



Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

Praca naukowo-badawcza
z zakresu prewencji wypadkowej

Ocena zagrożeń chemicznych pracowników firm budowlanych układających nawierzchnie dróg

zrealizowana na podstawie

umowy nr TZ/370/36/09/P/6 z dnia 24.07.2009 r. zawartej pomiędzy ZUS i CIOP-PIB

Wykonawcy:
dr Małgorzata Szewczyńska
mgr Elżbieta Dobrzyńska
inż. Agnieszka Woźnica

Warszawa, grudzień 2009 r.

Spis Treści

1.	WSTĘP	3
2.	IDENTYFIKACJA ZAGROŻEŃ CHEMICZNYCH PRACOWNIKÓW FIRM BUDOWLANYCH UKŁADAJĄCYCH NAWIERZCHNIĘ DRÓG.	4
3.	CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWANIA ZIDENTYFIKOWANYCH NIEBEZPIECZNYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH NA PRACOWNIKÓW Z UWZGLĘDNIENIEM MIEJSCOWYCH I ODLEGŁYCH SKUTKÓW ZDROWOTNEGO NARAŻENIA NA SUBSTANCJE CHEMICZNE PODCZAS UKŁADANIA ASFALTÓW.	9
4.	METODA OCENY NARAŻENIA DERMALNEGO I INHALACYJNEGO NA CZYNNIKI CHEMICZNE	14
4.1	<i>Aparatura odczynnikowa, roztwory i materiały</i>	15
4.2	<i>Narażenie inhalacyjne - metodyka pomiarów substancji chemicznych</i>	16
4.2.1	Pobieranie i przygotowanie próbek do oznaczania WWA	17
4.2.2	Pobieranie i przygotowanie próbek do oznaczania lotnych związków organicznych (LZO)	23
4.3	<i>Narażenie dermalne – metoda oceny narażenia</i>	29
4.3.1	Ustalenie warunków wymywania WWA z filtrów	29
4.3.2	Miejsce nałożenia próbek na pracownika	30
5.	WYNIKI BADAŃ	30
5.1	<i>Opis miejsc i stanowisk pracy objętych badaniami</i>	30
5.2	<i>Wyniki badań ilościowych i ocena narażenia</i>	32
5.3	<i>Omówienie wyników Oceny narażenia na czynniki chemiczne</i>	41
6.	OCENA RYZYKA ZAWODOWEGO ZWIĄZANEGO Z WYSTĘPOWANIEM SUBSTANCJI CHEMICZNYCH W PROCESIE UKŁADANIA NAWIERZCHNI ASFALTÓW.	48
6.1	Wytyczne do oceny i ograniczania zagrożeń dla zdrowia pracowników firm drogowo budowlanych związanych z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w środowisku pracy	51
6.2	Cel opracowania wytycznych do oceny i ograniczania zagrożeń chemicznych	51
6.3	Grupy odbiorców wytycznych do oceny i ograniczania zagrożeń chemicznych	51
6.4	Podstawowe informacje dotyczące oceny i zasady wyznaczania ryzyka zawodowego związanego z czynnikami chemicznymi	51
6.5	Organizacyjne i techniczne Wytyczne do oceny i ograniczania zagrożeń związanych z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych podczas układania asfaltowych nawierzchni dróg	53
7.	PODSUMOWANIE	54
8.	BIBLIOGRAFIA	56
9.	SPIS RYSUNKÓW	57
10.	SPIS TABEL	57
11.	KWESTIONARIUSZ ANKIETOWY DO OCENY PRAKTYCZNEJ PRZYDATNOŚCI WYNIKÓW PRACY	58
	ZAŁĄCZNIK	59

1. WSTĘP

Podstawowym produktem stosowanym w budownictwie drogowym, w którym w 2007 r. zatrudnionych było ponad 150 tys. osób są masy bitumiczne. Są to wieloskładnikowe mieszaniny wielkocząsteczkowych związków organicznych, w tym m. in. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wykorzystywane do produkcji asfaltów, papy itp.

Asfalty (masy bitumiczne) są produktami rafinacji ropy naftowej lub pochodzenia naturalnego. Są to stałe lub półstałe substancje charakteryzujące się właściwościami wiążącymi, po ogrzaniu przechodzące w ciecz. Dobrze rozpuszczają się w disiarczku węgla. Dokładny ich skład chemiczny jest trudny do określenia ze względu na różny skład ropy naftowej, z której są otrzymywane. Zawierają głównie węglowodory pierścieniowe aromatyczne i/lub naftenowe oraz nasycone. Charakteryzują się niewielką reaktywnością chemiczną. Cząsteczki obecne w asfaltach są kombinacjami wchodzących w skład ropy naftowej grup związków o dobrze poznanej strukturze, takich jak: alkany, alkeny, cykloalkany, cykloalkeny, aromaty i heterocząsteczki zawierające siarkę, tlen, azot i metale ciężkie.

Asfalty naftowe są produkowane przede wszystkim z rop bezparafinowych. Zastosowanie - przy przeróbce ropy - przedmuchiwanie powietrzem, pozwala również na wykorzystanie do produkcji asfaltu rop parafinowych [1,2]. Do produkcji asfaltów wykorzystuje się mazut, czyli pozostałości po destylacji atmosferycznej oraz gudron - pozostałość po destylacji próżniowej ropy naftowej.

Jak już wspomniano asfalty są surowcami powszechnie wykorzystywanymi do produkcji materiałów izolacyjnych i dekarских, do produkcji lakierów oraz do pokrywania nawierzchni dróg. W tym ostatnim przypadku stosowana jest mieszanina masy bitumicznej z kruszywem, piaskiem lub innymi wypełniaczami. Mieszanina ta zawiera między innymi 6-8% masy bitumicznej, 10% wypełniaczy, najczęściej pyłu węglowego i ok. 0,4% włókien. Pył węglowy jest przemysłowym produktem spalania węgla i z tego względu może zawierać różne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Stosowanie asfaltów z dodatkiem wtórnych produktów wymaga zwiększenia temperatury ich ogrzewania do około 250°C, co powoduje zwiększenie poziomu stężeń WWA w dymach emitowanych podczas układania nawierzchni dróg.

Ocenia się, że światowa roczna produkcja przekracza 60 mln ton, a ponad 80% tej produkcji jest zużywane przez budownictwo drogowe.

Jakość i przeznaczenie asfaltów naftowych zależy od ich konsystencji, elastyczności oraz innych właściwości, które charakteryzuje się takimi parametrami, jak: penetracja, łamliwość, temperatura mięknięcia i ciągliwości.

W zależności od wykorzystania technologicznego asfalty naftowe dzieli się na drogowe, przemysłowe i specjalne.

Asfalty drogowe stosowane są do budowy i konserwacji dróg, nawierzchni lotnisk, w budownictwie wodno-przemysłowym, mieszkaniowym, jako materiały hydroizolacyjne oraz jako masy impregnacyjne do produkcji papy. W budownictwie drogowym asfalty są używane do produkcji mas stosowanych do budowy nawierzchni asfaltowych, zapraw asfaltowych oraz do regeneracji starych nawierzchni. Asfalty drogowe upłynnione stosuje się do utwardzania gruntów.

Asfalty przemysłowe charakteryzują się temperaturą łamliwości – 10⁰C. Stosuje się je jako warstwy hydroizolacyjne w przemyśle, składniki kitów, mas zalewowych, lepików do produkcji papy i innych materiałów izolacyjnych m.in. do produkcji kabli telekomunikacyjnych. Odmiany kruche asfaltów przemysłowych (o wysokich temperaturach łamliwości) stosuje się jako lepiszcze do brykietu i masę izolacyjną w przemyśle papierniczym oraz do produkcji farb i lakierów.

Asfalty specjalne stosuje się do produkcji farb graficznych, zalewy kablowej do urządzeń elektroenergetycznych i roztworów asfaltowych do powlekania.

W procesie produkcji materiałów izolacyjnych, lakierów, lepików, mas stosowanych do budowy nawierzchni dróg, jak również podczas wykonywania robót drogowych i prac dekarских, asfalty są poddawane działaniu wysokich temperatur od 130⁰C do 250⁰C, w celu ich uplastycznienia i upłynnienia.

Głównym celem pracy jest przeprowadzenie oceny narażenia na niebezpieczne czynniki chemiczne. Opracowane zostaną wytyczne do oceny i ograniczania (metodami technicznymi lub organizacyjnymi) zagrożeń dla zdrowia pracowników firm drogowo-budowlanych związanych z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w środowisku pracy.

2. IDENTYFIKACJA ZAGROZEŃ CHEMICZNYCH PRACOWNIKÓW FIRM BUDOWLANYCH UKŁADAJĄCYCH NAWIERZCHNIE DRÓG.

Czynniki chemiczne występujące w dymach asfaltu to między innymi WWA z 2-3 pierścieniami w cząsteczce: naftalen, acenaften, acenaftylen, fluoren, fenantren, antracen i fluoranten. Działanie drażniące tych substancji prowadzi do proliferacji, czyli namnażania komórek, a to z kolei do procesów rozrostowych. Dwa z nich antracen i fluoranten są substancjami fototoksycznymi. WWA z 4-6 pierścieniami w cząsteczce są to substancje o działaniu rakotwórczym, a przede wszystkim - benzo[a]piren i dibenzo[a,h]antracen.

Oprócz WWA w dymach asfaltów może występować wiele innych substancji chemicznych o działaniu drażniącym i uczulającym jak np.:

- węglowodory aromatyczne: ksyleny, etylobenzen, butylobenzen,

Wszystkie ww. substancje oddziałują na skórę w warunkach narażenia zawodowego powodując różnego rodzaju reakcje skórne, wysypki zaczerwienienia, uczulenia.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są substancjami bardzo toksycznymi. Stanowią one liczną grupę związków zawierających od dwóch do kilku, a nawet kilkunastu pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Związków tej grupy jest ponadto 100, lecz z uwagi na ich toksyczność, oddziaływanie na człowieka oraz wielkość dostępnych informacji, najczęściej oznaczanych jest 17. Są to: acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(e)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene, chryzen, dibenzo(a,h)antracen, fluoranten, fluoren, fenantren, piren i indeno(1,2,3-c,d)piren.

Liczne badania toksykologiczne i epidemiologiczne wskazują na wyraźną zależność pomiędzy ekspozycją na te związki, a wzrostem ryzyka powstawania nowotworów. Badania 41 WWA wykonane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem IARC [2] wykazały, że 7 spośród nich: benzo(a)piren, benzo(a)antracen, dibenzo(a,h)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, działają kancerogennie na zwierzęta. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują toksyczność układową, powodując uszkodzenie nadnerczy, układu chłonnego, krwiotwórczego i oddechowego [3].

Należy podkreślić, że związki te nie występują pojedynczo, lecz zawsze w mieszaninie. Liczne badania potwierdzają, że obecność jednego ze związków z grupy WWA w próbkach środowiskowych wskazuje na to, że inne związki tej grupy też są również obecne. Najlepiej poznanym węglowodorem z grupy WWA jest benzo(a)piren, który ze względu na siłę działania rakotwórczego oraz powszechność występowania w środowisku uznany został za wskaźnik całej grupy WWA, w odniesieniu, do którego ustalone zostały przez Nisbet'a i LaGoy'a [4] współczynniki kancerogenności poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Dotychczas w kraju zostały ustalone wartości normatywów higienicznych (NDS) dla benzo(a)pirenu - $0,002 \text{ mg/m}^3$ i dibenzo(a,h)antracenu - $0,001 \text{ mg/m}^3$ [5]. W przepisach zagranicznych brak jest wartości tych normatywów dla WWA. W 1998 r. Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN zaakceptowała zaproponowaną przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych dla WWA wartość NDS – $0,002 \text{ mg/m}^3$ [6] jako sumę stężeń rakotwórczych WWA pomnożonych przez współczynniki kancerogenności,

Badania toksykologiczne przeprowadzone na zwierzętach wykazały, że asfalty powodują znaczące zwiększenie występowania nowotworów skóry i płuc [1, 7]. Dotychczas nie ma jednak wystarczających dowodów, że asfalt i jego dymy są czynnikami rakotwórczymi dla ludzi.

Ryzyko występowania nowotworów u pracowników narażonych na dymy asfaltów może być związane z obecnością wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Stężenia WWA w dymach asfaltu są różne i jest to uzależnione głównie od rodzaju ropy, z której są one produkowane. Zawartości 17 WWA, najczęściej występujących w środowisku naturalnym, oznaczonych w różnych rodzajach asfaltów przez Monarca i wsp. [8] i Brandta [9] podane są w Tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w asfaltach [mg/kg]

Lp.	WWA	Masa cząsteczkowa	Temperatura wrzenia [°C]	Wzór sumaryczny	Asfalty		
					o stopniu penetracji 80/100 [10]	o stopniu penetracji 80/100 [11]	o stopniu utleniania 85/40, 110/30, 95/25 [11]
1	Acenaften	154,2	96,2	C ₁₂ H ₁₀	-	-	-
2	Acetanaftylen	154,2	265-275	C ₁₂ H ₈	2,1-3,7	-	-
3	Fluoren	166,2	295	C ₁₃ H ₁₀	-	-	-
4	Antracen	178,2	342	C ₁₄ H ₁₀	0-7,3	0,17-0,32	0,01-0,07
5	Fenantren	178,2	340	C ₁₄ H ₁₀	5,5-14,3	5,0-7,3	0,32-2,4
6	Fluoranten	202,3	375	C ₁₆ H ₁₀	24,3-40,0	0,39-0,72	0,15-0,46
7	Piren	202,3	404	C ₁₆ H ₁₀	0-10,9	1,0-1,5	0,17-0,3
8	Chryzen	228,3	448	C ₁₈ H ₁₂	35,6-72,0	1,5-3,9	0,8-1,0
9	Benz(a)antracen	228,3	437,5	C ₁₈ H ₁₂	0-10,1	0,63-1,1	0,23-0,33
10	Benzo(a)piren	252,3	310-312	C ₂₀ H ₁₂	2,1-13,1	0,92-1,8	0,35-0,49
11	Benzo(b)fluoranten	252,3	481,2	C ₂₀ H ₁₂	0-36,3	-	-
12	Benzo(e)piren	252,3	492,3	C ₂₀ H ₁₂	-	-	-
13	Benzo(k)fluoranten	252,3	480	C ₂₀ H ₁₂	3,4-9,1	0-0,19	0,04-0,1
14	Benzo(j)fluoranten	252,3	480	C ₂₀ H ₁₂	-	-	-
15	Dibenz(a,h)antracen	278,4	269-270	C ₂₂ H ₁₄	3,2-8,6	-	-
16	Benzo(g,h,i)perylene	276,3	500	C ₂₂ H ₁₂	1,9-4,5	2,3-4,2	1,2-2,0
17	Indeno(1,2,3-c,d)piren	276,3	530	C ₂₂ H ₁₂	1,4-7,1	-	-

Podczas produkcji asfaltów, materiałów izolacyjnych, lakierów, lepików, mas asfaltowych do budowy dróg, a także podczas wykonywania prac dekarских, robót drogowych, oraz wodoodpornego zabezpieczania budynków pracownicy są narażeni na wieloskładnikowe mieszaniny substancji chemicznych wchodzących w skład dymów asfaltów.

Analiza zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy występujących podczas produkcji i stosowania asfaltów jest przedmiotem wielu prac badawczych. W większości publikacji dotyczących zawartość szkodliwych substancji chemicznych w dymach asfaltów wyrażona jest jako stężenie substancji smołowych - frakcji rozpuszczalnej w benzenie lub cykloheksanie [9, 12,13]. Drugim wskaźnikiem zanieczyszczeń powietrza WWA jest stężenie benzo(a)pirenu, którego poziom stanowi podstawę do zaproponowanej przez Lindstedt'a i Sollenberga [14] pięciostopniowej skali narażenia na WWA przy różnych procesach technologicznych.

Wyniki pomiarów szkodliwych substancji chemicznych podczas przygotowania mas asfaltowych oraz robót drogowych przeprowadzonych w różnych ośrodkach krajowych i zagranicznych [9,10] wykazały, że w dymach asfaltów występuje benzo(a)piren na poziomie od 0,004 do 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Natomiast podczas oceny narażenia pracowników zatrudnionych przy pracach dekarских m.in. podczas smarowania dachów i zabezpieczeń budynków lepikami asfaltowymi stężenie benzo(a)pirenu w powietrzu wynosiło 0-0,63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a frakcji rozpuszczalnej w benzenie 0,2-5,4 mg/m^3 [2,9].

Badania dymów emitowanych podczas pokrywania dachów lepikiem oraz pokrywania nawierzchni dróg asfaltem, przeprowadzone przez Brandt'a i wsp. [9], wykazały obecność trzynastu WWA – fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, chryzenu, benzo(a)antracenu, perylenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu, benzo(g,h,i)peryleny, dibenzopirenu, koronenu, antrantrenu, we frakcji dymów asfaltów rozpuszczalnej w benzenie.

Przedstawione powyżej dane wskazują, że dymy wydzielające się podczas produkcji i stosowania asfaltów mogą stanowić zwiększone ryzyko zawodowe, w związku z prawdopodobieństwem narażenia na związki rakotwórcze.

Z tego względu i zgodnie z sugestiami Zespołu Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN konieczne jest prowadzenie badań identyfikacyjnych oraz dokonywanie kompleksowej oceny narażenia pracowników zatrudnionych przy produkcji i stosowaniu mas bitumicznych, z uwzględnieniem poszczególnych WWA. Wyniki tych badań mogą być wykorzystane przez Zespół Ekspertów do weryfikacji aktualnie obowiązujących wartości normatywów higienicznych dla dymów asfaltu (NDS - 5 mg/m^3 , NDSCh - 10 mg/m^3).

Ilościowe oznaczanie stężeń WWA w mieszaninach substancji smołowych emitowanych podczas termicznego uplastyczniania asfaltów jest bardzo trudnym zadaniem

analitycznym. Procedura oznaczania tych związków w powietrzu składa się z czterech etapów:

- wyodrębniania par i aerozoli z badanego powietrza z zastosowaniem - filtrów z włókna szklanego, węgla grafitowego, Tenaxu GC, żywicy XAD lub pianki poliuretanowej;
- ekstrakcji substancji smołowych zawierających WWA z zastosowaniem ekstrakcji w aparacie Soxhleta lub ultradźwiękami;
- oddzielenia frakcji WWA z substancji smołowych;
- rozdzielenia i identyfikacji oraz ilościowego oznaczania poszczególnych WWA.

