

Powstawanie i przemiany nitrowych pochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku naturalnym

Formation and transformation of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment

Marzena Zaciera, Jolanta Kurek, Lidia Dzwonek

Zakład Szkodliwości Chemicznych i Toksykologii Genetycznej; Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego w Sosnowcu
Kierownik: prof. hab. A. Sobczak
Dyrektor: dr n med. P. Z. Brewczyński

STRESZCZENIE

Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (nitro-WWA) to grupa związków, spośród których liczne wykazują działanie mutagenne i kancerogenne. Związki te są trwałe w środowisku i długotrwałe narażenie nawet na małe stężenia tych związków może prowadzić do poważnych skutków zdrowotnych.

W pracy opisano powstawanie nitro-WWA w powietrzu, które jest procesem złożonym, uzależnionym od wielu czynników (takich jak warunki meteorologiczne, czy też obecność innych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym) wraz ze wskazaniem źródeł ich powstawania oraz migracji i przemian nitro-WWA w środowisku naturalnym.

Słowa kluczowe: Nitro-WWA, pył zawieszony, ozon, tlenki azotu

ABSTRACT

Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) belong to this group of compounds which reveal mutagenic and carcinogenic properties. These compounds are persistent in the environment, and long time exposure even at low concentrations can cause health effect dangerous to a human.

The paper describes formation of nitro-PAHs in the air which is a complex process, depending on many factors (weather conditions, presence of other pollutants in the ambient air). The sources of nitro-PAHs formation migration and their transformation in the environment are presented.

Keywords: Nitro-PAHs, suspended particulate matter, ozone, nitrogen oxides

WPROWADZENIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz produkty ich przemian są w głównej mierze odpowiedzialne za aktywność mutagenną powietrza atmosferycznego [1]. Ze względu na właściwości mutagenne i kancerogenne dużą rolę odgrywają nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (nitro-WWA). Jest to grupa około 200 związków chemicznych, z których wiele wykazuje aktywność biologiczną w testach mutagenności bakteryjnej, jak również w testach opartych na komórkach ludzkich. Niektóre nitro-WWA charakteryzują się wyższą mutagennością i kancerogennością w porównaniu do ich niepodstawionych odpowiedników WWA [2, 3]. W związku z tym aktywność mutagenna frakcji zawierających nitro-WWA, nawet w dużo niższych stężeniach

w porównaniu do WWA, jest zdecydowanie wyższa [3–8]. Istnieją badania toksyczności ostrej przeprowadzane na zwierzętach w których określone są dawki śmiertelne [22], ale ze względu na działanie rakotwórcze WWA i nitro-WWA zaliczane są one do związków o działaniu bezprogowym, tzn. każda ekspozycja na taki czynnik, nawet bardzo mała ma potencjalną możliwość wywołania nowotworu.

Nitro-WWA powstają najczęściej w wyniku reakcji w fazie gazowej wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z tlenkami azotu, a następnie są bardzo szybko adsorbowane na cząstkach stałych. Reakcje te są inicjowane rodnikami azotanowymi lub rodnikami hydroksylowymi (powstałymi w wyniku dysocjacji fotochemicznej cząsteczek ozonu) w obecności światła [9, 10]. Głównymi źródłami powstawania nitro-WWA są procesy spalania w wysokich temperaturach. Naj-

większy udział ma tutaj spalanie paliwa w silnikach Diesla oraz węgla kamiennego w systemach grzewczych [10].

Ze względu zatem na właściwości toksykologiczne tych związków istnieje uzasadniona konieczność badania i obserwacji przemian oraz warunków w jakich one powstają i występują.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NITRO-WWA

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, nitrowe pochodne WWA oraz inne wielopierścieniowe związki aromatyczne są głównie zaadsorbowane na cząstkach stałych, a w mniejszej części występują w formie gazowej. Jest to uzależnione głównie od prężności par WWA będących w fazie ciekłej oraz temperatury w jakiej zachodzą reakcje. Związki organiczne, których prężność par jest większa od $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa w temperaturze otoczenia, występują w atmosferze (co najmniej częściowo) w fazie

gazowej [9]. Dwupierścieniowe nitro-WWA występują głównie w fazie gazowej, pozostałe występują w fazie gazowej oraz zaadsorbowane na cząstkach stałych. Przykładowo czteropierścieniowe WWA fluoranten i piren są obecne głównie w fazie gazowej, natomiast nitrofluoranteny i nitropireny ze względu na niską prężność par występują w atmosferze wyłącznie będąc zaadsorbowane na cząstkach stałych [2, 10, 11]. I tak np.: 1-nitronaftalen występuje głównie w fazie gazowej [11], 2-nitrofluoren występuje zarówno w fazie gazowej jak i zaadsorbowany na cząstkach stałych, podczas gdy 1-nitropiren występuje jedynie w fazie stałej [10].

