

# ODHAD EXPOZÍCIE POLYCYKlickÝM AROMATICKÝM UHL'OVODÍKOM V PRACOVNOM OVZDUŠÍ

Jarmila Dubajová<sup>a,c</sup>, Alžbeta Hegedúsová<sup>d</sup>, Zuzana Klöslová<sup>b</sup>, Zuzana Vassányi<sup>b</sup>, Eva Krčmová<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Nitre, Štefánikova 58, 949 63  
Nitra, nr.olc@ruvzsr.sk, tel.: 037 6560492*

<sup>b</sup> *Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Banskej Bystrici, Cesta  
k nemocnici, Banská Bystrica, zuzana.vassanyi@vzbb.sk, tel.: 048 4367 782*

<sup>c</sup> *Katedra ekológie a environmentalistiky, Fakulta prírodných vied Univerzity  
Konštantína Filozofa, Tr. A . Hlinku 1. 949 74 Nitra, nr.olc@ruvzsr.sk*

<sup>d</sup> *Katedra chémie, Fakulta prírodných vied Univerzity Konštantína Filozofa, Tr. A .  
Hlinku 1, 949 74 Nitra, ahegedusova@ukf.sk, tel.: 037 6408 657*

## ÚVOD

Masívnosť produkcie polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU), ich vlastností a predovšetkým preukázateľný negatívny vplyv niektorých PAU na živý organizmus sú zdrojom rozsiahlej pozornosti ekonomicky a spoločensky vyspelých štátov. V podmienkach Slovenskej republiky, predstavujú tieto látky z hľadiska ochrany ľudského zdravia mimoriadne aktuálny problém (Ronchetti 2006). V dôsledku toho sú PAU sledované v pitných, povrchových a podzemných vodách, v poľnohospodárskej pôde, vo voľnom a pracovnom ovzduší, potravinách i odpadoch.

Pri hodnotení ich výskytu v prostredí sa najčastejšie hovorí o 16 základných polyaromatických uhľovodíkoch, ktoré Environmental Protection Agency (EPA) zaradila do zoznamu 130 najzávažnejších kontaminantov životného prostredia (IARC 1974).

Profesionálnej expozícii PAU v pracovnom prostredí sú vystavení najmä pracovníci pri výrobe grafitového uhlíka a grafitových elektród, pri výrobe a kladení asfaltov, pri výrobe hliníka a liatiny, v autoservisoch pri oprave a manipulácii s dieselovými motormi, kominári, hasiči, kuriči, robotníci v udiarňach, pri ropných cisternách, pri miešaní gumárenských zmesí, atď. (Buchancová 2003). Z niekoľko stoviek doposiaľ opísaných PAU je najviac preštudovaný benzo(a)pyrén, ktorý je klasifikovaný ako pravdepodobný chemický karcinogén. Jeho karcinogenita pre človeka bola preukázaná vo viacerých epidemiologických štúdiách, predovšetkým u osôb profesionálne exponovaných (Tejral a kol. 1999).

V podmienkach SR absenteje systematická analýza expozície PAU. Ťažiskom väčšiny už vykonaných štúdií bolo stanovenie koncentrácií PAU v zložkách životného

a pracovného prostredia bez posúdenia celkovej záťaže ľudí exponovaných PAU a možných dopadov na verejné zdravie (Holoubek 2007).

Podľa Smernice Rady 2004/107/ES (2004) a podľa Vyhlášky MŽP SR č. 351 (2007), sa stanovuje pre ročnú priemernú koncentráciu benzo(a)pyrénu cieľový imisný limit  $1 \text{ ng.m}^{-3}$ .

Hlavným cieľom práce bolo zhodnotiť aktuálnu profesionálnu expozíciu PAU ich sledovaním v pracovnom ovzduší závodu v meste Nitra a v metabolitoch u exponovaných i neexponovaných pracovníkov formou biologických expozičných testov.