Analiza piśmiennictwa wskazuje, że problemami związanymi z oznaczaniem WWA w różnych środowiskach zajmuje się wielu autorów. Prace badawcze ostatnich lat koncentrują się na doskonaleniu metod pomiarowych, a głównie procedur izolowania WWA z pobranych próbek powietrza. Wielogodzinna ekstrakcja w aparacie Soxhleta z różnych sorbentów zastępowana jest coraz częściej ekstrakcją ultradźwiękami. Zastosowanie łązni ultradźwiękowych do ekstrakcji WWA z pyłów i sorbentów pozwala na uzyskiwanie porównywalnej z aparatem Soxhleta efektywności ekstrakcji już po 60 minutach z zastosowaniem cykloheksanu lub dichlorometanu [15].

W ostatnich latach są podejmowane prace badawcze nad zastosowaniem ekstrakcji w stanie nadkrytycznym (SFE) przy oznaczaniu WWA. Medium ekstrakcyjnym w tej metodzie jest ciekły ditlenek węgla, czysty lub modyfikowany metanolem [3,13]. Zaletą ekstrakcji w stanie nadkrytycznym jest niskotemperaturowy, całkowicie beztlenowy proces dający w efekcie suchą lub zagęszczoną próbkę.

Frakcja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oczyszczana jest przez ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z zastosowaniem sorbentów - najczęściej modyfikowanego żelu krzemionkowego [16].

Do rozdziału i ilościowego oznaczania WWA jedynymi stosowanymi obecnie technikami analitycznymi są - kapilarna chromatografia gazowa oraz wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją fluorescencyjną lub spektrofotometryczną [10,17]. Stosowanie detektora fluorescencyjnego, detektora o największej czułości na WWA, w znacznym stopniu ogranicza możliwość błędnej identyfikacji pików oraz eliminuje tło pochodzące od innych zanieczyszczeń.

Prowadzonych jest wiele prac, które mają na celu zwiększenia czułości tych technik m.in. nad detektorem fluorescencyjnym wzbudzonym laserem, który umożliwi wykrycie 1 ng benzo(a)pirenu w 1 ml roztworu.

Przeprowadzone w ramach tego zadania badawczego, badania identyfikacyjne, z zastosowaniem chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową, mieszanin szkodliwych substancji chemicznych wydzielających się podczas termicznego uplastyczniania asfaltów drogowych (D-50, D-70, D-200) i przemysłowych (PS-40, PS-85/25)




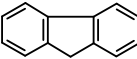
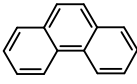
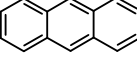
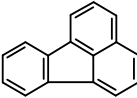
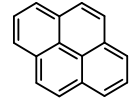
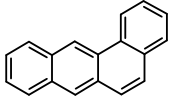
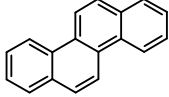
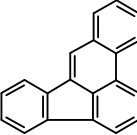
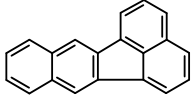
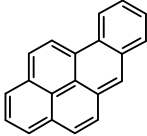
wykazały, że głównymi składnikami tych mieszanin są wielkocząsteczkowe węglowodory alifatyczne (alkany, alkeny, cykloalkany, cykloalkeny) zawierające do 32 atomów węgla w cząsteczce, węglowodory aromatyczne i chloropochodne tych związków oraz aldehydy. Tylko dla kilkunastu z około 50 zidentyfikowanych substancji są ustalone wartości normatywów higienicznych. Są to – heptan, toluen, ksylen, etylobenzen, trimetylobenzen, , cykloheksanon, heptan-2-on, pentan-2-on, heksan-2-on.

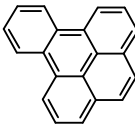
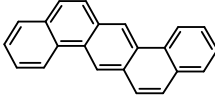
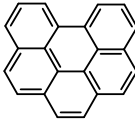
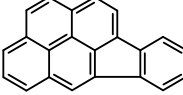
W mieszaninach emitowanych substancji podczas układania nawierzchni dróg stwierdzono również obecność WWA – benzo(a)pirenu, fluorentenu, fenantrenu, antracenu, chryzenu, benzo(e)pirenu, perylenu, benzo(g,h,i)peryleny, benzo(k)fluorantenu. W celu zidentyfikowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych konieczne było ich wyodrębnienie z mieszaniny substancji szkodliwych (węglowodorów parafinowych, olefinowych i cyklicznych). Stosowanie ekstrakcji do fazy stałej z zastosowaniem złoża z żelu krzemionkowego Octadecyl C₁₈ i dichlorometanu jako rozpuszczalnika eluującego WWA ze złoża pozwoliło na wydzielenie z matrycy tych substancji oraz ich oczyszczenie i zatężenie. Zastosowanie tej techniki przy analizie zanieczyszczeń powietrza emitowanych z ogrzewanych asfaltów w procesie pracy, umożliwi ilościowe oznaczanie poszczególnych WWA. Ocena narażenia pracowników na te substancje, w związku z ustaleniem wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia dla sumy WWA, jako sumy stężeń poszczególnych WWA pomnożonych przez współczynniki kancerogenności, zostanie przeprowadzona w toku dalszych badań.

3. CHARAKTERYSTYKA ODDZIAŁYWANIA ZIDENTYFIKOWANYCH NIEBEZPIECZNYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH NA PRACOWNIKÓW Z UWZGLĘDNIENIEM MIEJSCOWYCH I ODLEGŁYCH SKUTKÓW ZDROWOTNEGO NARAŻENIA NA SUBSTANCJE CHEMICZNE PODCZAS UKŁADANIA ASFALTÓW.

Wielocykliczne węglowodory aromatyczne (z polskiego WWA lub z angielskiego PAH Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) stanowią liczną grupę związków organicznych, pochodnych benzenu, wykazujących podobne właściwości fizykochemiczne. Znanych jest ich 100, lecz z uwagi ich wysoką toksyczność, powszechność występowania, zagrożenie dla zdrowia człowieka oraz wielkość dostępnych informacji najczęściej oznaczanych jest ich 17 [3]. Są to acetanaften, acetanaftylen, fluoren, antracen, fenantren, fluoranten, piren, chryzen, benz(a)antracen, benzo(a)piren, beno(b)fluoranten, benzo(e)piren, benzo(k)fluoranten, benzo(j)fluoranten, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren. Właściwości WWA zostały przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości WWA

LP.	WWA	MASA CZĄSTECzkOWA	WZÓR STRUKTURALNY	TEMPERATURA WRZENIA
2-3 pierścienie				
1	Naftalen	128,2		218
2	Acenaften	154,2		279
3	Acenaftylen	152,2		265
4	Fluoren	166,2		295
5	Fenantren	178,2		342
6	Antracen	178,2		340
4-6 pierścieni				
7	Fluoranten	202,3		375
8	Piren	202,3		404
9	Benzo(a)antracen	228,3		437,5
10	Chryzen	228,3		448
11	Benzo(b)fluoranten	252,3		481,2
12	Benzo(k)fluoranten	252,3		480
13	Benzo(a)piren	252,3		495

LP.	WWA	MASA CZĄSTECZKOWA	WZÓR STRUKTURALNY	TEMPERATURA WRZENIA
14	Benzo(e)piren	252,3		492
15	Dibenzo(a,h)antracen	278,4		269-270
16	Benzo(g,h,i)perylene	276,3		500
17	Indeno(1,2,3-cd)piren	276,3		530

WWA posiadają różne formy strukturalne, zbudowane od dwóch do kilku, a nawet kilkunastu najczęściej sześciowęglowych, pierścieni aromatycznych połączonych w układzie linearnym lub regularnym. Przyjmują płaską budowę pierścieniową. Ze względu na to, iż WWA nigdy nie występują samodzielnie, lecz zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe, obecność jednego związku daje nam pewność, iż w próbce środowiskowej znajdują się również inni przedstawiciele WWA [18]. Związki należące do tej grupy w stanie czystym występują jako białe, jasnożółte, jasnozielone lub bezbarwne kryształy. Większość spośród nich wykazuje zjawisko fluorescencji.

Obecność WWA i ich metabolitów w moczu i krwi ludzi w następstwie zawodowej ekspozycji inhalacyjnej oraz dermalnej są dowodem na to, że związki te są wchłaniane do organizmu. Różnice we wchłanianiu WWA do organizmu wynikają z ich różnej lipofilności. Absorpcja wzrasta wraz ze wzrostem lipofilności lub w obecności tłuszczów w układzie pokarmowym. Przy czym wchłanianie WWA przez skórę okazuje się być szybkie zarówno u ludzi jak i zwierząt [19].

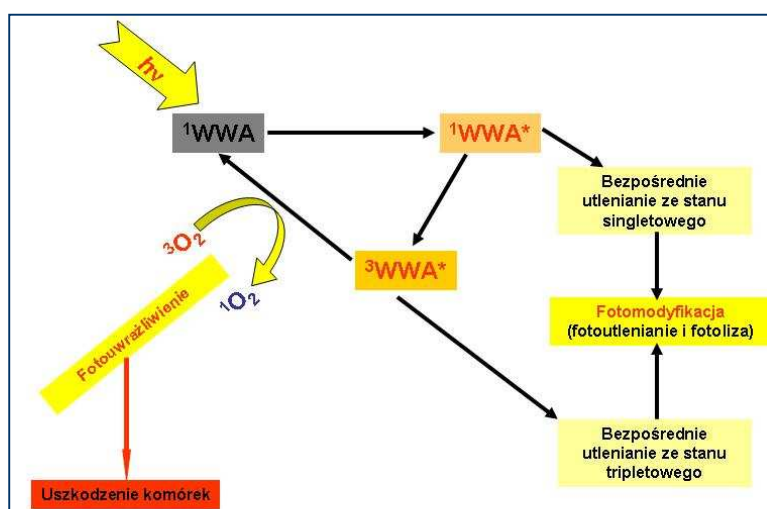
Przy narażeniu zawodowym główną drogą wchłaniania WWA do organizmu ludzkiego jest układ oddechowy, do którego mniej lotne WWA, w tym benzo/a/piren, dostają się jako aerozole zaadsorbowane na cząsteczkach pyłu, najczęściej respirabilnego.

WWA bardzo słabo rozpuszczają się w wodzie, wynika to z ich specyficznej struktury oraz z braku podstawników w cząsteczce, natomiast znacznie lepiej w rozpuszczalnikach organicznych. W środowisku wodnym sorbują się na powierzchni cząstek organicznych i mineralnych. Dzięki hydrofobowym właściwościom łatwo przenikają przez błony biologiczne, a ich głównym miejscem lokalizacji jest mikrosomalna frakcja komórki i błony tylakoidów. WWA

o płaskiej budowie są bardziej stabilne, mniej reaktywne i mniej toksyczne. Obecność podstawników w ich strukturze powoduje wzrost reaktywności [11].

WWA z 2-3 pierścieniami w cząsteczce, naftalen, acenaften, acenaftylen, fluoren, fenantren, antracen i fluoranten działają drażniąco. Działanie drażniące prowadzi do proliferacji, czyli namnażania komórek, a to z kolei do procesów rozrostowych. Dwa z nich antracen i fluoranten są substancjami fototoksycznymi.

Z uwagi na zdolność WWA do absorpcji promieniowania UV-VIS, często głównym czynnikiem biorącym udział w przemianach WWA jest promieniowanie słoneczne. Wzrost toksyczności WWA pod wpływem promieniowania zachodzić może dwiema drogami (Rys.1).



Rysunek 1. Schemat reakcji wpływających na wzrost toksyczności WWA.

Pierwszą z nich jest reakcja fotouważliwienia, która zazwyczaj zachodzi w drodze tworzenia wysoce reaktywnych cząsteczek tlenu singletowego. Ta forma tlenu, powstająca wewnątrz komórki, może ją silnie uszkadzać, powodując m.in. peroksydację lipidów czy uszkodzenie struktury kwasów nukleinowych. Fotouważliwienie zachodzić może również bez udziału tlenu, za pośrednictwem wolnych rodników organicznych.

Drugim powodem wzrostu toksyczności WWA jest ich fotoutlenianie, w wyniku, którego powstają ich diole i chinony. Ponieważ związki te są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż węglowodory macierzyste, organizmy narażone są na wyższe ich stężenia niż związków wyjściowych. Ponadto pochodne te zazwyczaj są o wiele bardziej reaktywne i powodują silniejsze uszkodzenie struktur biologicznych niż węglowodory macierzyste. Wśród WWA podlegających fotoutlenianiu znajdują się m. in. naftalen, fenantren, antracen, fluoren.

Toksyczność i względne współczynniki kancerogenności dla WWA

W 1992 roku zostały określone „względne współczynniki kancerogenności” dla poszczególnych WWA. Koncepcja opiera się na założeniu, że benzo(a)piren (BaP) jest związkiem wskaźnikowym, a siła działania kancerogennego innych związków obliczana jest w stosunku do BaP [19]. Wartość względnych współczynników kancerogenności (WWK) dla 17 WWA przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości względnych współczynników kancerogenności

WWA	WWK
Dibenzo[a,h]antracen	5
Benzo[a]piren	1
Benzo[a]antracen	0,1
Benzo[b]fluoranten	0,1
Benzo[k]fluoranten	0,1
Indeno[1,2,3-c,d]piren	0,1
Antracen	0,01
Benzo[g,h,i]perylene	0,01
Chryzen	0,01
Acenaften	0,001
Acenaftylen	0,001
Fluoranten	0,001
Fluoren	0,001
2-Metylnaftalen	0,001
Naftalen	0,001
Fenantren	0,001
Piren	0,001

Lotne związki organiczne, zwane dalej LZO, oznaczają związki organiczne o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250 °C, mierzonej w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa.

Związki te występują jako uboczne produkty w wielu procesach przemysłowych i naturalnych. Emitowane są przez różne źródła np.: środki transportu, zakłady chemiczne,

pralnie chemiczne, lakiernie itp. Stanowią one jedno z podstawowych zanieczyszczeń środowiska. Z tego względu w wielu krajach świata istnieją normy ograniczające ich emisję do środowiska. LZO mogą występować jako substancje gazowe lub ciekłe o niskiej temperaturze wrzenia.

Należą do nich m.in. węglowodory i rozpuszczalniki organiczne takie jak aceton, chlorek metylenu, trichloroetylen, tetrachlorek węgla, benzen, toluen. Związki te dostają się do atmosfery, gdzie uczestniczą w reakcjach fotochemicznych. Niektóre z nich są toksyczne lub kancerogenne.

4. METODA OCENY NARAŻENIA DERMALNEGO I INHALACYJNEGO NA CZYNNIKI CHEMICZNE

Powszechnie stosowaną w Polsce jak również w innych państwach Unii Europejskiej, metodą do badania zawodowego i środowiskowego narażenia człowieka na czynniki chemiczne, jest metoda ukierunkowana na ilościową ocenę gazów, par, aerozoli lub pyłów wchłanianych przez układ oddechowy. Metoda ta polega na pobieraniu próbek powietrza w strefie oddychania pracownika, a następnie oznaczeniu badanych substancji chemicznych z wykorzystaniem odpowiedniej techniki analitycznej i porównaniu z odpowiednimi wartościami najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS, NDSch lub NDSP). Zasady postępowania i interpretacji wyników przy ocenie narażenia inhalacyjnego określają normy: PN-Z-04008-7:2002/Az:2005 oraz PN-EN 698:2002.

W ocenie narażenia zawodowego na czynniki chemiczne z reguły są pomijane inne drogi wchłaniania tych czynników do organizmu człowieka, m. in. dermalna absorpcja.

Narażenie dermalne definiowane jest jako ilość substancji chemicznej mającej kontakt z zewnętrznymi warstwami skóry, która może być przez nią absorbowana wykazując działanie układowe i/lub może powodować działanie miejscowe, czyli różnego rodzaju efekty na powierzchni skóry. Kontakt substancji chemicznych ze skórą może prowadzić do występowania podrażnień, wysypki, trądziku, a przy długotrwałym narażeniu do owrzodzenia czy też wylewów podskórnych, a także poparzeń i uszkodzenia właściwości ochronnych skóry. W niektórych scenariuszach narażenia mogą następować interakcje pomiędzy inhalacyjnym i dermalnym oddziaływaniem substancji chemicznych na żywe organizmy. Należy, więc w przypadku narażenia na substancje chemiczne brać pod uwagę możliwość występowania uczuleń układu oddechowego na skutek kontaktu ich ze skórą.

Interakcja skóry z otaczającymi zanieczyszczeniami środowiskowymi jest zależna od wielu czynników i wykazuje działanie wielokierunkowe, co powoduje, że ocena narażenia dermalnego jest trudna do przeprowadzenia, a jej wyniki mogą być różnie interpretowane.

Z uwagi na konieczność uwzględniania narażenia dermalnego na substancje chemiczne w ocenie ryzyka zawodowego, jak również szkodliwych efektów w stanie zdrowia pracowników spowodowanych tym narażeniem, w ostatnich latach wiele prac badawczych

jest poświęconych problemom związanym z metodami pomiaru i oceny narażenia dermalnego na czynniki chemiczne w środowisku pracy [2,10]. Przeprowadzanie badań w celu oceny ilości substancji zdeponowanej na skórze pracowników i ilości wchłoniętej przez nieuszkodzoną skórę w warunkach narażenia zawodowego jest dla wielu substancji niezbędne, a wyniki tych badań stanowią przede wszystkim wskazówki dla prawidłowego doboru środków ochrony indywidualnej, a w przypadku substancji wchłaniających się przez skórę - do oceny wielkości dawki wchłoniętej tą drogą, która czasami znacząco zwiększa dawkę substancji wchłoniętej inhalacyjnie do organizmu pracownika podczas wykonywania czynności zawodowych.

Pestycydy, rozpuszczalniki oraz **wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)** należą do głównych grup czynników chemicznych, których oddziaływanie na człowieka powoduje różnego rodzaju problemy zdrowotne powstające w wyniku ich dermalnego narażenia.

Substancje chemiczne w zależności od ich właściwości fizyko-chemicznych i toksycznych, mogą działać drażniąco na powierzchnię skóry i prowadzić do stanu zapalnego, łączyć się z białkami i powodować stan uczulenia. Mogą również przenikać przez skórę do krwi i powodować zatrucie ogólne, niekiedy ciężkie lub nawet śmiertelne. Tak, więc ocena narażenia na czynniki chemiczne występujące w środowisku pracy powinna uwzględniać wiele parametrów, które powinny również charakteryzować ekspozycję dermalną. Podczas określania zaabsorbowanej przez skórę dawki substancji chemicznej należy uwzględniać intensywność narażenia i powierzchnię eksponowaną wraz z częstotliwością kontaktu ze skórą i częstotliwością usuwania zanieczyszczeń ze skóry.