W temperaturze otoczenia nitro-WWA są ciałami stałymi o zabarwieniu żółtym do pomarańczowego. Wykazują one zdolność do sublimacji. Nitro-WWA są nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie, natomiast są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych takich jak aceton, benzen, dimetylosulfotlenek i dichlorometan [10]. Właściwości fizykochemiczne nitrowych pochodnych WWA przedstawia tabela I.

Tabela I. Właściwości fizykochemiczne niektórych nitro-WWA [10, 12–14]

Table I. Physical and-chemical properties of some nitro-PAHs [10, 12–14]

Nazwa związku	Numer CAS	Masa cząst.	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C] przy 101,3 kPa	Prężność pary (Pa w 25°C)	Rozp. w wodzie w 25°C [mg/l]	Współ. podziału oktanol/woda pK_{ow}
Dwa pierścienie w cząsteczce							
1-nitronaftalen	86-57-17	173,17	56,5	312	$3,2 \times 10^{-2}$	9,18	3,19
2-nitronaftalen	581-89-5	173,17	76	304	$3,2 \times 10^{-2}$	9,24	3,24
Trzy pierścienie w cząsteczce							
1-nitrofluoren	22250-99-3	211,22	–	326	$9,7 \times 10^{-5}$	0,28	–
2-nitrofluoren	607-57-8	211,22	158	326	$9,7 \times 10^{-5}$	0,16	3,37
3-nitrofluoren	5397-37-5	211,22	105-106	326	$9,7 \times 10^{-5}$	0,28	–
2-nitroantracen	3586-69-4	223,23	172	–	–	–	4,23
9-nitroantracen	602-60-8	223,23	146	ok. 275	–	–	4,50
2-nitrofenantren	17024-18-9	223,23	119-120	–	–	–	4,23
Cztery pierścienie w cząsteczce							
2-nitrofluoranten	13177-29-2	247,25	–	420	$9,9 \times 10^{-7}$	0,019	–
3-nitrofluoranten	892-21-7	247,25	166	–	–	–	4,69
7-nitrofluoranten	13177-31-6	247,25	144-145	420	$9,9 \times 10^{-7}$	0,017	4,69
8-nitrofluoranten	13177-32-7	247,25	158-164	420	$9,9 \times 10^{-7}$	0,017	4,69
1-nitropiren	5522-43-0	247,25	153	472	$4,4 \times 10^{-7}$	0,017	4,69
2-nitropiren	789-07-1	247,25	197-199	472	$4,4 \times 10^{-7}$	0,021	–
4-nitropiren	57835-92-4	247,25	190-192	472	$4,4 \times 10^{-7}$	0,017	–
1,3-dinitropiren	75321-20-9	292,25	295-297	–	–	–	4,44
1,6-dinitropiren	42397-64-8	292,25	309-310	–	–	–	4,44
1,8-dinitropiren	42397-65-9	292,25	299-300	–	–	–	4,44
6-nitrochryzen	7496-02-8	273,29	208	–	–	–	5,41
Pięć pierścieni w cząsteczce							
6-nitrobenzo(a)piren	63041-90-7	297,31	260	567	–	–	5,87
3-nitroperylene	20589-63-3	297,31	209	–	–	–	6,34

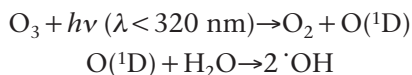
POWSTAWANIE NITRO-WWA

Jak opisano w poprzednim rozdziale, WWA oraz nitro-WWA mogą występować w fazie gazowej lub być zaadsorbowane na cząstkach stałych w zależności od ich prężności pary oraz warunków zewnętrznych. Istnieją również zasadnicze różnice w stężeniach nitro-WWA w powietrzu w zależności od pory dnia – noc czy dzień – w różnych warunkach atmosferycznych [10, 15]. Zatem powstawanie nitro-WWA w powietrzu jest procesem złożonym, uzależnionym od wielu czynników.

