

dr MAŁGORZATA POŚNIAK
mgr IVAN MAKHNIASHVILI
mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w procesach stosowania asfaltów

Praca wykonana w ramach Strategicznego Programu Rządowego pn. Bezpieczeństwo i ochrona zdrowia człowieka w środowisku pracy dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych

Asfty (masy bitumiczne) są produktami rafinacji ropy naftowej lub pochodzenia naturalnego. Są to stałe lub półstałe substancje charakteryzujące się właściwościami wiązającymi, 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. Częste 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.

Asfty naftowe są produkowane przede wszystkim z ropy bezparafinowych. Przy przeróbce ropy przedmuchiwanie powietrzem pozwala również na wykorzystanie do produkcji asfaltu ropy parafinowych. Do produkcji asfaltów wykorzystuje się mazut, czyli pozostałości po destylacji atmosferycznej oraz gudron – pozostałość po destylacji próżniowej ropy naftowej.

Asfty są surowcami powszechnie wykorzystywanymi do produkcji materiałów do pokrywania nawierzchni dróg, materiałów izolacyjnych i dekarckich oraz do produkcji lakierów. Ocenia się, że światowa roczna produkcja przekracza 60 mln t, a ponad 80% tej produkcji jest zużywane przez budownictwo drogowe.

Jakość i przeznaczenie asfaltów naftowych zależy od ich konsystencji, elastycz-

ności oraz innych właściwości, które charakteryzują się takimi parametrami, jak: penetracja, łamliwość, temperatura mięknienia i ciągliwości.

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

Asfty 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 asfty są używane do produkcji mas stosowanych w budowie nawierzchni asfaltowych, zapraw asfaltowych oraz do regeneracji starych nawierzchni. Asfty drogowe upłynnione stosuje się do utwardzania gruntów.

Asfty przemysłowe charakteryzują się temperaturą łamliwości -10°C . 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 brykietów i masę izolacyjną w przemyśle papierniczym oraz do produkcji farb i lakierów.

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

Przeprowadzona w Wojewódzkich Stacjach Sanitarno-Epidemiologicznych ankieta wykazała, że masy bitumiczne są stosowane w ponad 100 przedsiębiorstwach w Polsce, głównie przedsiębiorstwach robót drogowych. Z zebranych informacji wynika, że ok. 5000 pracowników jest zatrudnionych przy produkcji i stosowaniu mas bitumicznych. Liczba narażonych jest prawdopodobnie dużo większa, ponieważ nie wszystkie Wojewódzkie Stacje Sanitarno-Epidemiologiczne odpowiedziały na ankietę.

W procesie produkcji materiałów izolacyjnych, lakierów, lepików, mas stosowanych do budowy nawierzchni dróg, jak również podczas wykonywania robót drogowych i prac dekarckich, asfty są poddawane działaniu wysokich temperatur od 130°C do 250°C w celu ich uplastycznienia i upłynnienia. W procesach tych wydzielają się do powietrza stanowiska pracy dymy, które są złożonymi mieszaninami substancji szkodliwych o różnym charakterze chemicznym i różnym stopniu toksyczności. Stanowią one zagrożenie dla zdrowia pracowników, głównie ze względu na możliwość występowania wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne 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, benz(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(e)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene, chryzen, dibenz(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 [10] wykazały, że 7 spośród nich: benzo(a)piren, benzo(a)antracen, dibenz(a,h)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, działają kancerogenicznie na zwierzęta. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują toksyczność układową, powo-

Tabela 1
WZGLĘDNE WSPÓLCZYNNIKI KANCEROGENNOŚCI
POSZCZEGÓLNYCH WWA [16]

Lp.	Związek	WWK
1	Dibenzo(a,h)antracen	5
2	Benzo(a)piren	1
3	Benzo(a)antracen	0,1
4	Benzo(b)fluoranten	0,1
5	Benzo(k)fluoranten	0,1
6	Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,1
7	Antracen	0,01
8	Benzo(g,h,i)perylene	0,01
9	Chryzen	0,01

dując uszkodzenie nadnerczy, układu chłonnego, krwiotwórczego i oddechowego [22].

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 obecne. Najlepiej poznany 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 [16] współczynniki kancerogenności poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Dotychczas w kraju ustalono wartości normatywów higienicznych (NDS) dla benzo(a)pirenu – 0,002 mg/m³ i dibenzo(a,h)antracenu – 0,001 mg/m³ [24]. W przepisach zagranicznych nie ma wartości tych normatywów dla WWA.

W 1998 r. Międzyresortowa Komisja ds. NDS i NDN zaakceptowała zaproponowaną przez Zespół Ekspertów ds. Czynniki Chemiczne dla WWA wartość NDS – 0,002 mg/m³ [17] jako sumę stężeń rakotwórczych WWA pomnożonych przez współczynniki kancerogenności, które podano w tabeli 1.