4.1 Aparatura odczynnikowa, roztwory i materiały

Aparatura

- Chromatograf gazowy (GC) firmy Agilent Technologies 6890 z autosamplerem z detektorem spektrometrii mas (MS) typ 5870 MSD oraz oprogramowaniem Chemstation i biblioteką widm Wiley 275
- Chromatograf cieczowy EliteLaChrom z detektorem DAD i fluorescencyjnym firmy Merck Hitachi oraz chromatograf cieczowy Gyncotek firmy Polygen z detektorem DAD i fluorescencyjnym;
- Kolumna Ultra C18 (25 cm x 4,6 mm) o średnicy ziarna 5 µm lub CADENZA CL-18 o średnicy ziarna 3 µm (25 cm x 4,6 mm);
- Kolumna Pinnacle II PAH dł. 15 cm, śr. wew. 3,2 mm;
- Kolumna HP-5MS długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm z usieciowanym 5% difenylo 95%dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 0,25 µm

- Wytrząsarka Promax 1020;
- Waga analityczna o zakresie 210 g i dokładności 0,1 mg firmy Radwag model WAA 210
- Waga techniczna firmy Radwag model WPS 1200/C/2;
- Suszarka laboratoryjna ED 115;
- Chłodziarka INDESIT;
- zmywarka do naczyń laboratoryjnych Miele Profesional G7895;
- inny sprzęt laboratoryjny pomocniczy.

Odczynniki

Wszystkie poniżej zestawione stosowane odczynniki są czystości minimum cz.d.a.:

- acetonitryl, aceton, toluen, heksan, dichlorometan, metanol, cykloheksan firmy J.T. Baker (U.S.A),
- woda MilliQ,
- zestaw kalibracyjny certyfikowanych wzorców lotnych związków organicznych (LZO) Mix A EPA 502/524 2000 µg/ml w metanolu,
- zestaw certyfikowanych wzorców wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 100-2000 µg/ml MEOH:CH₂Cl₂ (1:1),
- filtry do pobierania próbek powietrza,
- Glass Microfibre Filters GF/A, Ø 37 mm, Whatman firmy Schleicher & Schuell,
- rurki wypełnione sorbentem - węglem aktywnym, żywicą XAD-2,
- pompki ssące do pobierania próbek powietrza.

4.2 *Narażenie inhalacyjne - metodyka pomiarów substancji chemicznych*

Wybór metody pobierania próbek uzależniony jest od właściwości fizykochemicznych analizowanych związków, formy ich występowania, stężeń, wymaganej oznaczalności i obecności związków przeszkadzających, jak również od stosowanej techniki oznaczania i sposobu detekcji. Duża różnorodność analitów oraz szeroki zakres stężeń, w których mogą one występować powodują, że nie ma uniwersalnej metody pobierania próbek powietrza.

Ponadto, cel analizy oraz potrzeba uzyskania różnych informacji o próbce wymaga zastosowania specyficznego sposobu pobierania i końcowej techniki analizy. Do poboru próbek powietrza najczęściej stosowana jest metoda z wydzielaniem analitu z powietrza przez zastosowanie technik adsorpcji, absorpcji, kondensacji, filtracji lub połączenie tych metod.

Związki organiczne o wysokich temperaturach wrzenia bardzo często występują w powietrzu na stanowiskach pracy zarówno w fazie gazowej, jak i stałej w postaci pyłów lub

osadzone na pyłe. Poniżej przedstawiono warunki pobierania próbek powietrza i oznaczania lotnych związków organicznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występujących w dymach asfaltów.

4.2.1 Pobieranie i przygotowanie próbek do oznaczania WWA

Do oznaczania WWA w badanym powietrzu na stanowiskach pracy związanych ze stosowaniem asfaltów zaadoptowano metodę podaną w normie PN- Z-04240-5/2006 [21], która obejmuje pomiary 9 WWA (dibenz[a,h]antracen, benzo[a]piren, benz[a]antracen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, indeno(1,2,3-c,d)Iren, antracen, benzo[g,h,i]perylen i chryzen, dla których w przepisach krajowych jest ustalona wartość NDS [24]. Metodę tą poszerzono o kolejnych 6 WWA – naftalen, acenaftalen, fluoren, fenantren, fluoranten i piren, z których 5 pierwszych wg ekspertów IARC wykazuje działanie drażniące na skórę i błony śluzowe. Natomiast fluoren i fluoranten są czynnikami fotouczulającym / fitotoksycznym .

Próbki powietrza do oznaczania 15 WWA pobierano wykorzystując próbniki adsorpcyjno-filtracyjne. Próbnik taki składa się z filtra politetrafluoroetylenowego (FFE) (2 μ m, 37 mm) umieszczonego w Teflonowej oprawce i połączonej z nim szeregowo rurki adsorpcyjnej wypełnionej żywicą XAD-2 (100mg/50mg) – ORBO 43. W celu pobrania powietrza do oznaczania WWA przez próbniki przepuszczano 720 l powietrza, przy stałym przepływie 120 l/h (Rys. 6.9). Do pobierania stosowano aspiratory: GilianAir 5 (max przepływ 5l/min)

A) Oprawka z filtrem FFE i rurką ORBO-43 z XAD-2



B) Próbnik połączony z pompką



Rysunek 2. Próbnik adsorpcyjno-filtracyjny do pobierania WWA

W celu wyizolowania WWA z filtra i oddzielnie z XAD-2 stosowano ekstrakcję jednoetapową (zmodyfikowaną i skróconą). Filtry przenoszono do kolb stożkowych poj. 25 ml i ekstrakcję WWA z filtra prowadzono w łaźni ultradźwiękowej z lodem przez 30 min. Do ekstrakcji WWA z filtra stosowano 10 ml dichlorometanu. Dłuższą warstwę XAD-2 z rurek adsorpcyjnych przesypany do naczynek do desorpcji, zalewano 1 ml acetonitrylu i prowadzono ekstrakcję przez 60 min.

Po tym czasie ekstrakty z XAD-2 są gotowe do analizy chromatograficznej bez zatężania, natomiast z ekstraktów z filtrów należy odparowywać rozpuszczalnik do sucha w atmosferze azotu. W przypadku większej ilości ekstraktów można zastosować automatyczne próżniowe zatężanie w wielopozycyjnym aparacie Syncor firmy Buschi.

Jeżeli przed odparowaniem rozpuszczalnika ekstrakty z filtra były klarowne wówczas suchą pozostałość rozpuszczano w 1 ml acetonitrylu i poddawano analizie chromatograficznej na HPLC.

Jeżeli natomiast ekstrakty były zabarwione na żółto lub brązowo wówczas suchą pozostałość rozpuszczano w 15 ml propan-2-olu i 85 ml wody i poddawano je oczyszczaniu. W celu oczyszczenia ekstraktów przygotowywano zestaw do ekstrakcji fazy stałej wyposażony w kolumny ze złożem octadecylowym (C18).

4.2.1.1 Oczyszczanie - metoda ekstrakcji do fazy stałej (SPE)

Złoże C18 przemyć dwukrotnie metanolem (po 5 ml) oraz dwukrotnie mieszaniną propan-2-olu i wody redestylowanej (85:15 V/V) nie dopuszczając do wysuszenia i zapowietrzenia kolumny. Po przygotowaniu złoża C18 stopniowo wprowadzić na kolumnę 100 ml roztworu WWA w mieszaninie propan-2-olu i wody tak, aby szybkość elucji przy użyciu próżni wynosiła około 4-6 ml/min. Następnie przemyć złożę dwoma porcjami mieszaniny propan-2-ol/woda i suszyć w podciśnieniu przez 20 min.

Frację WWA eluować do fiolek ze szkła oranżowego trzykrotnie stosując po 1 ml dichlorometanu. Czas eluowania 1ml rozpuszczalnika wynosi około 10 min. Następnie należy odparować dichlorometan, a suchą pozostałość po rozpuszczeniu w acetonitrylu poddać analizie chromatograficznej na HPLC lub po rozpuszczeniu w toluenie na GC/MS.

W identyczny sposób najlepiej równoległe z próbkami należy wykonać kalibrację wzorców WWA naniesionych na filtr i nakropionych na żywicę XAD-2.

4.2.1.2 Kalibracja układu HPLC/FL do oznaczania WWA

Kalibrację układu przeprowadzono w oparciu o roztwory wzorcowe mieszaniny wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przygotowane z certyfikowanego wzorca WWA - EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 100-2000 µg/ml MEQH:CH₂Cl₂(1:1).

Warunki analizy HPLC/FL

Analizę prowadzono z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) w układzie faz odwróconych z detekcją fluorescencyjną (FL).

Optymalne warunki analizy WWA metodą HPLC/FL przedstawiono poniżej:

- kolumna analityczna Pinnacle II PAH 15 cm x 3,2 mm z przedkolumną
- faza ruchoma w gradiencie acetonitryl : woda

Czas [min]	% ACN
0	50
5	50
25	100
30	100

- szybkość przepływu fazy ruchomej 0,97 ml/min
- temperatura kolumny 25°C
- objętość nastrzyku próbki 10 µl
- detektor fluorescencyjny FL (ekstynkcja 246 - 300 nm; emisja 370 -500 nm) Długości fal wzbudzenia i emisji dla 15 WWA podano w Tabeli 4.

Tabela 4. Długości fal wzbudzenia i emisji dla 15 WWA

Nazwa związku	Długość fali wzbudzenia [nm]	Długość fali emisji [nm]
Naftalen, Acenaftalen, Fluoren	280	330
Fenantren	246	370
Antracen	250	406
Fluoranten	280	450
Piren	270	390
Chryzen, Benzo[a]antracen	265	380
Benzo[b]fluoranten, Benzo[k]fluoranten, Benzo[a]piren	290	430
Dibenzo[ah]antracen Benzo[ghi]perylene	290	410
Indeno[1,2,3-cd]piren	300	500

Przygotowanie roztworów wzorcowych

Roztwór wzorcowy podstawowy:

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml przeniesiono 1 ml mieszaniny wzorcowej WWA, firmy SUPELCO, i dopełniono do kreski acetonitrylem. Stężenia WWA w 1 ml roztworu podstawowego przedstawiono w Tabeli 5 :

Tabela 5. Stężenia WWA w 1 ml roztworu podstawowego

WWA	Zawartość WWA we wzorcu, µg	Stężenie w roztworze podstawowym µg/ml
Naftalen	1000	10
Acenaftalen	1000	10
Fluoren	200	2
Fenantren	100	1
Antracen	100	1
Fluoranten	200	2
Piren	100	1
Benzo(a)antracen	100	1
Chryzen	100	1
B(b)F	200	2
B(k)F	100	1
B(a)P	100	1
D(ah)A	200	2
B(ghi)P	200	2
I(123cd)p	100	1

Roztwory wzorcowe robocze:

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzone: 0,25; 0,5; 1; 3; 5 i 8 ml roztworu wzorcowego podstawowego, dopełniono acetonitrylem do kreski i wymieszano. Ostatnim siódmym roztworem wzorcowym roboczym był roztwór wzorcowy podstawowy. Stężenia poszczególnych WWA w 1 ml roztworów wzorcowych roboczych przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Stężenia poszczególnych WWA w 1 ml roztworów wzorcowych roboczych.

WWA	Stężenia robocze µg/ml						
	0,25 ml	0,5 ml	1 ml	3 ml	5 ml	8 ml	podstawowy
Naftalen	0,25	0,5	1	3	5	8	10
Acenaftalen	0,25	0,5	1	3	5	8	10
Fluoren	0,05	0,1	0,2	0,6	1	1,6	2
Fenantren	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Antracen	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Fluoranten	0,05	0,1	0,2	0,6	1	1,6	2
Piren	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Benzo(a)antracen	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Chryzen	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
B(b)F	0,05	0,1	0,2	0,6	1	1,6	2
B(k)F	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
B(a)P	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
D(ah)A	0,05	0,1	0,2	0,6	1	1,6	2
B(ghi)P	0,05	0,1	0,2	0,6	1	1,6	2
I(123cd)p	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1

Roztwory wzorcowe przechowywane w chłodziarce w szczelnie zamkniętych kolbach nie zmieniały swojego stężenia przez 15 dni.

Sporządzenie krzywych wzorcowych z filtrów z włókna szklanego i teflonu

Na siedem filtrów z włókna szklanego naniesiono po 100 µl roztworów wzorcowych roboczych. Filtry przeniesiono do kolb stożkowych o pojemności 25 ml, zalano 10 ml dichlorometanu i ekstrahowano w łaźni ultradźwiękowej przez 30 min, chłodząc je jednocześnie za pomocą lodu. Ekstrakty sączków przesączono przez filtr stosując nasadkę filtracyjną do mikro- i ultrafiltracji, następnie ekstrakty przeniesiono do fiolek ze szkła oranżowego o pojemności 25 ml. Rozpuszczalnik odparowano do sucha pod ciśnieniem, w strumieniu gazu obojętnego. Suchą pozostałość rozpuszczono w 1ml acetonitrylu i przeniesiono do fiolki o pojemności 2 ml. Fiolkę umieszczono w automatycznym podajniku próbek i poddano analizie chromatograficznej.

Z każdego roztworu wykonano dwukrotnie pomiar, odczytano powierzchnię pików i obliczono średnią arytmetyczną dla każdego związku z każdego roztworu. Różnica między wynikami oznaczeń nie była większa niż $\pm 5\%$ wartości średniej.

W identyczny sposób jak opisano powyżej należy wykonać krzywe kalibracji z żywicy XAD-2.

Liniowy zakres krzywej kalibracji

Ilościowe oznaczenie stężenia analitu ma na celu ustalenie zależności między sygnałem analitycznym zależnej od mierzalnej wielkości a stężeniem oznaczanego składnika. Krzywa kalibrowania została wyznaczona dla roztworów WWA o stężeniach w przedziale od 0,0025 do 1 µg/ml. Zakres stężeń krzywej przedstawiono w Tabeli 7.

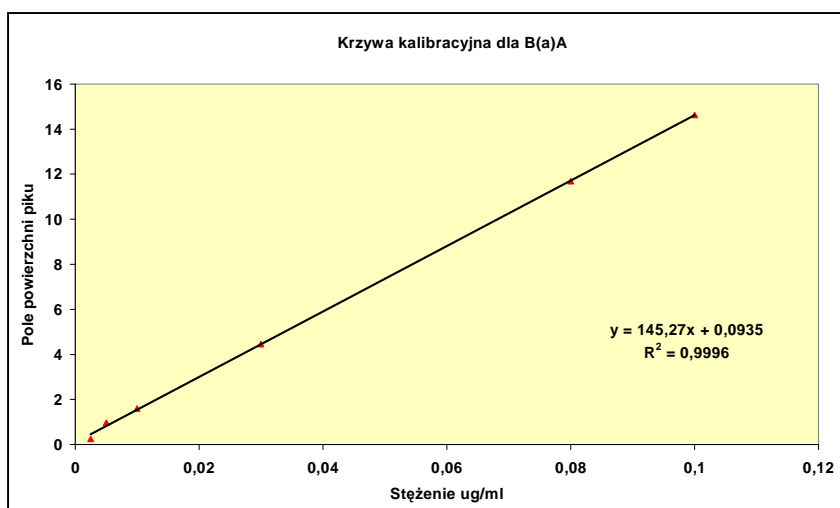
Tabela 7. Zakres stężeń krzywej kalibracji

WWA	Stężenia roztworów kalibracyjnych, µg/ml						
Naftalen	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Acenaftalen	0,025	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1
Fluoren	0,005	0,01	0,02	0,06	0,1	0,16	0,2
Fenantren	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
Antracen	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
Fluoranten	0,005	0,01	0,02	0,06	0,1	0,16	0,2
Piren	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
Benzo(a)antracen	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
Chryzen	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
B(b)F	0,005	0,01	0,02	0,06	0,1	0,16	0,2

WWA	Stężenia roztworów kalibracyjnych, µg/ml						
B(k)F	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
B(a)P	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1
D(ah)A	0,005	0,01	0,02	0,06	0,1	0,16	0,2
B(ghi)P	0,005	0,01	0,02	0,06	0,1	0,16	0,2
I(123cd)P	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,08	0,1

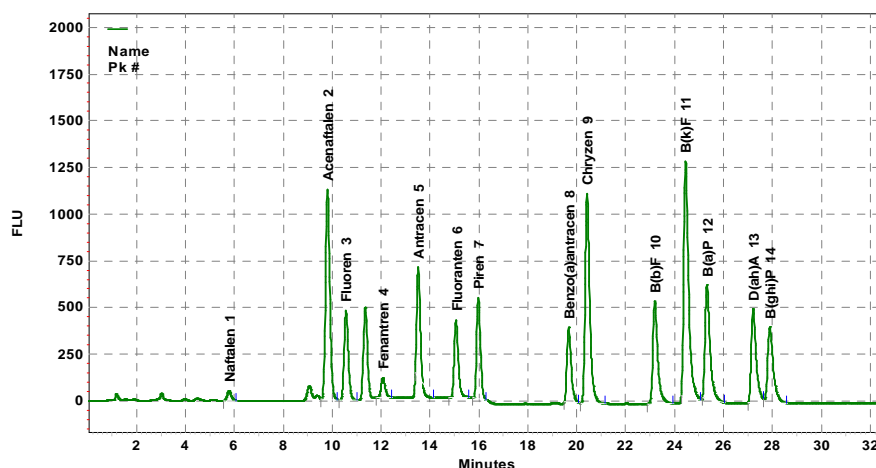
We wszystkich przypadkach kalibrowania układu z wykorzystaniem filtra z włókna szklanego i żywicy XAD-2 uzyskano liniowy przebieg krzywej kalibracji w badanych zakresach stężeń oraz współczynniki korelacji dla 15 WWA w granicach 0,99.

Przykładowy przebieg krzywej kalibracji dla benzo/a/pirenu z filtra w układzie HPLC/FL firmy Gyncotek przedstawiono na Rys. 3.



Rysunek 3. Przykładowy przebieg krzywej kalibracji dla benzo/a/pirenu z filtra w układzie HPLC/FL firmy Gyncotek

Przykładowe chromatogramy roztworu wzorcowego WWA z filtra z włókna szklanego, przedstawiono na Rys. 4.