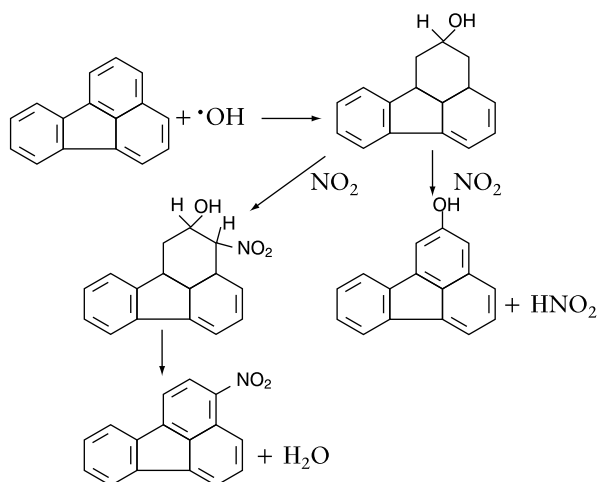
Nitro-WWA, takie jak 1-nitropiren i 3-nitrofluorantenu, powstają w reakcjach elektrofilowych w obecności NO_2 w strumieniu gazów spalinowych, ale przed rozległym rozcieńczeniem w powietrzu po emisji. Natomiast powstawanie 2-nitrofluorantenu i 2-nitropirenu obejmuje reakcje WWA z rodnikami $\cdot\text{OH}$ lub $\cdot\text{NO}_3$ w fazie gazowej i są one natychmiast adsorbowane na cząstkach stałych i nie są wykrywane w fazie gazowej [2, 16]. Wy tłumaczenie różnic w procesie powstawania izomerów nitro-WWA pomiędzy reakcją inicjowaną rodnikiem a nitrowaniem elektrofilowym jest takie [17], że rodnik $\cdot\text{OH}$ lub $\cdot\text{NO}_3$ atakuje pierścień aromatyczny w miejscu największej gęstości elektronowej cząsteczki WWA (pierwsza pozycja dla pirenu i trzecia dla fluorantenu) po czym następuje przyłączenie NO_2 do $\cdot\text{OH}$ -WWA lub $\cdot\text{NO}_3$ -WWA w pozycji orto, uwolnienie cząsteczki wody lub kwasu azotowego i powstanie nitro-WWA [2]. Dotychczasowe badania (referencje w Atkinson 1994) dowodzą, że nitro-WWA obecne w powietrzu atmosferycznym powstają wyłącznie w reakcjach z dwu do czteropięceniowymi WWA w fazie gazowej w dwojaki sposób:

● reakcje inicjowane rodnikiem hydroksylowym w obecności światła, a więc w ciągu dnia

Rodnik hydroksylowy powstaje w wyniku dysocjacji fotochemicznej cząsteczek ozonu, którego w niezanieczyszczonej troposferze jest 7×10^{11} cząsteczek/ cm^3 . Zachodzą wówczas reakcje [9, 18]:

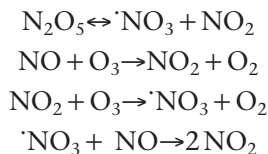


Rodnik hydroksylowy reaguje z lotnymi WWA i w obecności ditlenku azotu prowadzi do powstania nitro-WWA [9]. Podstawnik hydroksylowy jest silnie aktywny i wywiera wpływ kierujący na czynnik elektrofilowy w pozycję orto i para [19]. Postulowany mechanizm reakcji rodnika hydroksylowego z WWA na przykładzie fluorantenu w obecności tlenków azotu jest następujący [9, 18]:

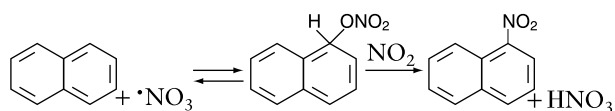


● reakcje inicjowane rodnikiem azotanowym w porze nocnej

Tego typu reakcja jest charakterystyczna dla naftalenu oraz jego alkilowych pochodnych. Rodnik azotanowy powstaje w wyniku termicznego rozkładu pięcioletnika azotu lub powstaje w reakcji ditlenku azotu z ozonem [9,18]:



Reakcja naftalenu z mieszaniną: $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \cdot\text{NO}_3$ w powietrzu prowadzi do podstawienia rodnika azotanowego do pierścienia aromatycznego:



Zestawienie niektórych pochodnych nitro-WWA ze wskazaniem typu inicjacji reakcji pod wpływem jakich powstały oraz wydajnościami tych reakcji zawiera tabela II.