## MATERIÁL A METÓDY

### Stanovenie PAU

PAU boli sledované v rokoch 2007 a 2008 na pracovisku, vyznačujúcim sa s významnými emisiami vyplývajúcimi z pracovnej činnosti. PAU vznikajúce pri výrobe asfaltovej zmesi a asfaltérskych prácach v a pri kladení cestného asfaltu boli v dýchacej zóne exponovaných pracovníkov odoberané formou osobných odberov. V ovzduší boli realizované 2 druhy odberov: stacionárne a personálne. V oboch prípadoch bol použitý kombinovaný odber so sériovým zapojením hlavice s PTFE filtrom a odberovou trubičkou naplnenou sorbentom amberlit XAD-2 (STN ISO 12884:2000; STN ISO 11338:2005).

Izolácia PAU z filtra a XAD-2 trubičky: PTFE filter (resp. sorbent trubičky) bol extrahovaný s 5,0 ml acetonitrilu po dobu 45 minút v ultrazvukovom kúpeli. Extrakt bol filtrovaný cez PTFE mikrofilter ( $0,45 \mu\text{m}$ ) a dávkovaný do HPLC systému (Agilent 1100 s detektorom DAD a FLD).

### Odber vzoriek biologického materiálu

Súčasne s odberom ovzdušia boli odoberané vzorky moča osôb profesionálne exponovaných PAU ako aj kontrolnej skupiny. Vzorky boli odobraté po ukončení päťdňového pracovného týždňa, resp. po pracovnej zmene. Vzorky sa skladovali v plastových fľašiach pri teplote  $-18^\circ\text{C}$ .

Po skončení odberu odberové hlavice zabalené do alobalu a vzorky močov boli v autochladničke dopravené na analýzu do laboratórií RÚVZ Banská Bystrica. Vzorky vzdušia a moče sa do doby analýzy uchovávali v mrazničke pri teplote  $-18^\circ\text{C}$ .

### Stanovenie 1-hydroxypyrénu v moči

Pyrén sa v organizme metabolizuje prevažne na 1-hydroxypyrén (1-OHP), ktorý sa vylučuje močom vo forme konjugátov. Konjugáty 1-OHP sa pred extrakciou rušili enzymatickou hydrolýzou (Helix pomatia,  $37^\circ\text{C}$ , 16-24 hodín). Potom sa moč extrahoval na kolónke SPE C18 metanolom, zakoncentroval sa odparením a odparok rozpustený v metanole sa analyzoval metódou HPLC. Použila sa kolóna s reverznou fázou C18, elúcia prebehla za izokratických podmienok v zmesi acetonitril-voda. 1-OHP sa detekoval fluorescenčným detektorom.

Pri každej sérii vzoriek bol na vnútrolaboratórnu kontrolu kvality použitý referenčný materiál ClinCheck I a II od firmy Recipe, Nemecko.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

### Sledovanie PAU v pracovnom ovzduší

Do sledovaného súboru bolo zaradených 8 zamestnancov, z toho 3 zamestnanci boli priamo pri výrobe asfaltovej zmesi (pracovníci 6, 7 a 8) a 5 pracovníci kobercovej čaty vykonávali kladenie cestného asfaltu (pracovníci 1 až 5). Výsledky meraní sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Koncentrácia kongenéro PAU v dýchacej zóne pracovníkov

Škodlivina	Koncentrácia kongenéro PAU [ng.m <sup>-3</sup> ]							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Naftalén	210	110	240	210	470	790	1400	980
Koronen	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acenaftén	ND	25	240	0,90	ND	0,70	850	1900
Fluorén	89	ND	81	74	210	890	2,9	1000
Fenantrén	2,6	12	130	120	ND	1000	ND	620
Antracén	6,9	ND	3,7	4,6	ND	62	13	101
Fluorantén	3,9	0,70	ND	3,3	7,8	19	42	46
Pyrén	31	3,3	35	31	52	210	130	600
Benzo/a/antracén	30	2,4	22	27	37	100	73	250
Chryzén	9,0	0,50	7,8	7,9	12	14	35	55
Benzo/b/fluorantén	2,6	ND	3,2	1,4	5,9	14	10	37
Benzo/k/fluorantén	0,70	ND	0,40	0,30	0,80	1,6	1,0	3,0
Indeno/123-cd/pyren	ND	ND	0,40	0,20	1,1	ND	0,70	ND
Dibenzo/ah/antracén	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,30	0,30
Benzo/ghi/perylen	ND	ND	1,3	ND	ND	1,5	2,0	ND
<b>Benzo/a/pyrén</b>	<b>0,50</b>	<b>ND</b>	<b>0,40</b>	<b>0,20</b>	<b>1,0</b>	<b>2,1</b>	<b>0,70</b>	<b>4,2</b>
<b>Suma PAU</b>	<b>386</b>	<b>154</b>	<b>765</b>	<b>481</b>	<b>798</b>	<b>3105</b>	<b>2561</b>	<b>5597</b>