Rysunek 4. Chromatogramy roztworu wzorcowego WWA z włókna szklanego

Wykonanie kalibracji WWA we wszystkich układach konieczne było ze względu na stosowanie różnych materiałów do pobierania próbek, a mianowicie filtrów z włókna szklanego oraz żywicy XAD-2. Wykonanie kalibracji w układzie takim jak stosowano do pobierania próbek, pozwoliło na wyeliminowanie etapu wyznaczania odzysku WWA z zastosowanych filtrów.

4.2.2 Pobieranie i przygotowanie próbek do oznaczania lotnych związków organicznych (LZO)

W Tabeli 8 przedstawiono zestawienie stosowanych warunków pobierania próbek powietrza do badań jakościowych pod kątem analizy lotnych związków organicznych.

Do wyizolowania badanych związków z sorbentów zastosowano desorpcję rozpuszczalnikową jednokrotną.

Tabela 8. Zestawienie stosowanych warunków pobierania próbek powietrza do badań jakościowych

Grupa analitów	Stosowany materiał sorpcyjny	Rodzaj aspiratora / przepływ	Ilość średnio pobieranego powietrza	Rozpuszczalnik do desorpcji
Lotne związki organiczne (LZO)	Węgiel aktywny 100 mg/50 mg	210 Packed Pump 250 ml/min	78 l	Disiarczek węgla lub metanol lub mieszanina 1% metanolu w disiarczku węgla

4.2.2.1 Wyzolowanie LZO ze złoża i przygotowanie ich do analizy

W celu wyekstrahowania LZO przesypywano oddzielnie każdą warstwę sorbenta, tj. węgla aktywnego z rurki adsorpcyjnej do naczynek do desorpcji i dodawano 1 ml disiarczku węgla lub mieszaniny 1% metanolu w disiarczku węgla. Naczynka następnie szczelnie zamykano i wytrząsano mechanicznie przez około 30 min. Następnie roztwory z nadłuższej oraz z nad krótszej warstwy węgla przelewano do oddzielnych fiolek i poddawano analizie chromatograficznej.

4.2.2.2 Oznaczanie lotnych związków organicznych metodą chromatografii gazowej

Obecność lotnych związków organicznych (LZO) w różnych środowiskach jest wynikiem zarówno różnego rodzaju procesów naturalnych, jak i działalności człowieka. Mogą to być substancje gazowe lub ciekłe o niskiej temperaturze wrzenia, między innymi węglowodory i rozpuszczalniki organiczne, przy czym niektóre z nich są toksyczne lub kancerogenne. Do środowiska, lotne związki organiczne emitowane są przez różne źródła, między innymi środki transportu, zakłady chemiczne oraz podczas różnego rodzaju procesów technologicznych. W pracy do oznaczenia jakościowego LZO zastosowano techniki chromatograficzne sprzężone ze spektrometrią mas. Do nastrzyku zastosowano technikę odparowania próbki bez dzielenia strumienia – splitless. Do oznaczania lotnych związków organicznych techniką GC/MS stosowano kolumnę HP-5MS długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm

Parametry pracy chromatografu gazowego i spektrometru mas stosowane podczas analiz przedstawiono poniżej.

Warunki pracy chromatografu gazowego

Kalibrację układu prowadzono przy wykorzystaniu roztworów kalibracyjnych przygotowanych z certyfikowanego wzorca kalibracyjnego w zakresie stężeń 0,4– 400 ng/ml oraz 20 – 200 $\mu\text{g/ml}$. Roztwory wzorcowe przygotowywano w 1 ml metanolu przez nanoszenie odpowiednich ilości wzorca kalibracyjnego na 100 mg węgla.

Kalibrację prowadzono w warunkach ustalonych w II etapie pracy i były to parametry układu chromatograficznego zalecane również w Metodzie EPA 524 [4].

Moduł chromatografu gazowego Trace GC:

Kolumna: DB-624 o długości 60 m średnicy wewnętrznej 0,32 mm z usieciowanym 5% difenylo 95%dimetylopolisiloksanem o grubości filmu 1,8 μm

Parametry dozownika PTV:

Temperatura komory wstrzykowej PTV split	35 °C
Czas nastrzyku	0,1 min
Przyrost temperatury dozownika	14,5 °C
Temperatura transferu	200 °C
Czas transferu	1 min
Temperatura „transfer line”	200 °C

Temperatura pieca programowana:

Przyrost [°C/min]	Temperatura [°C]	Czas grzania [min]
-	35	2
4	55	0
15	210	12

Stałe ciśnienie gazu nośnego 100 kPa

Moduł detektora spektrometrii mas *PolarisQ Ion Trap*

Temperatura źródła jonów 200°C

Rodzaj jonizacji: jonizacja elektronami (EI)

Energia jonizacji 70 eV

Parametry rejestracji jonów w układzie skanowania segmentowego przedstawiono poniżej:

Segment 1: 35 – 70 m/z,

Segment 2: 71 – 120 m/z,

Segment 3: 121- 260 m/z

Czas monitorowania segmentów 4,5 min i 9 min

Moduł autosamplera AS 2000

Płukanie strzykawki przed wstrzyknięciem rozpuszczalnikiem A : nonan

Liczba cykli: 6

Płukanie strzykawki po wstrzyknięciu rozpuszczalnikiem B : toluen

Liczba cykli: 6

Objętość nastrzyku: 2 µl

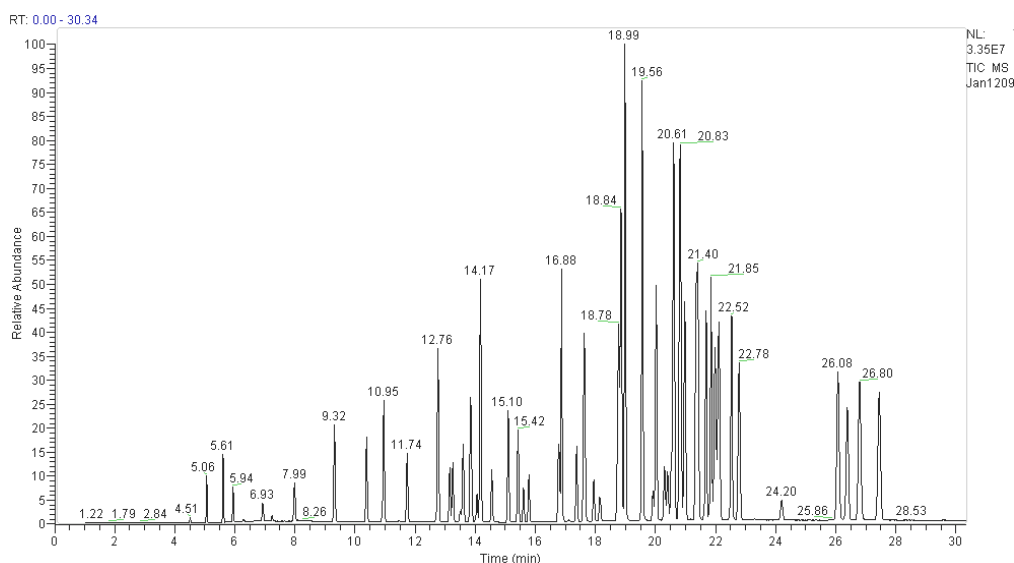
Czasy retencji LZO oraz parametr monitorowanego jonu przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Czasy retencji LZO i wartość monitorowanego jonu

Związek	Czas retencji (Min.)	Jon (m/z)
Dichlorodifluorometan	5,06	85
Chlorometan	5,62	50
Chlorek winylu	5,95	62
Bromometan	6,94	94
Chloroetan	7,25	49
Trichlorofluorometan	7,99	101
1,1-Dichloroetylen	9,33	96
Chlorek metylenu	10,38	84
1,1-Dichloroetan	11,74	63
2,2-Dichloropropan	12,77	77
cis1,2-dichloroetylen	12,75	96
Bromochlorometan	13,16	128
Chloroform	13,25	83
Dibromofluorometan	13,51	113
1,1,1-Trichloroetan	13,59	97
1,1-Dichloropropylen	13,85	75
1,2-Dichloroetan	14,17	62

Związek	Czas retencji (Min.)	Jon (m/z)
Benzen	14,17	78
Fluorobenzen	14,57	96
Trichloroetylen	15,11	95
1,2-Dichloropropan	15,43	63
Dibromometan	15,61	93
Bromodichlorometan	15,8	83
Toluen	16,88	92
1,1,2-Trichloroetan	17,37	83
1,3-Dichloropropan	17,61	76
Tetrachloroetylen	17,64	166
Dibromochlorometan	17,64	129
1,2-Dibromoetan	18,14	107
Chlorobenzen	18,78	112
1,1,1,2-Tetrachloroetan	18,84	131
etylobenzen	18,99	91
m- i p-ksylen	18,99	106
o-ksylen	19,56	106
Styren	19,56	104
Bromoform	19,92	173
Izopropylobenzen	20,04	105
1-bromo-4-fluorobenzen	20,31	95
1,1,2,2-Tetrachloroetan	20,41	83
1,2,3-Trichloropropan	20,53	75
Bromobenzen	20,61	156
n-Propylobenzen	20,61	91
1,3,5-trimetylobenzen	20,81	105
2-Chlorotoluen	20,61	91
4-Chlorotoluen	20,97	91
tert-Butylobenzen	21,35	119
1,2,4-trimetylobenzen	21,41	105
sec-Butylobenzen	21,68	105
p-isopropylotoluen	21,85	119
1,3-Dichlorobenzen	21,99	146
1,4-Dichlorobenzen	22,13	146
n-butylobenzen	22,52	91
1,2-Dichlorobenzen	22,78	146
1,2-Dibromo-3-chloropropan	24,2	75
1,2,4-trichlorobenzen	26,08	180
Heksachlorobutadien	26,38	225
Naftalen	26,8	128
1,2,3-Trichlorobenzen	27,45	180

Chromatogram rejestracji prądu całkowitego dla przykładowego roztworu wzorcowego LZO w zoptymalizowanych warunkach pracy chromatografu przedstawiono na Rys.3.



Rysunek 5. Chromatogram rejestracji prądu całkowitego (TIC) dla wzorca LZO o stężeniu 1 µg/ml.
Kolumna: DB-624 60 m x 0,32 mm x 1,8 µm

Równania krzywych kalibracji i współczynniki proporcjonalności (R^2) dla zakresu 0,4- 400 ng/ml zaprezentowano w Tabeli 10.

Tabela 10. Równania krzywych kalibracji i współczynniki proporcjonalności (R^2) dla lotnych związków organicznych dla zakresu 0,4 – 400 ng/ml.

Związek	Równanie krzywej kalibracji $Y=B+AX$	R^2
Dichlorodifluorometan	$Y = -0,0202479+0,163151*X$	0,992
Chlorometan	$Y = 0,0386613+0,192381*X$	0,997
Chlorek winylu	$Y = -0,137241+0,248439*X$	0,996
Bromometan	$Y = -0,0551743+0,0769891*X$	0,994
Chloroetan	$Y = -0,00835254+0,0335342*X$	0,999
Trichlorofluorometan	$Y = -0,0627883+0,276951*X$	0,999
1,1-Dichloroetylen	$Y = 0,102568+0,177226*X$	0,996
Chlorek metylenu	$Y = 0,0479446+0,055076*X$	0,998
1,1-Dichloroetan	$Y = 0,267997+0,574557*X$	0,998
2,2-Dichloropropan	$Y = 0,228682+0,201564*X$	0,993
cis1,2-dichloroetylen	$Y = 0,148704+0,168781*X$	0,996
Bromochlorometan	$Y = 0,00807013+0,0256879*X$	0,999
Chloroform	$Y = 0,0792248+0,331012*X$	0,992
1,1,1-Trichloroetan	$Y = 0,251601+0,297442*X$	0,995
1,1-Dichloropropylen	$Y = 0,198104+0,18508*X$	0,994

Związek	Równanie krzywej kalibracji $Y=B+AX$	R^2
1,2-Dichloroetan	$Y = 0,21614+0,299781*X$	0,997
Benzen	$Y = 0,505526+0,8176*X$	0,998
Trichloroetylen	$Y = 0,0367081+0,258836*X$	0,999
1,2-Dichloropropan	$Y = 0,113867+0,179741*X$	0,998
Dibromometan	$Y = 0,00530486+0,0683858*X$	0,999
Bromodichlorometan	$Y = 0,0365278+0,187622*X$	0,999
Toluen	$Y = 0,18581+0,684034*X$	0,998
1,1,2-Trichloroetan	$Y = 0,251601+0,297442*X$	0,999
1,3-Dichloropropan	$Y = 0,198104+0,18508*X$	0,999
Tetrachloroetylen	$Y = 0,397382+0,298597*X$	0,987
Dibromochlorometan	$Y = 0,00939521+0,117139*X$	0,999
1,2-Dibromoetan	$Y = 0,034012+0,0735076*X$	0,998
Chlorobenzen	$Y = 0,209377+0,634988*X$	0,999
1,1,1,2-Tetrachloroetan	$Y = 0,296698+0,169855*X$	0,994
Etylobenzen	$Y = 0,625064+1,20961*X$	0,999
m- i p-ksylen	$Y = 0,640722+0,541948*X$	0,998
o-ksylen	$Y = 0,207562+0,538719*X$	0,999
Styren	$Y = 0,105724+0,652702*X$	0,997
Bromoform	$Y = 0,069647+0,0724931*X$	0,999
Izopropylobenzen	$Y = 1,3974+1,21378*X$	0,994
1,1,2,2-Tetrachloroetan	$Y = 0,0379657+0,0747099*X$	0,998
1,2,3-Trichloropropan	$Y = 0,0349818+0,0890302*X$	0,998
Bromobenzen	$Y = 0,204787+0,249154*X$	0,997
n-Propylobenzen	$Y = 1,49189+1,34974*X$	0,994
1,3,5-trimetylobenzen	$Y = 0,0384661+1,33322*X$	0,997
2-Chlorotoluen	$Y = 1,14785+0,963901*X$	0,994
4-Chlorotoluen	$Y = 0,550774+0,989973*X$	0,998
tert-Butylobenzen	$Y = 1,20292+0,957523*X$	0,993
1,2,4-trimetylobenzen	$Y = 2,2207+1,15096*X$	0,978
sec-Butylobenzen	$Y = 1,89003+1,21154*X$	0,986
p-isopropylotoluen	$Y = 1,52443+1,02571*X$	0,989
1,3-Dichlorobenzen	$Y = 0,562497+0,526349*X$	0,995
1,4-Dichlorobenzen	$Y = 0,510768+0,559367*X$	0,996
n-butylobenzen	$Y = 1,6239+0,977077*X$	0,996
1,2-Dichlorobenzen	$Y = 0,422736+0,456753*X$	0,996
1,2-Dibromo-3-chloropropan	$Y = 0,00284839+0,0235245*X$	0,997
1,2,4-trichlorobenzen	$Y = 0,380974+0,434826*X$	0,996

Związek	Równanie krzywej kalibracji $Y=B+AX$	R^2
Heksachlorobutadien	$Y = 0,668369+0,32667*X$	0,973
Naftalen	$Y = 0,319199+0,514754*X$	0,998
1,2,3-Trichlorobenzen	$Y = 0,201356+0,380529*X$	0,998

4.3 *Narażenie dermalne – metoda oceny narażenia*

Do pomiaru zdeponowanych na skórze i/lub ubraniu pracowników wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wybrano metodę tzw. „łatek” – jedną z trzech metod zaproponowanych w projekcie normy europejskiej - *Workplace exposure – Measurement of dermal exposure – Requirement and test methods* [x]. Jest to metoda oparta na technice zbierania badanego czynnika z zastosowaniem medium zbierającego (np.: papier α -celulozowy, bawełna, jedwab, flanela, papier impregnowany lanoliną, folia aluminiowa, folie z tworzyw sztucznych), a następnie oznaczeniu badanej substancji z zastosowaniem odpowiedniej techniki analitycznej.

4.3.1 *Ustalenie warunków wymywania WWA z filtrów*

Z uwagi na konieczność kontaktu materiału, który będzie używany do zbierania WWA do oceny narażenia dermalnego ze skórą badanego pracownika wybrano jako medium zbierające filtry teflonowe, o powierzchni 5,2 cm². Filtry tego rodzaju są wykorzystywane do wyodrębniania pyłów i aerozoli z powietrza przy ocenie narażenia inhalacyjnego.

Badania stopnia wymywania WWA z filtrów teflonowych wykonano dla trzech roztworów wzorcowych, których stężenia są podane w Tabeli 7. Dla każdego stężenia przygotowano po 5 filtrów, na które naniesiono po 100 μ l roztworów wzorcowych i filtry pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej, umieszczając je w szafkach bez postępu światła. Następnie filtry przeniesiono za pomocą pęsety do kolb Erlenmayera, dodano po 10 ml dichlorometanu i przeprowadzono ekstrakcję w łaźni ultradźwiękowej z lodem przez 30 min i postępowano w identyczny sposób ekstrakcji tak jak z badanymi próbkami przy pomiarach WWA do oceny narażenia inhalacyjnego. Wydajność wymywania WW z filtrów przy była w zakresie 44 – 108%. Tylko dla naftalenu warunki wymywania były nieodpowiednie. Odzysk w przypadku tej substancji był na poziomie 4 -7%, co było najprawdopodobniej wynikiem dużej lotności tego związku. Z tego względu naftalen nie może być oznaczany ilościowo w próbkach do oceny narażenia dermalnego. Uzyskane wyniki będą traktowane jako wyniki orientacyjne.

4.3.2 Miejsce nałożenia próbek na pracownika

Próbki do oznaczania WWA oraz LZO pobierano przez ok. 6 h w czasie normalnego cyklu pracy. Próbki (filtr/rurka Orbo-43 oraz rurka z węglem aktywnym) do oceny narażenia inhalacyjnego były umieszczane w strefie oddychania pracowników (Rys.6).



Rysunek 6. Usytuowanie próbek na pracowniku

Filtry do oceny ilości zdeponowanych na skórze/ubraniach pracowników umieszczano na lewym ramieniu pracowników, po dwa filtry obok siebie (obok dozymetru promieniowania UV). Początkowo filtry przyklejano za pomocą taśmy klejącej do ubrania pracowników. Ten sposób ich przymocowywania, stosowany do badań narażenia dermalnego w pomieszczeniach zamkniętych, okazał się nieodpowiedni na stanowiskach na wolnym powietrzu. Filtry odpadały na skutek działania wiatru, a także ruchów wykonywanych przez pracowników. Z tego względu zastosowano do umieszczenia filtrów oprawkę z próbnikami pasywnymi przepiętą trwale do ubrania.

