in Upper Silesia (Poland), *Archives Environ. Prot.* 2009, vol. 35, nr 4, 35-43.