Pri výrobe asfaltovej zmesi a pri kladení asfaltových kobercov v dýchacej zóne exponovaných pracovníkov koncentrácie sumy PAU sa pohybovali v relatívne širokom intervale 154 – 5600 ng.m<sup>-3</sup>. Porovnaním dvoch pracovných skupín je zrejmé, že viac sú exponovaní pracovníci výroby asfaltovej zmesi (2561 až 5597 ng.m<sup>-3</sup>), čo v priemere dáva o viac ako 7-krát vyššiu hodnotu expozície ako v skupine pracovníkov pre kladenie cestného asfaltu. Hodnoty benzo(a)pyrénu boli v intervale 0,0 – 4,2 ng.m<sup>-3</sup>. Súčasne platná národná legislatíva udáva technickú smernú hodnotu (TSH) 2 µg.m<sup>-3</sup> (t.j. 2000 ng.m<sup>-3</sup>) pre benzo(a)pyrén (Nariadenie vlády SR č. 356/2006).

Americký národný inštitút pre bezpečnosť a zdravie v pracovnom prostredí (NIOSH) odporučil limit REL-TWA  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pre sumu PAU v produktoch dechtu v pracovnom ovzduší pre 40-hodinový pracovný týždeň. Európska agentúra pre bezpečnosť a ochranu zdravia pri práci (OSHA) stanovila limit  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pre sumu PAU v pracovnom ovzduší (Tuček a kol. 2006). Na základe stanovených výsledkov je možné konštatovať, že navrhované limity pre sumu PAU a ani pre benzo(a)pyrén pre pracovné ovzdušie v závode na výrobu a kladenie asfaltov neboli prekročené. Riziko vzniku rakoviny u ľudí celoživotne exponovaných tejto látke o koncentrácii  $1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , resp.  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  je odhadované na  $9\cdot 10^{-5}$  resp.  $9\cdot 10^{-2}$ , čo znamená vývoj nádorového ochorenia u 9 ľudí zo 100 000, resp. zo 100 exponovaných (Prousek (2005)).

Hodnoty 1-OHP v moči týchto exponovaných pracovníkov boli stanovené v rozsahu  $0,5 - 1,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  kreatinínu. Výsledky analýz sú v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Hodnoty koncentrácie 1-hydroxypyrenu v moči exponovaných pracovníkov

Metabolit	Koncentrácia 1-hydroxypyrenu v moči [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ kreatinínu]							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1-hydroxypyren	0,99	0,87	0,48	0,50	1,46	0,64	0,45	0,33

Navrhovaný biologický limit 1-OHP v moči je  $3,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  kreatinínu alebo  $1,95 \mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$  kreatinínu (Jongeneelen 2001). Z výsledkov vyplýva, že koncentrácie 1-OHP stanovené v moči exponovaných pracovníkov neprekračovali navrhovaný limit.

Z nameraných hodnôt vyplýva, že zvýšené hodnoty 1-hydroxypyrenu v moči exponovaných pracovníkov preukázateľne súvisia so zvýšenými koncentráciami PAU zistenými v pracovnom prostredí. Riešením na zníženie týchto koncentrácií sú technické opatrenia na jednotlivých prevádzkach a zníženie produkcie, používanie osobných ochranných pomôcok, častá výmena pracovných odevov, zvýšená hygiena. Veľmi dôležité je obmedzenie fajčenia a periodické lekárske prehliadky zamerané na dôkladné vyšetrenie kože, očí a horných dýchacích ciest.