5. WYNIKI BADAŃ

Celem badań była ocena zagrożeń chemicznych pracowników firm budowlanych układających nawierzchnie dróg. Pomiary wykonywano w celu oznaczenia:

- stężeń WWA do oceny narażenia inhalacyjnego
- stężeń WWA do oceny narażenia dermalnego
- stężeń LZO do oceny narażenia inhalacyjnego.

5.1 Opis miejsc i stanowisk pracy objętych badaniami

Pomiary wykonywano na trzech stanowiskach pracy:

- Operator walca
- Operator rozsiewacza

- Bitumiarz w czterech przedsiębiorstwach drogowo budowlanych

Badania przeprowadzono na pięciu budowach dróg podczas układania asfaltów lub prac konserwacyjnych. Obiekty, na których przeprowadzono badania ze względu na konieczność zachowania poufności uzyskanych wyników są w dalszej części sprawozdania określane jako: **P 1, P 2, P 3, P 4**. Dane dotyczące stanowisk pracy, na których wykonywano badania podano w Tabeli 11. Przykłady czynności wykonywanych na wybranych stanowiskach pracy, na których prowadzono badania przedstawiono na Rys 7.

Podczas prowadzenia badań przy układaniu nowych nawierzchni dróg z asfaltów gorącą masę asfaltową dowożono samochodami ciężarowymi na miejsce prac drogowych, przeładowywano do układarki (tzw. rozsiewacza), który w sposób mechaniczny rozścielał ją na zadaną szerokość i grubość, wstępnie zagęszczając deską profilującą i ubijającą. Walce gumowe i stalowe przesuwane się za rozsiewaczem wykonywały po kilka przetoczeń w celu zagęszczenia nawierzchni. Nawierzchnie, w których asfalt jest materiałem wiążącym kruszywo, nazywa się nawierzchniami asfaltowymi. Grubsze ziarna kruszywa tworzą tzw. nośny szkielet masy, a drobniejsze wypełniają wolne przestrzenie między ziarnami grubszymi. Lepiszczce asfaltowe otacza ziarna cienką warstwą i zlepia je ze sobą.

Tabela 11. Stanowiska pracy objęte badaniami.

Badane stanowiska pracy				
Numer stanowiska	P1	P2	P3	P4
1	Operator rozsiewacza	Operator rozsiewacza	Operator rozsiewacza	Operator rozsiewacza
2	Operator walcarki	Operator walcarki	Operator walcarki	Operator walcarki
3	Bitumiarz (sypie kruszywo do maszyny i rozkłada grabiami masę)	Bitumiarz (sypie kruszywo do maszyny)	Bitumiarz (rozkłada grabiami masę)	Bitumiarz (rozkłada grabiami masę)
Stosowane masy asfaltowe				
	Asfalt D35/D50 - 3,7%, wapień - 3,9%, piasek 24,3%, Gryś - 59%	Emulsja asfaltowa D70	Masa NTC	Asfalt D50/D70 - 4,8%, wapień - 4,5%, piasek 13%, Kruszywo - 25%, Gryś - 58,5%
Temperatura uplastyczniania masy asfaltowej				
	180°C	180°C	170 -180°C	180°C

Produkcja masy asfaltowej odbywała się na gorąco w otaczarkach według ściśle określonej receptury, przy czym kruszywo (po wysuszeniu) i lepiszcze powinny być przed wymieszaniem ogrzane do odpowiedniej temperatury. Temperatura robocza dla asfaltów wynosi 140–200°C; dolne wartości temperatury odnoszą się do asfaltów miękkich, a górne – do asfaltów twardych.

Do produkcji mas asfaltowych na gorąco jako lepiszcza stosuje się asfalty D 200, D 100, D 70, D 50 i D35.

A.



B.



Rysunek 7. Przykładowe stanowiska pracy

A) Stanowiska bitumiarzy – układanie asfaltów, B) Układarka – rozścielacz

Badania prowadzono również podczas napraw nawierzchni jezdni (prace konserwacyjne). W toku tych prac pracownicy przeładowywali emulsje asfaltowe z ciężarówki na taczki i dowozili je na miejsce naprawy, wyrzucali gorącą masę na naprawiane miejsca i rozgrabiali asfalt na warstwy o odpowiedniej grubości.

5.2 Wyniki badań ilościowych i ocena narażenia

Wyniki ilościowych badań przeprowadzonych w przedsiębiorstwach drogowo budowlanych P1-4 na wytypowanych stanowiskach pracy do oceny narażenia inhalacyjnego/dermalnego na WWA i lotne związki organiczne oraz do oceny narażenia dermalnego na WWA przedstawiono w Tabelach 12-19.

Tabela 12. Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P1.

Przedsiębiorstwo P1														
Operator Walcarki	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS	Operator rozsiewacza	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [ug/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS	Bitumiarz	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS
Naftalen	0,3067	0,003	2	0,0015	Naftalen	2,0223	0,022	2	0,011	Naftalen	0,3045	0,032	2	0,016
Acenaftalen	n.w.				Acenaftalen	n.w.				Acenaftalen	n.w.			
Fluoren	0,1284				Fluoren	0,0226				Fluoren	0,0094			
Fenantren	0,1510				Fenantren	0,8051				Fenantren	0,5902			
Antracen	0,0031				Antracen	0,0348				Antracen	0,0108			
Fluoranten	n.w.				Fluoranten	n.w.				Fluoranten	n.w.			
Piren	0,0143				Piren	0,0251				Piren	0,0071			
B/a/A	0,0304				B/a/A	0,0074				B/a/A	0,0417			
Chryzen	n.w.				Chryzen	0,0029				Chryzen	n.w.			
B/b/F	n.w.				B/b/F	n.w.				B/b/F	n.w.			
B/k/F	n.w.				B/k/F	n.w.				B/k/F	n.w.			
B/a/P	n.w.				B/a/P	n.w.				B/a/P	n.w.			
DB/ah/A	n.w.				DB/ah/A	n.w.				DB/ah/A	n.w.			
B/ghi/P	n.w.				B/ghi/P	n.w.				B/ghi/P	n.w.			
I/1,2,3-cd/P	n.w.				I/1,2,3-cd/P	n.w.				I/1,2,3-cd/P	n.w.			
Suma 15 WWA	0,634	Suma 15 WWA	2,92	Suma 15 WWA	0,964									

Tabela 13. Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P1.

Narażenie inhalacyjne			
	Operator Walcarki	Operator rozsiewacza	Bitumiarz
Suma WWA (2-3) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	5,89	2,884	0,918
Suma WWA (4-6) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,033	0,045	0,053
Toluen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	13,96	0	15,24
Suma LZO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	745,96	568,70	797,29
Narażenie dermalne			
WWA [ng/cm^2]	21,9702	2,1422	2,9526
Suma WWA (2-3) [ng/cm^2]	3,6947	1,9899	2,6700
Antracen [ng/cm^2]	0	0,0794	0,1143
Fenantren [ng/cm^2]	0,3193	0,0109	0,1133

Tabela 14. Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P2.

Przedsiębiorstwo P2														
Operator Walcarki	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS	Operator rozsiwacza	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS	Bitumiarz	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS
Naftalen	0,4899	0,119	2	0,0595	Naftalen	2,3831	0,013	2	0,0065	Naftalen	0,7126	0,014	2	0,007
Acenaftalen	n.w				Acenaftalen	n.w				Acenaftalen	n.w			
Fluoren	0,0008				Fluoren	0,0852				Fluoren	0,0222			
Fenantren	0,6111				Fenantren	2,8318				Fenantren	1,0860			
Antraceni	0,0166				Antraceni	0,0483				Antraceni	0,0263			
Fluoranteni	n.w				Fluoranteni	n.w				Fluoranteni	n.w			
Piren	0,0136				Piren	0,0779				Piren	0,0301			
B/a/A	0,0046				B/a/A	0,0540				B/a/A	0,0155			
Chryzen	0,0001				Chryzen	n.w				Chryzen	n.w			
B/b/F	n.w				B/b/F	n.w				B/b/F	n.w			
B/k/F	n.w				B/k/F	n.w				B/k/F	n.w			
B/a/P	n.w				B/a/P	n.w				B/a/P	n.w			
DB/ah/A	n.w				DB/ah/A	n.w				DB/ah/A	n.w			
B/ghi/P	n.w				B/ghi/P	n.w				B/ghi/P	n.w			
I/1,2,3-cd/P	n.w				I/1,2,3-cd/P	n.w				I/1,2,3-cd/P	n.w			
Suma 15 WWA	1,137				Suma 15 WWA	5,48				Suma 15 WWA	1,893			

Tabela 15. Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P2.

Narażenie inhalacyjne			
	Operator Walcarki	Operator rozsiewacza	Bitumiarz
Suma WWA (2-3) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	1,18	5,348	1,847
Suma WWA (4-6) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0,21	0,102	0,042
Toluen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	30,10	0	63,57
Suma LZO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	362,87	361,22	221,24
Narażenie dermalne			
WWA [ng/cm^2]	0,7731	0,4762	0,3311
Suma WWA (2-3) [ng/cm^2]	0,7731	0,4762	0,3311
Antracen [ng/cm^2]	0,0300	0,0062	0,0078
Fenantren [ng/cm^2]	0,1229	n.w.	n.w.

Tabela 16. Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P3.

Przedsiębiorstwo P3														
Operator Walcarki	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS	Operator rozsiewacza	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [ug/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS	Bitumiarz	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m ³]	Wskaźnik narażenia ug/m ³	Wartość NDS ug/m ³	Krotność NDS
Naftalen	0,2374	0,065	2	0,0325	Naftalen	0,2454	0,050	2	0,025	Naftalen	0,2097	0,040	2	0,02
Acenaftalen	n.w				Acenaftalen	n.w				Acenaftalen	n.w			
Fluoren	n.w				Fluoren	0,0003				Fluoren	n.w			
Fenantren	0,1519				Fenantren	0,1544				Fenantren	0,1204			
Antracen	0,0770				Antracen	0,0629				Antracen	0,0290			
Fluoranten	n.w				Fluoranten	n.w				Fluoranten	n.w			
Piren	0,0556				Piren	0,0257				Piren	0,0176			
B/a/A	n.w				B/a/A	n.w				B/a/A	0,0021			
Chryzen	n.w				Chryzen	n.w				Chryzen	0,0016			
B/b/F	n.w				B/b/F	n.w				B/b/F	n.w			
B/k/F	n.w				B/k/F	n.w				B/k/F	n.w			
B/a/P	n.w				B/a/P	n.w				B/a/P	n.w			
DB/ah/A	n.w				DB/ah/A	n.w				DB/ah/A	n.w			
B/ghi/P	n.w				B/ghi/P	n.w				B/ghi/P	n.w			
I/1,2,3-cd/P	n.w				I/1,2,3-cd/P	n.w				I/1,2,3-cd/P	n.w			
Suma 15 WWA	0,522	Suma 15 WWA	0,489	Suma 15 WWA	0,380									

Tabela 17. Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P3.

Narażenie inhalacyjne			
	Operator Walcarki	Operator rozsiewacza	Bitumiarz
Suma WWA (2-3) [μm^3]	0,466	0,463	0,359
Suma WWA (4-6) [μm^3]	0,077	0,063	0,033
Toluen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	7,63	17,28	0
Suma LZO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	92,57	408,84	86,68
Narażenie dermalne			
Suma WWA [ng/cm^2]	-	4,1285	-
Suma WWA (2-3) [ng/cm^2]	-	1,68	-
Antracen [ng/cm^2]	-	0	-
Fenantren [ng/cm^2]	-	0,07	-

Tabela 18. Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P4.

Przedsiębiorstwo P4														
Operator Walcarki	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m3]	Wskaźnik narażenia ug/m3	Wartość NDS ug/m3	Krotność NDS	Operator rozsiewacza	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m3]	Wskaźnik narażenia ug/m3	Wartość NDS ug/m3	Krotność NDS	Bitumiarz	Oznaczone stężenie w pobranej próbce Xi [µg/m3]	Wskaźnik narażenia ug/m3	Wartość NDS ug/m3	Krotność NDS
Naftalen	0,6536	0,007	2	0,0035	Naftalen	1,6282	0,004	2	0,002	Naftalen	1,7499	0,041	2	0,02
Acenaftalen	n.w.				Acenaftalen	n.w.				Acenaftalen	n.w.			
Fluoren	n.w.				Fluoren	n.w.				Fluoren	n.w.			
Fenantren	0,0039				Fenantren	0,0048				Fenantren	0,1661			
Antracen	0,0002				Antracen	0,0006				Antracen	0,0360			
Fluoranten	n.w.				Fluoranten	n.w.				Fluoranten	n.w.			
Piren	n.w.				Piren	n.w.				Piren	n.w.			
B/a/A	0,0055				B/a/A	n.w.				B/a/A	n.w.			
Chryzen	0,0010				Chryzen	0,0018				Chryzen	0,0049			
B/b/F	n.w.				B/b/F	n.w.				B/b/F	n.w.			
B/k/F	n.w.				B/k/F	n.w.				B/k/F	n.w.			
B/a/P	n.w.				B/a/P	n.w.				B/a/P	n.w.			
DB/ah/A	n.w.				DB/ah/A	n.w.				DB/ah/A	n.w.			
B/ghi/P	n.w.				B/ghi/P	n.w.				B/ghi/P	n.w.			
I/1,2,3-cd/P	n.w.				I/1,2,3-cd/P	n.w.				I/1,2,3-cd/P	n.w.			
suma 15 WWA	0,664	suma 15 WWA	1,635	suma 15 WWA	1,957									

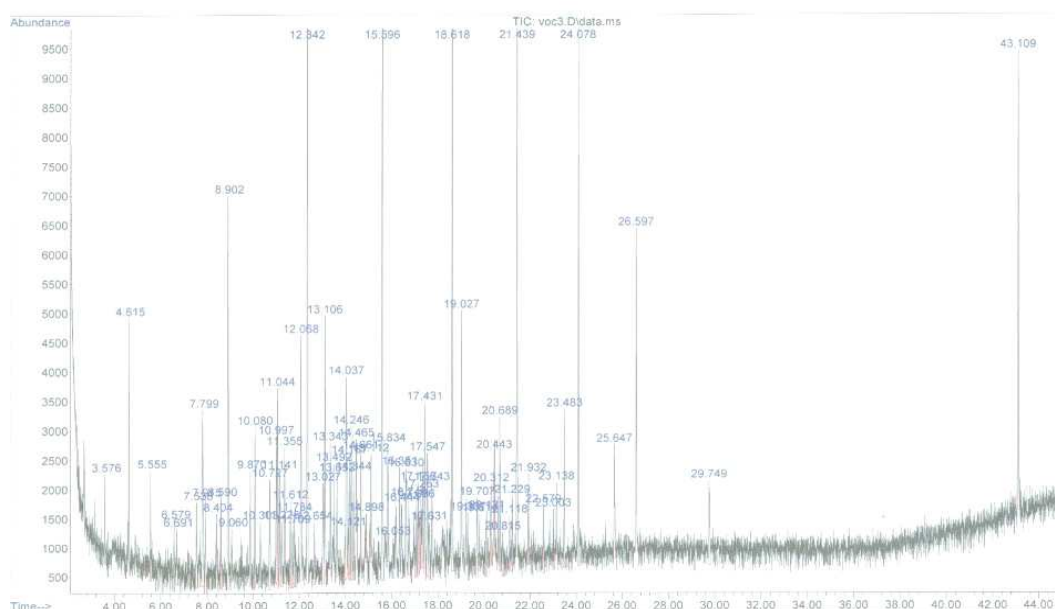
Tabela 19. Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P4.

Narażenie inhalacyjne			
	Operator Walcarki	Operator rozsiewacza	Bitumiarz
Suma WWA (2-3) [μm^3]	0,6576	1,6336	1,952
Suma WWA (4-6) [μm^3]	0,007	0,002	0,041
Toluen [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9,40	8,62	0
Suma LZO [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	23,69	36,86	114,53
Narażenie dermalne			
WWA [ng/cm^2]	26,8801	33,9457	1,9470
Suma WWA (2-3) [ng/cm^2]	26,8801	30,6057	1,6326
Antracen [ng/cm^2]	n.w.	n.w.	n.w.
Fenantren [ng/cm^2]	n.w.	4,9067	n.w.

5.3 Omówienie wyników Oceny narażenia na czynniki chemiczne

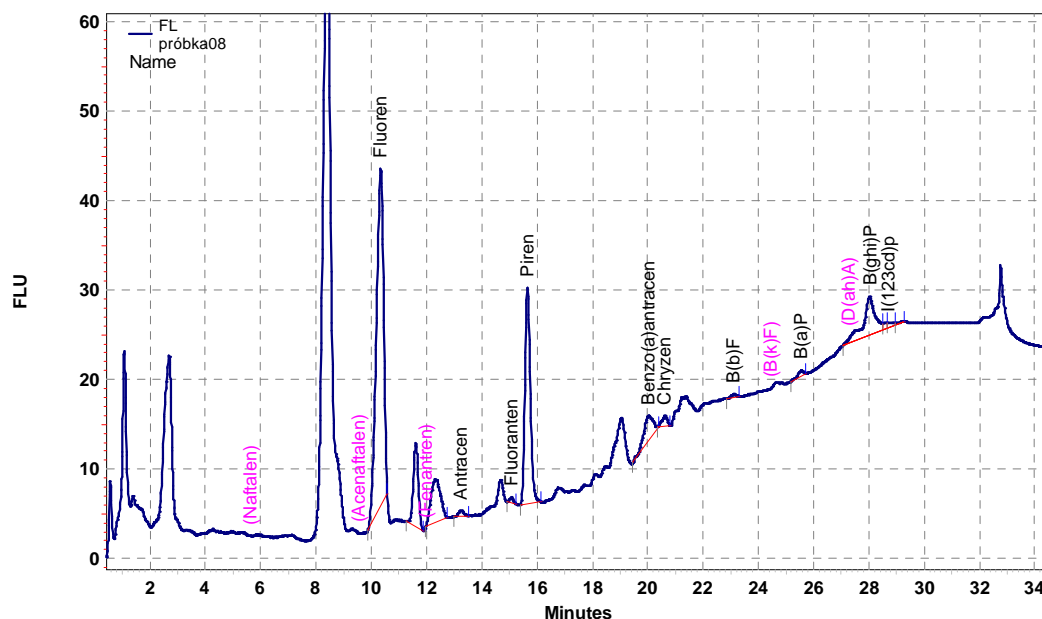
W badanym powietrzu na wytypowanych stanowiskach pracy: operatorów walcarek, operatorów rozsiewaczy i bitumiarzy, stwierdzono występowanie wieloskładnikowych mieszanin substancji chemicznych, co obrazuje chromatogram lotnych związków organicznych (Rys.8) oraz WWA (Rys.9) w próbce powietrza pobranej przy układaniu asfaltów .