Powstawanie nitro-WWA z WWA zaadsorbowanych na cząstkach stałych w wyniku reakcji nitrowania elektrofilowego jest możliwe jedynie w warunkach laboratoryjnych przy wysokim stężeniu ditlenku azotu [10]. Wyjątkiem mogą być niektóre nitro-WWA powstałe w wyniku spalania paliw w silnikach samochodowych, np.: 9-nitroantracen [20].

Według wytycznych do szacowania ryzyka wynikającego z narażenia na substancje toksyczne w powietrzu, nitro-WWA są uważane jedynie za wtórne zanieczyszczenie, pierwotnym zaś emitowanym ze źródeł są WWA [12].

Tabela II. Powstawanie nitro-WWA w reakcjach WWA z rodnikiem hydroksylowym i rodnikiem azotanowym (w obecności ditlenku azotu) oraz wydajność reakcji [9, 10]

Table II. Formation of nitro-PAHs in reactions the PAHs with hydroxyl radical and nitrate radical (in the presence of nitrogen dioxide) and yield of the reaction [9, 10]

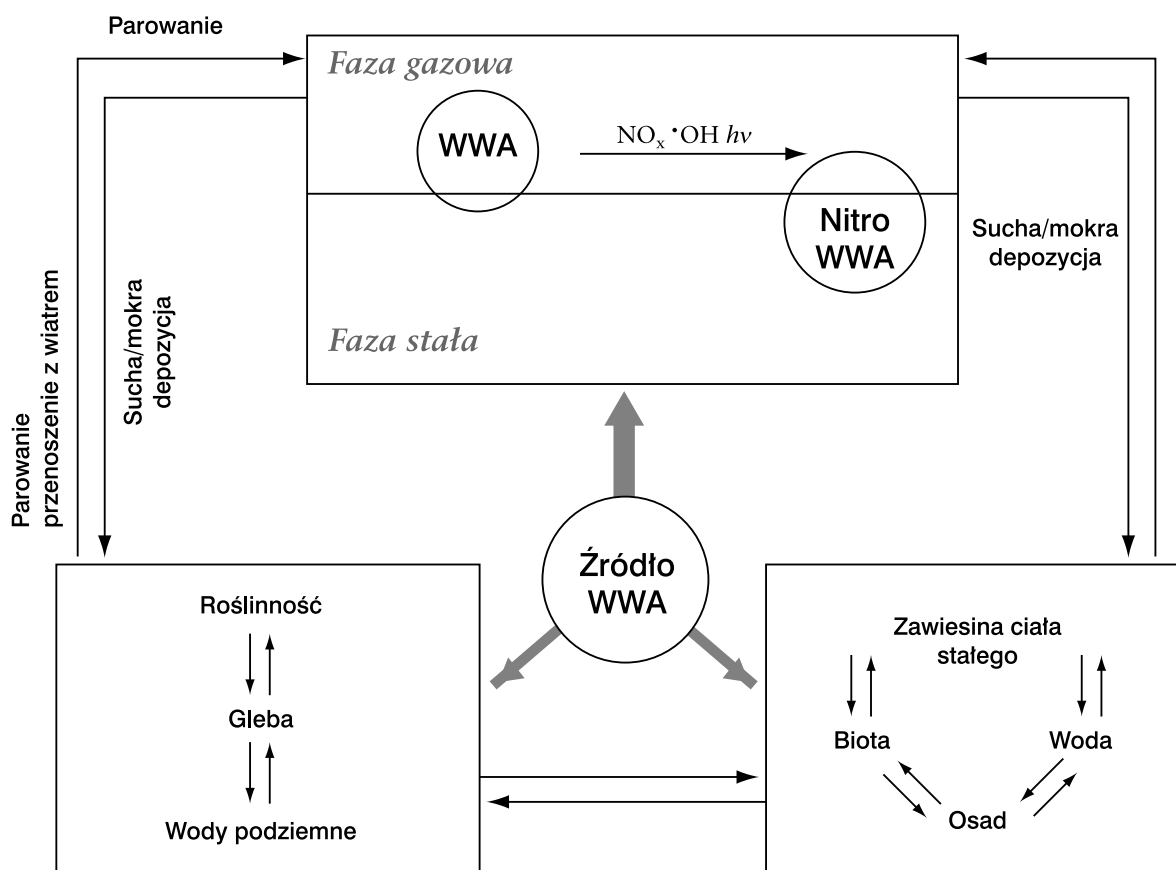
WWA	Nitro-WWA powstałe w wyniku reakcji inicjowanej			
	Rodnikiem hydroksylowym	Wydajność reakcji	Rodnikiem azotanowym	Wydajność reakcji
Naftalen	1-nitronaftalen	0,3%	1-nitronaftalen	17%
	2-nitronaftalen	0,3%	2-nitronaftalen	7%
Acenaften	5-nitroacenaften	$\Sigma \sim 0,2\%$	4-nitroacenaften	40%
	3-nitroacenaften		3-nitroacenaften	$\sim 2\%$
	4-nitroacenaften	2%	5-nitroacenaften	$\sim 1,5\%$
Fluoren	3-nitrofluoren	$\sim 1,4\%$	Nie powstają	
	1-nitrofluoren	$\sim 0,6\%$		
	4-nitrofluoren	$\sim 0,3\%$		
	2-nitrofluoren	$\sim 0,1\%$		
Piren	2-nitropiren	$\sim 0,5\%$	4-nitropiren	$\sim 0,06\%$
	4-nitropiren	$\sim 0,06\%$		
Fluoranten	2-nitrofluoranten	$\sim 3\%$	2-nitrofluoranten	$\sim 24\%$
	7-nitrofluoranten	$\sim 1\%$	8-nitrofluoranten	$\sim 0,3\%$