Badania toksykologiczne przeprowadzone na zwierzętach wykazały, że asfalty powodują znaczące zwiększenie występowania nowotworów skóry i płuc [1, 19]. 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. [15] i Brandta [6] podane są w tabeli 2.

Przy produkcji asfaltów, materiałów izolacyjnych, lakierów, lepików, mas asfaltowych do budowy dróg, a także przy pracach dekarских, robotach drogowych oraz wodoodpornym zabezpieczeniu budynków, pracownicy są narażeni na wielokładnikowe 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 zawar-

tość szkodliwych substancji chemicznych w dymach asfaltów wyrażona jest jako stężenie substancji smołowych – frakcji rozpuszczalnej w benzenie lub cykloheksanie [2,6]. Drugim wskaźnikiem zanieczyszczeń powietrza WWA jest stężenie benzo(a)pirenu, którego poziom stanowi podstawę do zaproponowanej przez Lindstedt'a i Sollenberga [13] 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 [3,6,8,10,12, 15,] wykazały, że w dymach asfaltów występuje benzo(a)piren na poziomie od

Tabela 2
ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W ASFALTACH, mg/kg [6,15]

Lp.	WWA	Masa cząsteczkowa	Temperatura wrzenia, °C	Wzór sumaryczny	Asfalty		
					o stopniu penetracji 80/100	o stopniu penetracji 80/100	o stopniu utleniania 85/40, 110/30, 95/25
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	–	–

0,004 do 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Natomiast oceniając narażenia pracowników zatrudnionych przy pracach dekararskich 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 [6,10].

Badania dymów emitowanych podczas pokrywania dachów lepikiem oraz pokrywania nawierzchni dróg asfaltem, przeprowadzone przez Brandt'a i wsp. [6], 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, koroneanu, antrantrenu, we frakcji dymów asfaltu rozpuszczalnej w benzenie.

W mieszaninach emitowanych podczas ogrzewania mas bitumicznych oznaczano również węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz śladowe ilości pięciotlenku wanadu, niklu, kadmu i ołowiu. Poza tym stwierdzono obecność tlenków azotu, tlenków siarki, siarkowodoru, tlenku węgla, fenolu i ozonu [20].

Przedstawione 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 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 uplastycznienia 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 z lat dziewięćdziesiątych 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 łaźni 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 dichlormetanu [18].

Obecnie podejmowane są 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 [14,23]. 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 [4].

Do rozdziału i ilościowego oznaczania WWA jedynymi stosowanymi obecnie technikami analitycznymi są: kapilarna chromatografia gazowa oraz wysokosprawną chromatografia cieczowa z detekcją fluorescencyjną lub spektrofotometryczną [5,7,9,11]. Stosowanie detektora fluorescencyjnego, detektora o największej czułości na WWA, w znacznym stopniu ogranicza możliwość błędnej iden-

tyfikacji pików oraz eliminuje tło pochodzące od innych zanieczyszczeń.

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

Ocena narażenia zawodowego związanego z występowaniem, podczas stosowania mas bitumicznych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – związków o działaniu prawdopodobnie rakotwórczym – dla ludzi powinna dotyczyć benzo(a)pirenu oraz pozostałych WWA, dla których została zaproponowana wartość NDS przez Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN. Ocena taka zostanie przeprowadzona w Zakładzie Zagrożeń Chemicznych i Pyłowych Centralnego Instytutu Ochrony Pracy, podczas realizacji w pracy badawczej „Rozpoznanie i ocena związków z emisją szkodliwych substancji chemicznych podczas prac z masami bitumicznymi”.

Przeprowadzone dotychczas – w ramach tego zadania badawczego – badania identyfikacyjne, z zastosowaniem chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią masową, mieszanin szkodliwych substancji chemicznych wydzielających się podczas termicznego uplastycznienia 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 200) zidentyfikowanych substancji są ustalone wartości normatywów higienicznych. Są to: tetrachlorek węgla, heptan, toluen, ksylen, etylobenzen, trimetylobenzen, acetaldehyd, aceton, cykloheksanon, heptan-2-on, pentan-2-on, heksan-2-on.

W mieszaninach emitowanych substancji podczas termicznego uplastycznienia asfaltów stwierdzono również obecność WWA – benzo(a)pirenu, fluorentenu, fenantrenu, antracenu, chryzenu, benzo(e)pirenu, perylenu, benzo(g,h,i)peryleny, benzo(k)fluorantenu (rys.). W celu zi-