W skład LZO mieszanin wchodzi substancje chemiczne charakteryzujące się różnym działaniem szkodliwym, a poziom stężeń substancji chemicznych, dla których są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS/NDSch) był kilkaset razy mniejszy tych wartości. Dla wielu zidentyfikowanych substancji chemicznych nie ustalono dopuszczalnych limitów narażenia zawodowego.



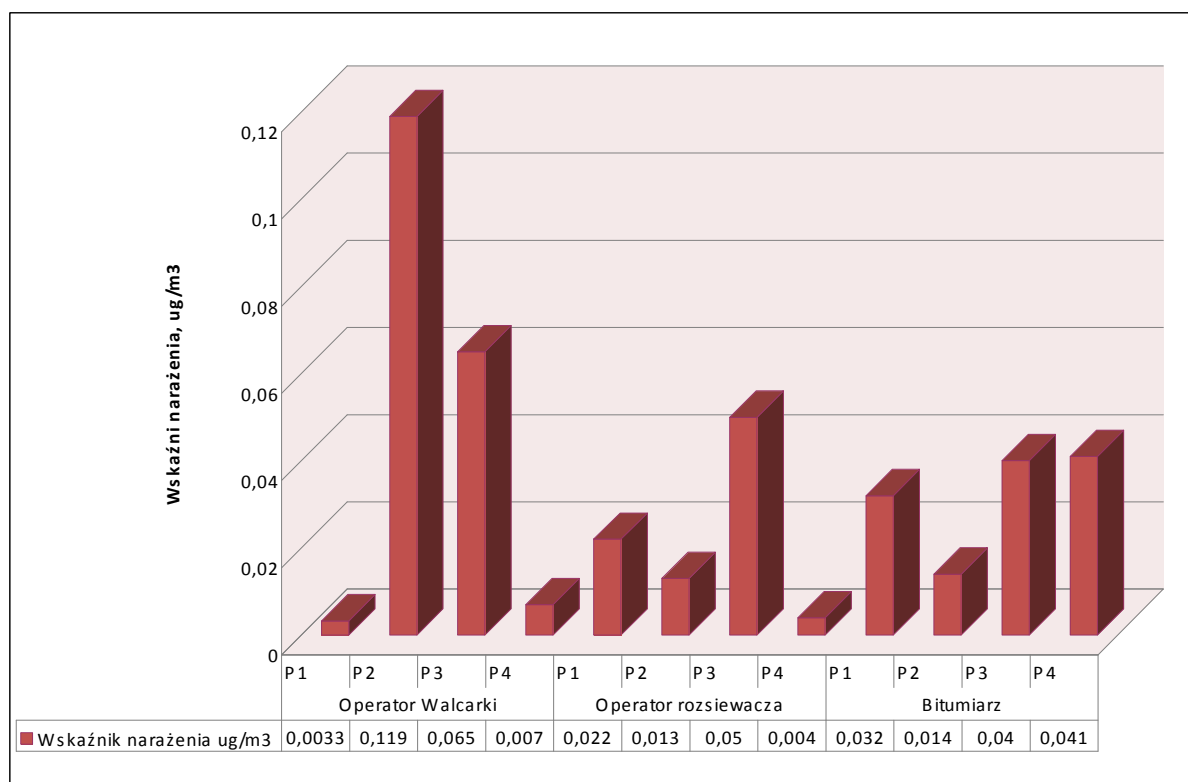
Rysunek 8. Przykładowy chromatogram LZO pobranych na stanowisku 3 na budowie P1

Wyniki oceny narażenia dla sumy 9 WWA, dla których ustalony jest normatywy higieniczny wskazują, że najwyższe wskaźnik narażenia 0,119, 0,065 i 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ustalono odpowiednio na stanowisku operatora walcarki w przedsiębiorstwie P1 i P3 oraz na stanowisku operatora rozsiewacza w przedsiębiorstwie P3 (Rys. 10). Wartości te stanowią maksymalnie 0,06 i odpowiednio 0,03 i 0,025 krotności NDS (Rys. 11).

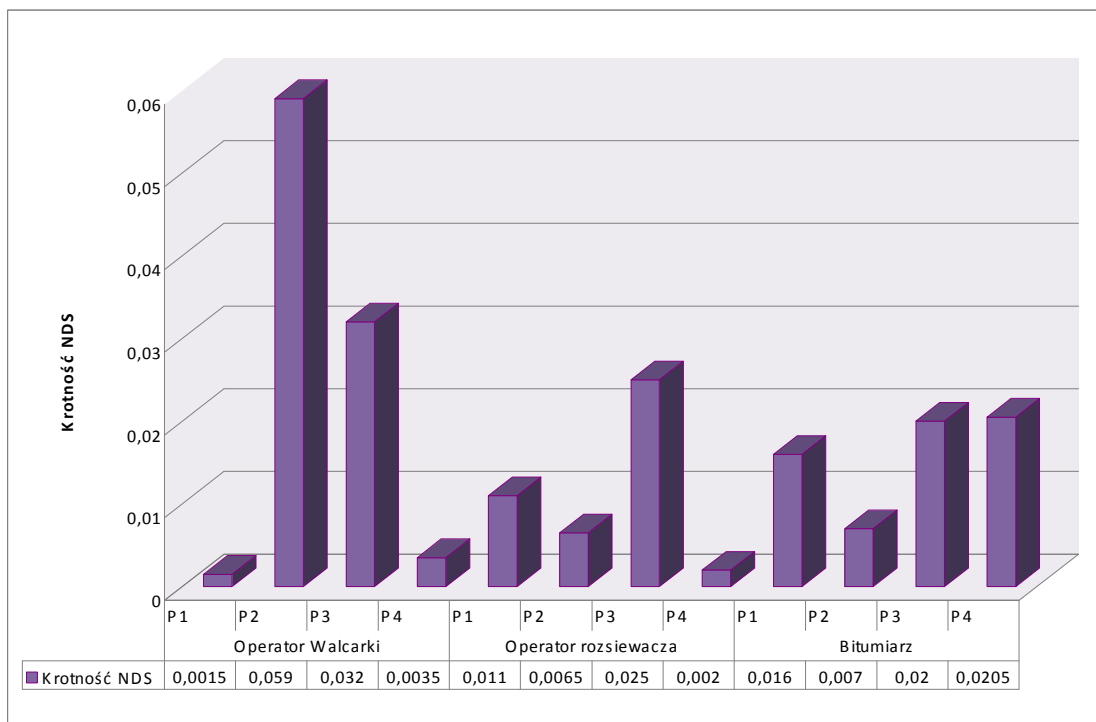


Rysunek 9. Przykładowy chromatogram WWA w próbce powietrza pobranej do oceny narażenia inhalacyjnego podczas układania nawierzchni asfaltu na budowie P1

W żadnych badanych próbkach powietrza, na żadnym badanym stanowisku pracy nie wykryto benzo/a/pirenu i dibenzo/ah/antracenu.

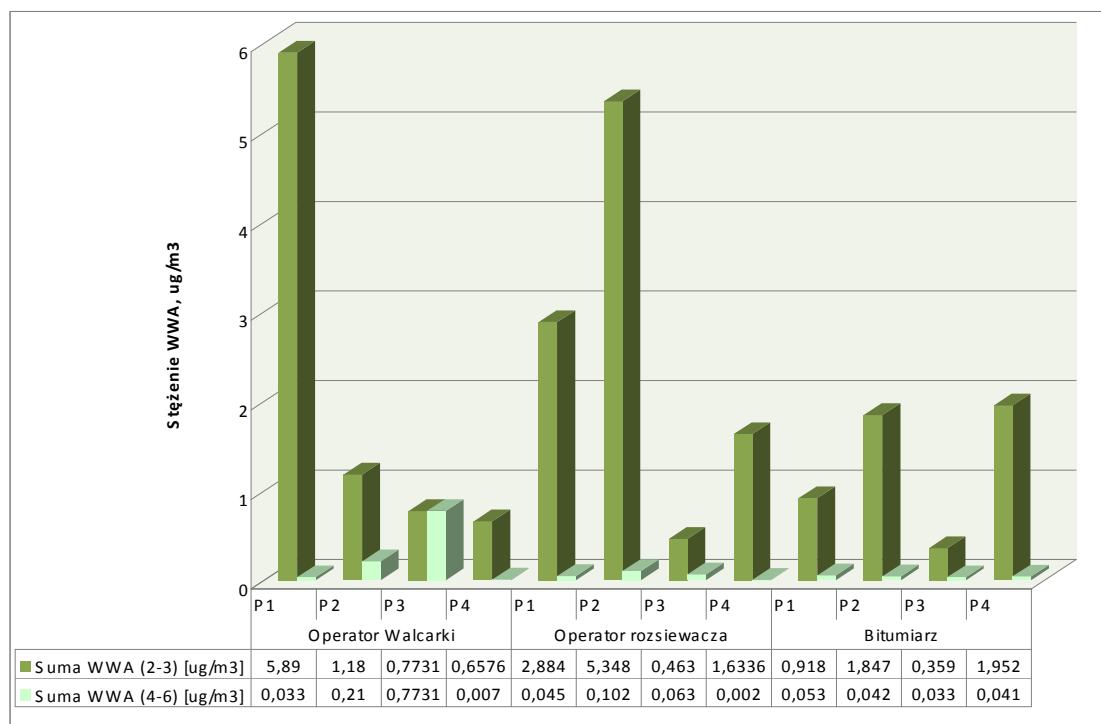


Rysunek 10. Zestawienie wyników oceny narażenia dla 9 WWA na trzech stanowiskach pracy w przedsiębiorstwach P1- P4.



Rysunek 11. Krotności NDS dla sumy 9 WWA.

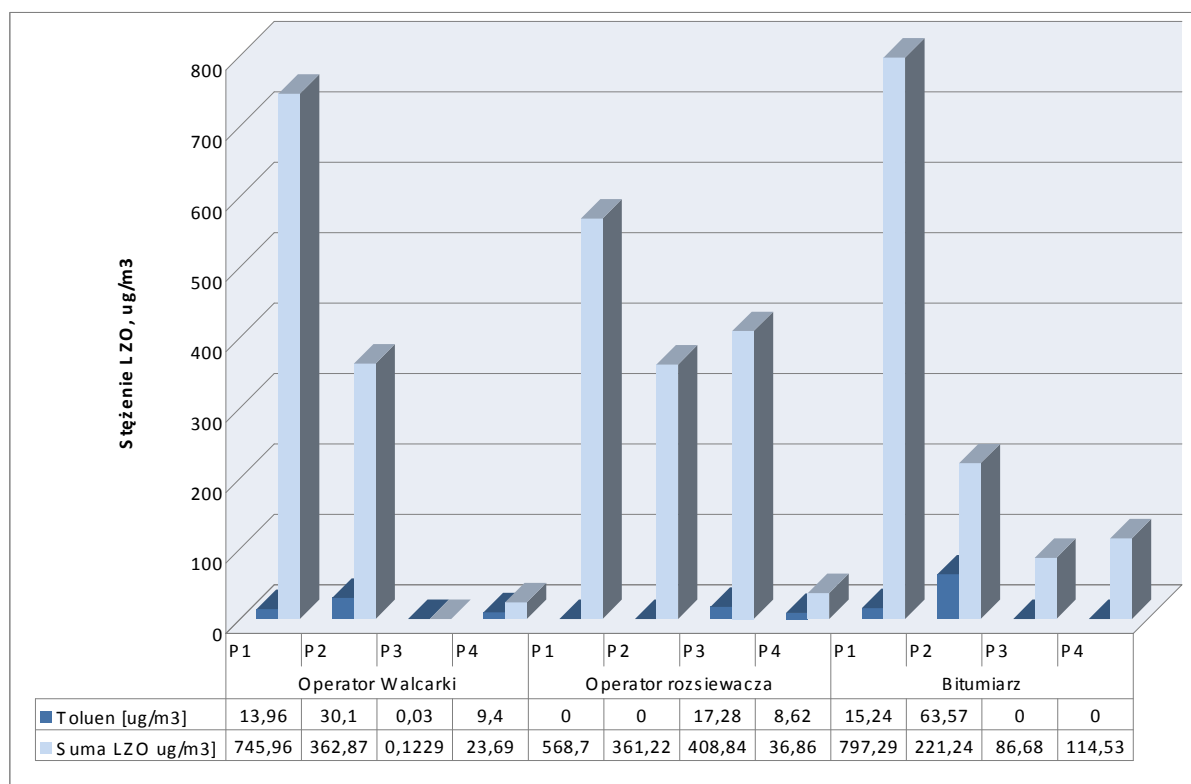
Z przeprowadzonych badań wynika, że w próbkach pobranych do oceny narażenia inhalacyjnego (Rys. 12) poziom stężeń WWA z 2-3 pierścieniami w cząsteczce był znacząco większy od stężeń oznaczanych WWA z 4-6 pierścieniami na wszystkich badanych stanowiskach pracy.



Rysunek 12. Poziomy stężenie WWA z 2-3 i 4-6 pierścieniami w cząsteczce w ocenie narażenia inhalacyjnego na wszystkich badanych stanowiskach pracy.

Przeprowadzone badania chemicznych zanieczyszczeń powietrza na zewnętrznych stanowiskach pracy podczas układania asfaltów, pracach konserwacyjnych nawierzchni dróg z asfaltów umożliwiły zidentyfikowanie niebezpiecznych substancji chemicznych o działaniu drażniącym, uczulającym, w tym fototoksycznych, zarówno w powietrzu wdychanym przez pracowników, jak również zdeponowanych na skórze/ubraniach pracownika.

Pracownicy obsługujący rozsiewacze byli najbardziej narażeni na lotne związki organiczne, bo tu dla wszystkich badanych stanowisk oznaczono zawartość LZO w badanych próbkach powietrza. W tych przypadkach oznaczone stężenia były w zakresie od ok. 37 do 569 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Najwyższe stężenie LZO - 797 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ natomiast oznaczono na stanowisku bitumiarza w przedsiębiorstwie P1 (Rys 13).



Rysunek 13. Wyniki stężeń sumy LZO i toluenu w próbkach powietrza pobieranych na trzech stanowiskach pracy w przedsiębiorstwach P1- P4.

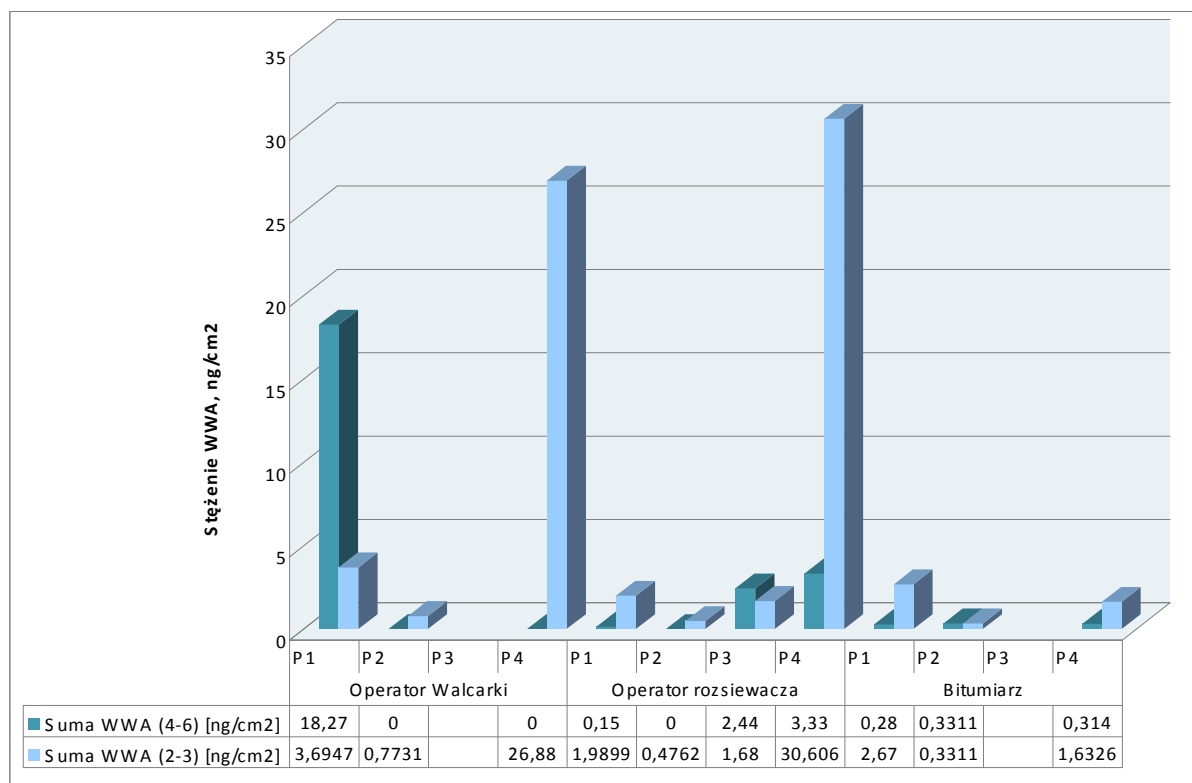
W Tabeli 20 podano zidentyfikowane, na stanowiskach pracy podczas układania nowych nawierzchni ulic na budowie P1 substancje chemiczne wraz z ich klasyfikacją. Wśród tych substancji jest 5 substancji rakotwórczych w tym 3 kat 3 i 3. kateg.2, 15. substancji wchłaniających się przez skórę, 5 substancji o działaniu drażniącym, w tym 3 drażniące na skórę, i 2. substancje wykazują działanie fototoksyczne – antraceni i fenantren.