ŹRÓDŁA POWSTAWANIA ORAZ PRZEMIANY NITRO-WWA W ŚRODOWISKU

Człowiek jest narażony na nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych pochodzące z różnych źródeł emisji. Jak wspomniano wcześniej głównym źródłem powstawania nitrowych pochodnych WWA są procesy spalania. Dominującą rolę w emisji omawianych zanieczyszczeń ma spalanie paliwa w silnikach samochodowych, a w szczególności spalanie oleju napędowego w silnikach Diesla oraz węgla kamiennego w paleniskach domowych, tzw. niska emisja. W spalinach silnika Diesla wykrywane są, charakterystyczne dla spalania paliwa w silniku Diesla: 1-nitropiren, 2-nitrofluoren i 3-nitrofluoranten [2, 10, 29–31]. W przypadku emisji nitro-WWA ze spalania czynników grzewczych, takich jak: nafta, gaz opałowy oraz ciekły gaz ziemny do celów gospodarczych, stwierdzono obecność: 1-nitronaftalenu, 2- lub 3-nitrofluorantenu i 1-nitropirenu w powietrzu. Spalanie koksu jest źródłem powstawania 3-nitrofenantrenu, 1-nitropirenu, 9-nitroantracenu oraz 3-nitrofenantrenu. Również spalanie oleju jadalnego jest źródłem powstawania 1-nitropirenu oraz 1,3-dinitropirenu, natomiast palenie papierosów jest źródłem powstawania 1-nitropirenu, 1-nitronaftalenu oraz 6-nitrochryzenu [10, 21].

WWA oraz nitro-WWA mogą migrować pomiędzy różnymi elementami środowiska. Migracja ta jest związana z takimi czynnikami jak: sucha lub mokra depozycja, przenoszenie z wiatrem, parowanie. Migrację WWA oraz nitro-WWA w różnych elementach środowiska przedstawiono na rycinie 1. Narażenie na WWA oraz nitro-WWA jest uzależnione od ich stężenia w różnych elementach środowiska [12, 18, 22].