## ZÁVER

Výsledky tejto práce budú použité pri realizácii zdravotno-hygienických a preventívnych opatrení v pracovnom prostredí závodu s profesionálnou expozíciou PAU. Získané údaje z pracovného prostredia sú podkladom pri výkone štátneho zdravotného dozoru z dôvodu vyhlasovania rizikových prác z titulu chemickej karcinogenity. Stanovenie PAU v pracovnom ovzduší a súčasné monitorovanie 1-hydroxypyrenu v moči profesionálne exponovanej populácie PAU výraznou mierou prispievajú k úrovni hodnotenia rizika poškodenia zdravia a umožnia včasné vyradenie osôb exponovaných týmito látkami, čím sa predíde vzniku potenciálnych nádorových ochorení súvisiacich s touto expozíciou.

Sledovanie kontaminácie životného prostredia zároveň môže slúžiť ako vstupný údaj do procesu hodnotenia zdravotných rizík vyplývajúcich z inhalačnej expozície populácie.

## LITERATÚRA

1. Buchancová, J. (2003) Pracovné lekárstvo a toxikológia. Osveta, Martin, 1133 s.
2. Directive 2004/107/ES of the European Parliament and of the Council, relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
3. Holoubek K., Bláha P., Čupr J., Klánová K.(2007) Aktuální stav implementace Stockholmské úmluvy o persistentních organických polutantech. Ovzduší 2007. Brno, 23.-25.4.2007, Program a sborník konference, s. 14-20.
4. International Agency for Research on Cancer IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 32.: Polynuclear aromatic compounds: Part 1. Chemical, environmental and experimental data. s. 155. IARC, Lyon 1974.
5. Jongeneelen, F. J. Biological exposure limit for occupational exposure to coal tar pitch volatiles at cokeovens. Int Arch Occup Environ Health, 1992, 63, s. 511-516.
6. Nariadenie vlády Slovenskej republiky 356/2006 Z.z. o ochrane zdravia zamestnancov pred rizikami súvisiacimi s expozíciou karcinogénnym a mutagénnym faktorom pri práci v znení neskorších predpisov.
7. Prousek J. (2005) Rizikové vlastnosti látok. Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Bratislava, 247 s.
8. Ronchetti, L.(2006) Kvalita ovzdušia na Slovensku. Enviromagazín MČ. 2, s. 24-27.
9. STN ISO 11338:2005: Ochrana ovzdušia. Stacionárne zdroje znečisťovania. Stanovenie polycyklických aromatických uhl'ovodíkov v plynnej fáze a sorbovaných na tuhých časticiach. Časť 1: Odber vzorky. SÚTN Bratislava.
10. STN ISO 12884:2000: Ochrana ovzdušia. Vonkajšie ovzdušie. Stanovenie celkových polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (prítomných v plynnej fáze a sorbovaných na časticiach). Odber na filtre plnené sorbentom a analýza plynovochromatografickou hmotnostno-spektrometrickou metódou. SÚTN Bratislava.
11. Tejral J., Fiala Z., Bencko V., Šmejkalová J., Srb V., Tmejová M., Borská L., Andrýs C., Kučera J.(1999) Zdravotní stav osob profesionálne exponovaných chrómu, niklu, manganu a polycyklickým aromatickým uhl'ovodíkom. Acta Med. (Hradec Králové) 42, 65-69.
12. Tuček M., Bencko V., Volný J., Petanová J.(2006) Příspěvek k odhadu zdravotních rizik expozice výfukovým plynům u celníků na hraničních přechodech. Čes. Prac. Lék. 7, 76-83.
13. Vyhláška MŽP SR č. 351/2007, ktorou sa mení a dopĺňa vyhláška MŽP SR č. 705/2002 Z. z. o kvalite ovzdušia.