Tabela 20. Zestawienie niebezpiecznych substancji chemicznych zidentyfikowanych w próbkach inhalacyjnych podczas układania asfaltów na budowie P1

Substancja chemiczna	Klasyfikacja
Metylocykloheksan	substancja wysoce łatwo palna - F; R11 ; substancja szkodliwa - Xn ; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia - R65 pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy - R67 fetotoksyczny - Ft
Toluen	substancja wysoce łatwo palna - F; R11 ; substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie przez drogi oddechowe - R20 wchłania się przez skórę - Sk
Dimetylocykloheksan	substancja wysoce łatwo palna - F; R11 ; substancja szkodliwa - Xn ; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia - R65 pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy - R67
2,4-Dimetyloheptan	niesklasyfikowana
Tetrachloroeten	Rakotw. Kat. 3; może powodować - ograniczone dowody działania rakotwórczego - R40 Ft
Etylocykloheksan	substancja wysoce łatwo palna - F; R11 ; substancja szkodliwa - Xn ; R65 pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy - R67
p-Ksylen	substancja łatwo palna - R10 ; substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą - R20/21 ; substancja drażniąca - Xi ; działa drażniąco skórę - R38 ; wchłania się przez skórę - Sk fetotoksyczny - Ft
Etylometyloheksan	niesklasyfikowana
o-Ksylen	substancja łatwo palna - R10 ; substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą - R20/21 ; substancja drażniąca - Xi ; działa drażniąco skórę - R38 ; wchłania się przez skórę - Sk
Nonan	niesklasyfikowana
Propyloheksan	niesklasyfikowana
Metylononan	niesklasyfikowana
Etylometylononan	niesklasyfikowana
Metyloetyloheptan	niesklasyfikowana
Etylometylobenzen	substancja wysoce łatwo palna - F ; produkt wysoce łatwo palny - R11 ; substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie przez drogi oddechowe - R20 wchłania się przez skórę - Sk
1,2,4-Trimetylobenzen	substancja łatwo palna - R10 ; substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie przez drogi oddechowe - R20 ; substancja drażniąca - Xi ; działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę - R36/37/38 ; substancja niebezpieczna dla środowiska - N ; działa toksycznie na organizmy wodne - R51 , może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym - R53 ;

Substancja chemiczna	Klasyfikacja
	wchłania się przez skórę - Sk
n-Dekane	niesklasyfikowana
Butylocykloheksan	substancja wysoce łatwo palna - F; R11 ; substancja szkodliwa - Xn; R65 pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy - R67
Dekahydronaftalen	niesklasyfikowana
Butylobenzen	Substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia - R65 Substancja drażniąca - Xi ; działa drażniąco na drogi oddechowe - R37
Metylodekan	niesklasyfikowana
Metyloundekan	niesklasyfikowana
Etylodimetylobenzen	Substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia - R65 Substancja drażniąca - Xi ; działa drażniąco na drogi oddechowe - R37 wchłania się przez skórę - Sk
Undekan	niesklasyfikowana
Metylodekahydronaftalen	niesklasyfikowana
Tridekan	niesklasyfikowana
Tetradekan	niesklasyfikowana
Pentadekan	niesklasyfikowana
Heptadekan	niesklasyfikowana
o-Tolualdehyd	Substancja szkodliwa - Xn ; działa szkodliwie po połknięciu – R22
2,5-Dimetylobenzaldehyd	Substancja szkodliwa Xn ; działa szkodliwie po połknięciu – R22
Naftalen	Rakotw. Kat. 3; ograniczone dowody działania rakotwórczego - R40 ; substancja toksyczna - T ; substancja szkodliwa – Xn ; działa szkodliwie po połknięciu R22 wchłania się przez skórę - Sk
Acenaften	Niesklasyfikowana wchłania się przez skórę - Sk
Fluoren	Niesklasyfikowana wchłania się przez skórę - Sk
Fenantren	Rakotw. Kat. 2; może powodować dziedziczne wady genetyczne - R45 wchłania się przez skórę - Sk
Antracen	Niesklasyfikowana wchłania się przez skórę - Sk
Fluoranten	Niesklasyfikowana wchłania się przez skórę - Sk
Piren	Niesklasyfikowana wchłania się przez skórę – Sk
Benzo[a]antracen	Rakotw. Kat. 2; może powodować dziedziczne wady genetyczne - R45 wchłania się przez skórę - Sk
Chryzen	Rakotw. Kat. 2; może powodować dziedziczne wady genetyczne - R45 Muta. Kat.3; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia - R68 wchłania się przez skórę - Sk

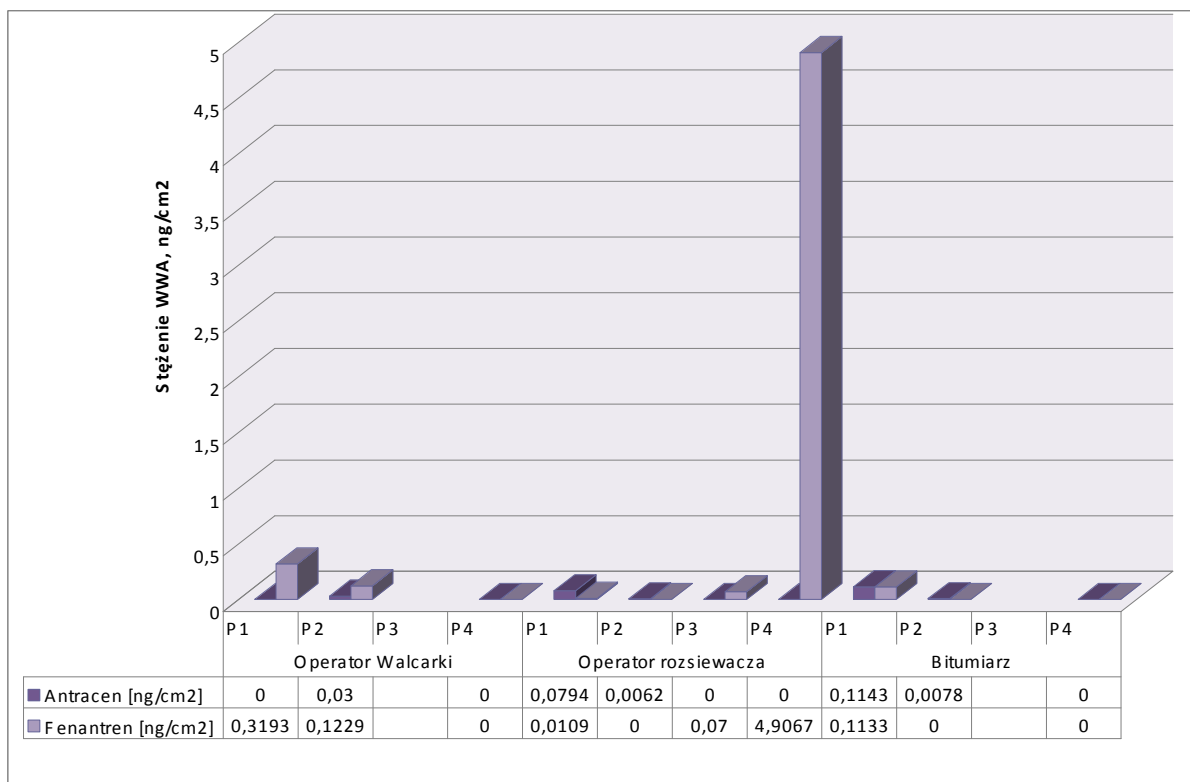
W przypadku oceny narażenia dermalnego na WWA obserwuje się podobną sytuację jak przy ocenie narażenia inhalacyjnego na te ksenobiotyki. Tu również w większości wyników, poza wynikami dla operatora walcarki w przedsiębiorstwie P1, poziom stężeń WWA z 2-3 pierścieniami w cząsteczce jest znacząco większy od stężeń oznaczanych dla WWA z 4-6 pierścieniami (Rys.14)



Rysunek 14. Poziomy stężenie WWA z 2-3 i 4-6 pierścieniami w ocenie narażenia dermalnego w cząsteczce na wszystkich badanych stanowiskach pracy.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne z dwoma i trzema pierścieniami w cząsteczce nie są sklasyfikowane jako czynniki drażniące, ale są doniesienia w piśmiennictwie wskazujące na ich działanie drażniące na drogi oddechowe i skórę.

Przy ocenie narażenia dermalnego najwyższe stężenia dla 2-3 pierścieniowych WWA oznaczono dla fenantrenu na stanowisku operatora rozsiewacza – 4,90 ng/cm² i operatora walcarki - 0,3193 ng/cm², natomiast dla antracenu najwyższe stężenie oznaczono w próbkach pobieranych na stanowisku bitumiarza – 0,113 ng/cm² (Rys. 14).



Rysunek 15. Stężenia antracenu i fenantrenu w próbkach powietrza pobieranych do oceny narażenia dermalnego.

6. OCENA RYZYKA ZAWODOWEGO ZWIĄZANEGO Z WYSTĘPOWANIEM SUBSTANCJI CHEMICZNYCH W PROCESIE UKŁADANIA NAWIERZCHNI ASFALTÓW.

Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem czynników chemicznych jest to proces identyfikowania czynników stwarzających zagrożenie dla zdrowia pracowników, a także badania warunków ich pracy w związku z działaniem tych czynników. Podstawowym jej celem jest dokładne poznanie niebezpiecznych właściwości czynników chemicznych mogących potencjalnie spowodować szkodę oraz podejmowanie odpowiednich działań profilaktycznych ukierunkowanych na ograniczenie ryzyka. Do czynników chemicznych stwarzających zagrożenie zalicza się wszystkie czynniki sklasyfikowane jako niebezpieczne; z wyjątkiem niebezpiecznych wyłącznie dla środowiska. Przez pojęcie to należy rozumieć także każdy czynnik chemiczny oraz pył, dla którego są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń. Wszystkie zidentyfikowane podczas realizacji zadania substancje chemiczne mogące wydzielać się w do powietrza stanowisk pracy fryzjerki-kosmetyczki spełniają to kryterium. Ilościowa ocena ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na czynniki chemiczne jest możliwa do przeprowadzenia tylko dla tych czynników, dla których w przepisach krajowych są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń - NDS, NDSC_h, NDSP. Głównym jej elementem jest ocena narażenia inhalacyjnego na substancje szkodliwe, a więc ocena dawki wchłoniętej przez drogi oddechowe do organizmu pracownika podczas wykonywania czynności zawodowych.

Wyniki oceny narażenia przedstawione powyżej były podstawą do oszacowania ryzyka zawodowego związanego z obecnością szkodliwych substancji chemicznych dla pracowników w zakładach fryzjersko – kosmetycznych.

Ogólne zasady oceny ryzyka zawodowego, w tym również ryzyka związanego z narażeniem na substancje chemiczne, są uwzględnione w normie PN-N-18002:2000 [22]. Norma ta zaleca tam, gdzie jest to możliwe, oszacować ryzyko zawodowe na podstawie wielkości charakteryzujących narażenie, a więc w przypadku substancji chemicznych – wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń – NDS, NDSC_h i NDSP, oraz wyników pomiarów substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy.

W normie zaproponowano – w zależności od wielkości wskaźników narażenia, tj. wskaźników obliczonych na podstawie pomiarów stężeń na stanowiskach pracy – trzy poziomy ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na szkodliwe substancje chemiczne i pyły:

- **ryzyko małe (M)** – jeżeli wyznaczone wskaźniki narażenia przy ocenie zgodności warunków pracy z wartościami NDS oraz dodatkowo NDSC_h lub NDSP są mniejsze niż 0,5 tych wartości
- **ryzyko średnie (S)** – jeżeli wyznaczone wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,5 wartości dopuszczalnych NDS, NDSC_h lub NDSP, ale nie przekraczają tych wartości
- **ryzyko duże (D)** – jeżeli wskaźniki narażenia są większe od wartości dopuszczalnych NDS, NDSC_h lub NDSP.

Przyjęta zasada oceny ryzyka zawodowego nie dotyczy substancji o działaniu rakotwórczym i mutagennym. W przypadku występowania tych substancji w środowisku pracy ryzyko dla wszystkich pracowników jest duże – jeżeli wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,1 wartości dopuszczalnych NDS. Jeśli natomiast stężenia w powietrzu są mniejsze od 0,1 NDS, to ryzyko szacuje się jako średnie.

Ze względu na odrębne przepisy regulujące pracę młodocianych oraz kobiet, ocena ryzyka dla tych grup pracowników również odbiega w niektórych przypadkach od przyjętej zasady. Dotyczy to prac wykonywanych przez młodocianych oraz kobiety w ciąży i w okresie karmienia, zatrudnionych w warunkach narażenia na substancje chemiczne wymienione w wykazach prac wzbronionych tym grupom pracowników. Ryzyko zawodowe w tych przypadkach należy oszacować jako duże.

W wyniku przeprowadzonych badań i na podstawie powyżej przyjętych kryteriów w Tabeli 21 przedstawiono ocenę ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych w procesie układania nawierzchni asfaltów na wytypowanych stanowiskach pracy w 4 przedsiębiorstwach drogowo-budowlanych

Tabela 21. Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych (WWA) w procesie układania nawierzchni asfaltów na wytypowanych stanowiskach pracy w 4 przedsiębiorstwach drogowo-budowlanych.

Przedsiębiorstwo P1		
Stanowisko	Krotność NDS	Ryzyko
Operator Walcarki	0,002	Ś
Operator rozścielacza	0,01	Ś
Bitumiarz	0,02	Ś
Przedsiębiorstwo P2		
Stanowisko	Wskaźnik narażenia	Ryzyko
Operator Walcarki	0,06	Ś
Operator rozścielacza	0,006	Ś
Bitumiarz	0,007	Ś
Przedsiębiorstwo P3		
Stanowisko	Wskaźnik narażenia	Ryzyko
Operator Walcarki	0,003	Ś
Operator rozścielacza	0,02	Ś
Bitumiarz	0,02	Ś
Przedsiębiorstwo P4		
Stanowisko	Wskaźnik narażenia	Ryzyko
Operator Walcarki	0,003	Ś
Operator rozścielacza	0,002	Ś
Bitumiarz	0,02	Ś

6.1 WYTYCZNE DO OCENY I OGRANICZANIA ZAGROŻEŃ DLA ZDROWIA PRACOWNIKÓW FIRM DROGOWO-BUDOWNLANYCH ZWIĄZANYCH Z WYSTĘPOWANIEM NIEBEZPIECZNYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH W ŚRODOWISKU PRACY

Zgodnie z wymaganiami dyrektywy 98/24/WE w sprawie bezpieczeństwa pracowników oraz ochrony ich zdrowia przed ryzykiem związanym z czynnikami chemicznymi podczas pracy oraz Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. Nr 11 poz. 86), pracodawcy są zobowiązani do ustalenia, jakie czynniki chemiczne stwarzające zagrożenie dla pracowników występują w środowisku pracy oraz do dokonywania i dokumentowania oceny ryzyka zawodowego powodowanego przez te czynniki.

6.2 CEL OPRACOWANIA WYTYCZNYCH DO OCENY I OGRANICZANIA ZAGROŻEŃ CHEMICZNYCH

Celem opracowania niniejszych wytycznych jest :

- przedstawienie podstawowych informacji dotyczących oceny ryzyka zawodowego związanego z czynnikami chemicznymi, w tym również czynnikami występującymi na stanowiskach pracy pracowników zatrudnionych w przedsiębiorstwach drogowo budowlanych przy pracach związanych z nakładaniem nawierzchni asfaltowych;
- przedstawienie ogólnych zasad wyznaczania i oceny ryzyka zawodowego oraz ogólnych działań korygujących wynikających z tego ryzyka;
- zaproponowanie działań korygujących i zapobiegawczych do wyeliminowania lub ograniczenia ryzyka związanego z niebezpiecznymi czynnikami chemicznymi występującymi na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwach drogowo budowlanych przy pracach związanych z nakładaniem nawierzchni asfaltowych.

6.3 GRUPY ODBIORCÓW WYTYCZNYCH DO OCENY I OGRANICZANIA ZAGROŻEŃ CHEMICZNYCH

Zaproponowane wytyczne do oceny i ograniczenia zagrożeń chemicznych w procesie układania nawierzchni asfaltów skierowane są do:

- Pracodawców firm drogowo-budowlanych;
- Pracowników służb BHP w firmach drogowo-budowlanych;
- Pracowników firm drogowo-budowlanych.

6.4 PODSTAWOWE INFORMACJE DOTYCZĄCE OCENY I ZASADY WYZNACZANIA RYZYKA ZAWODOWEGO ZWIĄZANEGO Z CZYNNIKAMI CHEMICZNYMI

Przy ustalaniu dopuszczalności ryzyka stwarzanego przez stosowane podczas wykonywania czynności zawodowych czynniki chemiczne należy uwzględnić:

- niebezpieczne właściwości czynnika chemicznego,

- informacje dotyczące efektów szkodliwych dla zdrowia człowieka i środowiska oraz zaleceń bezpiecznego stosowania czynnika chemicznego, przede wszystkim informacje zawarte w kartach charakterystyk substancji niebezpiecznych,
- drogi przedostawania się substancji do organizmu pracownika w warunkach narażenia zawodowego (przez układ oddechowy, pokarmowy i skórę),
- wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w środowisku pracy i dopuszczalnych stężeń w materiale biologicznym (jeżeli są ustalone),
- częstotliwość stosowanych lub występujących substancji substancji,
- rzeczywisty czas narażenia pracownika,
- efekty stosowania środków ochrony zbiorowej i indywidualnej oraz innych działań zapobiegawczych,
- opinie lekarzy przemysłowych i wyniki badań lekarskich pracowników,
- warunki pracy przy stosowaniu czynników chemicznych, z uwzględnieniem ich ilości/ stężeń.

Wyniki oceny ryzyka zawodowego stanowią podstawę planowanych działań korygujących i zapobiegawczych na stanowiskach pracy. Ogólne zalecenia, dotyczące tych działań podano w Tabeli 22.

Tabela 22. Ogólne zasady wyznaczania ryzyka zawodowego oraz zalecenia działań, wynikających z oceny tego ryzyka

Oszacowane ryzyko zawodowe	Dopuszczalność ryzyka zawodowego	Niezbędne działania
Duże	Niedopuszczalne	Jeżeli ryzyko zawodowe jest związane z pracą już wykonywaną, działania w celu jego zmniejszenia należy podjąć natychmiast przez zastosowanie np. środków ochronnych. Planowana praca nie może być rozpoczęta do czasu zmniejszenia ryzyka zawodowego do wielkości dopuszczalnej
Średnie	Dopuszczalne	Zaleca się zaplanowanie i podjęcie działań, których celem jest zmniejszenie ryzyka zawodowego
Małe		Konieczne jest zapewnienie, że największe ryzyko zawodowe jakie występuje, pozostaje zawsze w tej wielkości

Przy planowaniu i podejmowaniu działań korygujących lub zapobiegawczych w celu eliminacji lub ograniczenia zagrożeń i związanego z nim ryzyka zawodowego należy stosować zalecenia, dotyczące profilaktyki:

- Techniczne – są to metody techniczne polegające na ograniczeniu lub emisji zagrożeń u źródła oraz niedopuszczanie do jego rozprzestrzeniania się i emisji.
- Organizacyjne – są to metody i procedury ograniczające czas ekspozycji i rozplanowanie stanowisk pracy

- Medyczne

Zapobieganie przedostawaniu się związków chemicznych w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i lotnych związków organicznych do organizmu.