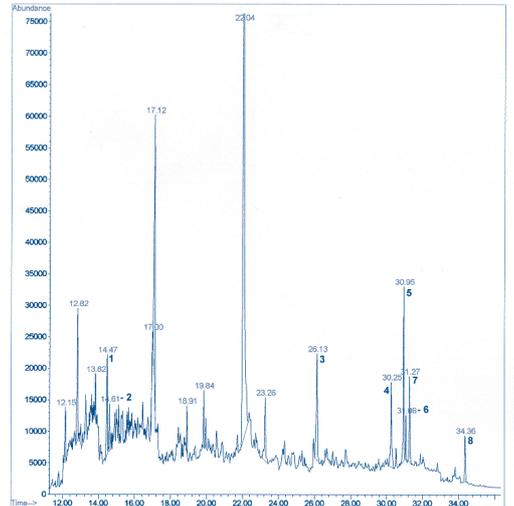
dentyfikowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych konieczne było ich wyodrębnienie z mieszaniny substancji szkodliwych (węglowodorów parafinowych, olefinowych i cyklicznych). Stosowanie ekstrakcji do fazy stałej z zastosowaniem złoża z żelu krzemionkowego Octadecyl C_{18} i dichlorometanu jako rozpuszczalnika wymywającego WWA ze złoża pozwoliło na wydzielenie z matrycy tych substancji oraz ich oczyszczenie i zateżenie. 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 dalszych badaniach.

Wyniki tej oceny pozwolą na jednoznaczne określenie czy pracownicy zatrudnieni podczas wykonywania nawierzchni dróg, prac dekarских i produkcji mas bitumicznych są narażeni i w jakim stopniu na czynniki rakotwórcze – WWA. Mogą one również stanowić podstawę w przypadku, gdy WWA będą występowały w dymach asfaltu, do oszacowania wielkości ryzyka nowotworowego oraz do weryfikacji wartości NDS i NDSch dla dymów asfaltów.

Kompleksowa analiza chemicznych zanieczyszczeń powietrza podczas stosowania mas bitumicznych nie była dotychczas w kraju przeprowadzana. Jak wynika z danych uzyskanych z przeprowadzonej ankiety – ocena narażenia pracowników zatrudnionych przy produkcji i stosowaniu asfaltów jest przeprowadzana sporadycznie i ogranicza się do pomiarów stężeń dymów asfaltu.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Adamiak-Zięba J., Cisek A., Grochulska J., Krysiak B.: *Substancje rakotwórcze w środowisku pracy*, t. II. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. IMP, Łódź 1987
- [2] Adamiak-Zięba J., Kęsy-Dąbrowska J.: *Zanieczyszczenia powietrza substancjami rozpuszczalnymi w benzenu i policyklicznymi węglowodorami aromatycznymi przy produkcji asfaltów*. Med. Pracy 23, 417-426, 1972
- [3] Barański Z.: *Ocena narażenia zawodowego pracowników na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w wytwórniach mas bitumicznych*. Roczniki PZH, 3, 223-237, 1991
- [4] Błędek J., Witkiewicz Z., Rostkowski A., Stefaniak Z.: *Ekstrakcja w układzie ciecz – ciało stałe z dodatkowym zateżeniem analitów*. Aparatura badawcza i dydaktyka, 1, 22-28, 1999
- [5] Back S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W.U., Perry R.: *Environ. Technol.*, 12(2), 107-129, 1991
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] 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
- [11] Kiciński H.G., Glatz B., Huesgen A.G.: *Trade enrichment and HPLC analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/VIS Diode Array and fluorescence detection*. Chromatogr. 28, 3/4, 203-218, 1989
- [12] Lipski K., Krajewski J.: *Ocena środowiska pracy w wytwórniach mas bitumicznych*. Ochrona Pracy, 4, 10, 1981
- [13] Lindstedt G., Sollenberg J.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the occupational environment*. Scan.J. Work. Environ. Health, 8,1,1982
- [14] 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
- [15] Monarca S.: *Environmental monitoring of mutagenic/carcinogenic hazards during road paving operations with bitumens*. Int. Arch. Occup. Environ. Health 59, 393-402, 1987
- [16] Nisbet I.C.T., LaGoy P.K.: *Toxic for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Reg. Toxicol. Pharmacol. 16, 290-300, 1992
- [17] Sapota A.: *Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia*
- [18] 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)
- [19] Simmers M.H.: *Cancers in mice from asphalt fractions*. Ind. Med. Surg. 34, 573-577, 1965
- [20] Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Fifth Completely Revised Edition, *Asphalt and Bitumen*. Vol. A3, 169, 1985
- [21] 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
- [22] *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne*. Praca zbiorowa pod red. S. Czerczaka, IMP, Centrum Informacji Toksykologicznej, Łódź 1987
- [23] Yang M.J., Pawliszyn J.: *Extraction of airborne organic contaminants from adsorbents using supercritical fluid*. J. Chromatogr. Sci. 33(9), 493-499, 1998
- [24] 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)



Chromatogram roztworu WWA wydzielających się z asfaltu PS-40 (po wyizolowaniu metodą SFE). Kolumna HP5MS. Temp. kol. 40-300°C. Detektor MSD-SIM; 1 – fenantren, 2 – antracen, 3 – chryzen, 4 – benzo(k)fluoranten, 5 – benzo(e)piren, 6 – benzo(a)piren, 7 – perylen, 8 – benzo(g,h,i)piren

zawodowego – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Łódź 1998 r. (praca niepublikowana)