6.5 ORGANIZACYJNE I TECHNICZNE WYTYCZNE DO OCENY I OGRANICZANIA ZAGROŻEŃ ZWIĄZANYCH Z WYSTĘPOWANIEM NIEBEZPIECZNYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH PODCZAS UKŁADANIA ASFALTOWYCH NAWIERZCHNI DRÓG

W związku z narażeniem pracowników zatrudnionych w przedsiębiorstwach drogowo budowlanych przy pracach związanych z nakładaniem nawierzchni asfaltowych na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA - antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo[a]antracenu, chryzenu, benzo[b]fluorantenu, benzo[b]fluorantenu, benzo[a]piernu, dibenzo[a,h]antracenu, benzo[g,h,i]perylenu,) i lotne związki organiczne proponowane jest podjęcie przez pracodawców następujących zaleceń technicznych i organizacyjnych:

- wyposażenie maszyn pracujących przy układaniu asfaltów (rozsiewacze i walcarki) w kabiny izolujące pracowników od strefy wydzielania dymów,
- wyposażenie pracowników wykonujących czynności za rozsiewaczem w odpowiednio dobrane środki ochrony dróg oddechowych.
- ograniczenie w miarę możliwości liczby osób oraz czasu pracy w warunkach narażenia na substancje rakotwórcze
- zapewnienie systematycznej, oceny narażenia zawodowego na szkodliwe substancje chemiczne o działaniu prawdopodobnie rakotwórczym – WWA

W przypadku stwierdzenia występowania na stanowisku pracy substancji o działaniu rakotwórczym lub mutagennym, badania i pomiary należy wykonywać co najmniej raz na 3 miesiące, jeżeli w ostatnio przeprowadzonym badaniu stężenie czynnika przekroczyło 0.5 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia lub raz na 6 miesięcy, jeżeli ostatnio zmierzona wartość stężenia tej substancji zawarta była pomiędzy 0,1 a 0,5 najwyższego dopuszczalnego stężenia.

- jeżeli jest to możliwe prowadzenie monitorowania biologicznego narażonych pracowników na WWA poprzez oznaczanie 1-hydroksypirenu w moczu badanych pracowników,
- sporządzenie instrukcji postępowania na wypadek awarii
- zapewnienie odpowiednio dobranego sprzętu ochrony dróg oddechowych umożliwiającego zmniejszenie stężenia substancji chemicznych we wdychanym powietrzu dla bitumiarzy i operatorów maszyn.
- zapewnienie bezpiecznego gromadzenie i przechowywanie mas bitumicznych
- zapewnić bezpiecznego niszczenie odpadów produkcyjnych

- przeszkolenie personelu w zakresie sposobu postępowania z substancjami o działaniu prawdopodobnie rakotwórczym
- poinformowanie pracowników o źródłach narażenia na substancje rakotwórcze, ryzyku zawodowym oraz rodzaju potencjalnych skutków zdrowotnych i prawdopodobieństwem ich wystąpienia.

7. PODSUMOWANIE

Celem pracy badawczej było przeprowadzenie oceny narażenia na czynniki chemiczne pracowników zatrudnionych przy układaniu nawierzchni dróg z asfaltów.

Praca tej grupy zawodowej wiąże się z narażeniem na dymy asfaltów pochodzące rozgrzanych mas bitumicznych, wśród których mogą występować substancje rakotwórcze oraz substancje szkodliwie działające na skórę – substancje drażniące i uczulające.

W ramach zadania badawczego zgodnie z założonym celem dla potrzeb łącznej oceny ryzyka zawodowego przeprowadzono badania narażenia inhalacyjnego i dermalnego na czynniki chemiczne pracowników zatrudnionych przy układaniu nawierzchni dróg.

Przedstawiono charakterystykę oddziaływania niebezpiecznych substancji chemicznych na pracowników z uwzględnieniem miejscowych i odległych skutków narażenia na te substancje podczas układania asfaltów. Następnie przeprowadzono pomiary stężeń badanych substancji na stanowiskach pracy w celu oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego i przeprowadzono ocenę ryzyka zawodowego.

Badaniami objęta była w sumie 12. osobowa grupa pracowników ekspozowanych na działanie czynników chemicznych zatrudnionych przy układaniu i konserwacji nawierzchni dróg w czterech przedsiębiorstwach drogowo-budowlanych.

Prace badawcze dotyczące czynników chemicznych stanowiących zagrożenie dla zdrowia pracowników zatrudnionych na zewnętrznych stanowiskach pracy podczas układania nawierzchni dróg były ukierunkowane na zidentyfikowanie niebezpiecznych substancji chemicznych o działaniu drażniącym, uczulającym oraz rakotwórczym.

Niebezpieczne substancje chemiczne oznaczono w powietrzu wdychanym przez pracowników oraz w próbkach dermalnych. Wśród tych substancji zidentyfikowano 5 substancji rakotwórczych w tym 3 kat. 3 i 3. kat.2, 15. substancji wchłaniających się przez skórę, 5 substancji o działaniu drażniącym, w tym 3 drażniące na skórę, i 2. substancje wykazują działanie fototoksyczne – antracen i fenantren Obecność antracenu i fenantrenu (substancji fitotoksycznych) w powietrzu na stanowiskach pracy oraz w próbkach dermalnych, wskazuje na możliwość wystąpienia reakcji fototoksycznych u pracowników zatrudnionych podczas układania nawierzchni dróg z asfaltów.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne z dwoma i trzema pierścieniami w cząsteczce nie są sklasyfikowane jako czynniki drażniące, ale dane bibliograficzne wskazujące na ich działanie drażniące na drogi oddechowe i skórę.

Poziom stężenie wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) z 2-3 pierścieniami w cząsteczce był znacząco większy od stężeń oznaczanych WWA z 4-6 pierścieniami na wszystkich badanych stanowiskach pracy zarówno w próbkach pobranych do oceny narażenia inhalacyjnego jak i dermalnego.

Wyniki oceny narażenia dla sumy 9 WWA, dla których ustalony jest normatywy higieniczny wskazują, że najwyższe wskaźnik narażenia $0,119 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oznaczono na stanowisku operatora walcarki w przedsiębiorstwie P1 Wartość ta stanowią maksymalnie 0,06 krotności NDS.

W wyniku realizacji zadania badawczego dokonano oceny narażenia dermalnego pracowników na WWA, i zidentyfikowano m.in. substancje fototoksyczne – antracen i fenantren.

W skład LZO mieszanin wchodziły substancje chemiczne charakteryzujące się różnym działaniem szkodliwym, a poziom stężeń substancji chemicznych, dla których są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS/NDSCh) był kilkaset razy mniejszy tych wartości. Dla wielu zidentyfikowanych substancji chemicznych nie ustalono dopuszczalnych limitów narażenia zawodowego. Najwyższe stężenie LZO wynosiło $797 \mu\text{g}/\text{m}^3$, przy czym maksymalne stężenie toluenu wynosiło $63,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

W wyniku przeprowadzonych badań przedstawiono ocenę ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych w procesie układania nawierzchni asfaltów na wytypowanych stanowiskach pracy w 4 przedsiębiorstwach drogowo-budowlanych w wyniku, której ustalono, że ryzyko z wiązane z występowaniem czynników chemicznych na większości badanych stanowisk, ze względu na zidentyfikowanie i oznaczone czynniki rakotwórcze należy przyjąć jako średnie.

8. BIBLIOGRAFIA

1. Adamiak-Zięba J., Cisek A., Grochulska J., Krysiak B.: *Substancje rakotwórcze w środowisku pracy*, t. II. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. IMP, Łódź 1987
2. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Vol. 35. Polynuclear aromatic compounds. Part 4. *Bitumens, coal-tars and derived products, shale – oils and soots*. Lyon 1985
3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Praca zbiorowa pod red. S. Czerczaka, IMP, Centrum Informacji Toksykologicznej, Łódź 1987
4. Nisbet I.C.T., LaGoy P.K.: *Toxic for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Reg. Toxicol. Pharmacol. **16**, 290-300, 1992
5. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 17 czerwca 1998 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia (Dz.U. 79, poz.513)
6. Sapota A.: Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Łódź 1998 r. (praca niepublikowana)
7. Simmers M.H.: *Cancers in mice from asphalt fractions*. Ind. Med. Surg. **34**, 573-577, 1965
8. Monarca S.: Environmental monitoring of mutagenic/carcinogenic hazards during road paving operations with bitumens. Int. Arch. Occup. Environ. Health **59**, 393-402, 1987
9. Brandt H.C.A., de Groot P.C., Molyneux M.K., Tindle P.E.: *Sampling and analysis of bitumen fumes*. Ann. Occup. Hyg. **29**, 27-80, 1985
10. Colombe S., Sawatzky H.: HPLC separation and GC characterisation of polynuclear aromatic fractions of bitumen, heavy oils and their synthetic crude products. Fuel, **65(4)**, 552-557, 1986
11. Gross D., Konetzke G.W., Schmidt E.: Zur arbeitshygienischen Situation der Grussasphaltierer unter besonderer Berücksichtigung der Kancerogenen Wirkung von Teer, Asphalt und Bitumen. Z. Gesamte Hyg. **25**, 655-659, 1979
12. Barański Z.: Ocena narażenia zawodowego pracowników na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w wytwórniach mas bitumicznych. Roczniki PZH, **3**, 223-237, 1991
13. Martin F., Verdejo T., Gonzalez-Vila F.J.: Extraction of bituminous material from fossil organic matter liquid carbon dioxide under liquid-vapour equilibrium conditions. J. Chromatogr. **607(2)**, 377-379, 1992
14. Wallcave L. i wsp.: Skin tumorigenesis in mice by petroleum asphalt and coal tar pitches of known polynuclear aromatic hydrocarbon content. Toxicol. Appl. Pharmacol. **18**, 41-52, 1971
15. Smolik E.: Wielkość ryzyka nowotworowego u pracowników przemysłu koksowniczego w Polsce na podstawie narażenia zawodowego na WWA. Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Śląska Akademia Medyczna 1995 (praca doktorska)
16. Błędek J., Witkiewicz Z., Rostkowski A., Stefaniak Z.: *Ekstrakcja w układzie ciecz – ciało stałe z dodatkowym zażęciem analizów*. Aparatura badawcza i dydaktyka, **1**, 22-28, 1999
17. Back S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W.U., Perry R.: Environ. Technol., **12(2)**, 107-129, 1991
18. Bilek M. „Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne”
www.wsse.krakow.pl/Files/Attachments/phpObN8XI_WWA.doc
19. Smolik E. „Wielocykliczne Węglowodory Aromatyczne” Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec
20. Huber L., Glatz B., Huesgen A.G.: *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with UV/VIS Diode Array and fluorescence detection*. HPLC Application Environmental, Hewlett-Packard. Publ. No **12**, 5940-6281, 1981
21. PN- Z-04240-5/2006 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych. Część 5: Oznaczanie antracenu, benzo/a/antracenu, chryzenu, benzo/b/fluorantenu, benzo/k/fluorantenu, benzo/a/pirenu, dibenzo/ah/antracenu, benzo/ghi/perylenu i indeno/123 cd/pirenu na stanowiskach pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej
22. PN-N-18002:2000 Systemy zarządzania bezpieczeństwem i higieną pracy. Ogólne wytyczne do oceny ryzyka zawodowego

9. SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1.	Schemat reakcji wpływających na wzrost toksyczności WWA.....	12
Rysunek 2.	Próbnik adsorpcyjno-filtracyjny do pobierania WWA.....	17
Rysunek 3.	Przykładowy przebieg krzywej kalibracji dla benzo/a/pirenu z filtra z teflonu w układzie HPLC/FL firmy Gyncoetek.....	22
Rysunek 4.	Chromatogramy roztworu wzorcowego WWA z włókna szklanego	23
Rysunek 5.	Chromatogram rejestracji prądu całkowitego (TIC) dla wzorca LZO o stężeniu 1 µg/ml.....	27
Rysunek 6.	Usytuowanie próbek na pracowniku.....	30
Rysunek 7.	Przykładowe stanowiska pracy.....	32
Rysunek 8.	Przykładowy chromatogram LZO pobranych na stanowisku 3 na budowie P1	41
Rysunek 9.	Przykładowy chromatogram WWA w próbce powietrza pobranej do oceny narażenia inhalacyjnego podczas układania nawierzchni asfaltu na budowie P1	42
Rysunek 10.	Zestawienie wyników oceny narażenia dla 9 WWA na trzech stanowiskach pracy w przedsiębiorstwach P1- P4.....	42
Rysunek 11.	Krotności NDS dla sumy 9 WWA.	43
Rysunek 12.	Poziomy stężenie WWA z 2-3 i 4-6 pierścieniami w cząsteczce w ocenie narażenia inhalacyjnego na wszystkich badanych stanowiskach pracy	43
Rysunek 13.	Wyniki stężeń sumy LZO i toluenu w próbkach powietrza pobieranych na trzech stanowiskach pracy w przedsiębiorstwach P1- P4.....	44
Rysunek 14.	Poziomy stężenie WWA z 2-3 i 4-6 pierścieniami w ocenie narażenia.....	47
Rysunek 15.	Stężenia antracenu i fenantenu w próbkach powietrza pobieranych do oceny narażenia dermalnego.....	48

10. SPIS TABEL

Tabela 1.	Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w asfaltach [mg/kg]	6
Tabela 2.	Właściwości WWA.....	10
Tabela 3.	Wartości względnych współczynników kancerogenności.....	13
Tabela 4.	Długości fal wzbudzenia i emisji dla 15 WWA.....	19
Tabela 5.	Stężenia WWA w 1 ml roztworu podstawowego	20
Tabela 6.	Stężenia poszczególnych WWA w 1 ml roztworów wzorcowych roboczych.....	20
Tabela 7.	Zakres stężeń krzywej kalibracji	21
Tabela 8.	Zestawienie stosowanych warunków pobierania próbek powietrza do badań jakościowych.....	23
Tabela 9.	Czasy retencji LZO i wartość monitorowanego jonu	25
Tabela 10.	Równania krzywych kalibracji i współczynniki proporcjonalności (R^2) dla lotnych związków organicznych dla zakresu 0,4 – 400 ng/ml.....	27
Tabela 11.	Stanowiska pracy objęte badaniami.	31
Tabela 12.	Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P1	33
Tabela 13.	Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P1.....	34
Tabela 14.	Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P2	35
Tabela 15.	Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P2.....	36
Tabela 16.	Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P3	37
Tabela 17.	Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P3.....	38
Tabela 18.	Ocena narażenia na WWA na stanowiskach pracy w przedsiębiorstwie P4	39
Tabela 19.	Zestawienie wyników badań do oceny narażenia inhalacyjnego i dermalnego w przedsiębiorstwie P4.....	40
Tabela 20.	Zestawienie niebezpiecznych substancji chemicznych zidentyfikowanych w próbkach inhalacyjnych podczas układania asfaltów na budowie P1	45
Tabela 21.	Ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych (WWA) w procesie układania nawierzchni asfaltów na wytypowanych stanowiskach pracy w 4 przedsiębiorstwach drogowo-budowlanych.	50

11. KWESTIONARIUSZ ANKIETOWY DO OCENY PRAKTYCZNEJ PRZYDATNOŚCI WYNIKÓW PRACY

wzór w załączniku

ANKIETA DLA ODBIORCÓW

Uprzejmie informujemy, że zebrane informacje będą wykorzystane jedynie w celu oceny praktycznej przydatności pracy i nie będą udostępniane innym osobom i instytucjom.

Prosimy o postawienie znaku „X” w odpowiedniej kratce lub wpisanie danych

1. Informacja o ankietowanym

Osoba ankietowana to:

- Pracodawca
 Pracownik
 Pracownik służby BHP

Wielkość przedsiębiorstwa

- Mikro- lub rodzinne
 Małe
 Średnie
 Duże

Województwo:

Data:

2. Opinia na temat dostarczonych materiałów

I.p.		TAK	NIE	NIE MAM ZDANIA
1.	Czy Pani/Pana zdaniem przedstawiony materiał jest napisany przystępnym i zrozumiałym językiem?			
2.	Czy przedstawiony materiał poszerza Pani/Pana wiedzę na temat niebezpiecznych substancji chemicznych wydzielających się z asfaltów podczas układania nawierzchni dróg?			
3.	Czy przedstawiony materiał poszerza Pani/Pana wiedzę na temat skali problemu dotyczącego zagrożeń chemicznych wydzielających się z asfaltów podczas układania nawierzchni dróg?			
4.	Czy przedstawiony materiał zawiera użyteczne informacje odnośnie identyfikacji substancji chemicznych wydzielających się z asfaltów podczas układania nawierzchni dróg?			
5.	Czy przedstawiony materiał zawiera użyteczne informacje odnośnie oceny zagrożeń chemicznych przy układaniu nawierzchni dróg?			
6.	Czy przedstawiony materiał poszerza Pani/Pana wiedzę na temat sposobów ograniczania zagrożeń chemicznych wydzielających się z asfaltów podczas układania nawierzchni dróg?			
7.	Czy przedstawiony materiał pozwoli Pani/Panu na dokładniejsze szacowanie ryzyka na stanowiskach pracy, na których występują zagrożenia chemiczne ?			

8.	Czy zaproponowane wytyczne do oceny i ograniczenia zagrożeń chemicznych w procesie układania nawierzchni asfaltów są użyteczne do wykorzystania przez Pan/Panią na stanowisku pracy?			
9.	Czy dostarczony materiał będzie Pani/Panu przydatny podczas prowadzenia szkoleń pracowników?			

Proszę podać dodatkowe spostrzeżenia i sugestie odnośnie użyteczności ocenianego opracowania i jego udoskonalenia w przyszłości:

.....

.....

.....

.....

Serdecznie dziękujemy za wypełnienie ankiety.