Nitro-WWA wykazują potencjalną zdolność do bioakumulacji. Związki te łatwo adsorbują się na frakcji organicznej gleb i osadów, a ponieważ ich degradacja pod wpływem mikroorganizmów jest bardzo powolna nitro-WWA są trwałe w glebach i osadach. Bardzo powolna degradacja nitro-WWA, w przeciwieństwie do WWA które ulegają degradacji pod wpływem bakterii, grzybów i alg, wynika z ich silnej adsorpcji do fazy organicznej gleby, dużego rozmiaru cząsteczek oraz słabej rozpuszczalności w wodzie [10, 18, 22]. W związku z powyższym w glebach można zidentyfikować takie nitro-WWA jak: 3-nitrofluoranten, 2-nitrofluoren, 1-nitronaftalen, 3-nitrobifenyl i 1-nitropiren [23, 24]. W osadach ściekowych w uprzemysłowionym regionie Polski wykrywano nitronaftalen, nitrobifenyl, nitrofluoren, nitronaftalen, nitroantracenu, nitrofenantren oraz nitrochinolinę [25].



Rycina 1. Migracja WWA oraz nitro-WWA w różnych elementach środowiska [5, 18]

Figure 1. Migration of PAHs and nitro-PAHs in the different elements of the environment [5, 18]

Nitro-WWA ulegają fotodegradacji, proces ten jest jednak uzależniony od warunków napromieniowania oraz od tego czy związek występuje w fazie gazowej, w roztworze lub czy jest związany do fazy stałej. Dysocjacji fotochemicznej najszybciej ulegają nitro-WWA w formie gazowej lub w roztworze, natomiast związki zaadsorbowane na cząstkach stałych są praktycznie odporne na fotolizę. Produktami rozkładu nitro-WWA są chinony, hydroksynitro-WWA, pochodne fenolowe oraz hydroksy-WWA. Produkty rozpadu charakteryzują się mniejszą aktywnością mutagenną niż pierwotne nitro-WWA [9, 10, 26, 27].

Ze względu na warunki w jakich powstają oraz ich trwałość w środowisku, nieunikniona jest zatem obecność nitro-WWA w produktach żywnościowych, szczególnie tych poddawanych wysokotemperaturowej obróbce termicznej. Związki z grupy nitro-WWA oznaczane są w grillowanej kukurydzy, makreli, wieprzowinie oraz kurczaku, herbacie, oleju z pestek dyni, pietruszce, wędzonej żywności oraz w owocach i warzywach [10, 22, 27, 28].

PODSUMOWANIE

Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (nitro-WWA) to grupa związków, spośród których liczne wykazują działanie mutagenne i kancerogenne. Związki te są trwałe w środowisku i długotrwałe narażenie nawet na małe stężenia tych związków może prowadzić do poważnych skutków zdrowotnych.

Ważnym aspektem związanym z obecnością nitro-WWA w środowisku jest badanie wpływu tych związków na zdrowie ludzi oraz pomiary stężeń WWA i nitro-WWA w środowisku naturalnym. Ze względu na fakt, iż na powstawanie nitro-WWA wpływają niektóre warunki meteorologiczne, takie jak np.: stężenie ozonu w powietrzu oraz wzrost zanieczyszczeń związanych z emisją tlenków azotu oraz emisją WWA, będących produktami spalania paliw, możliwe jest określenie warunków podczas których ryzyko narażenia na tą grupę związków będzie największe.

Praca naukowa finansowana z dotacji statutowej IMPiZŚ w roku 2013 nr ZSCHiTG-6

PIŚMIENNICTWO

- Research Note No 94-22 – Mutagenic activity of air pollutants, California Environmental Protection Agency, 1994.
- Bamford H.A., Bezabeh D.Z. et al.: Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials: *Chemosphere*, 50, 575-587, 2003.
- Möller L.: In vivo metabolism and genotoxic effects of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons: *Environ. Health Perspect.* 102 (4), 139-146, 1994.
- Černa M., Pochamnova D., Pastorkowa A., Šmid J., Binkova B.: Bacterial mutagenicity of fractionated organic material adsorbed on urban air particles; w *Impact of Air Pollution on Human Health* pod red. Šram R.J., Academia, Praga, 2001.
- Mielżyńska D., Siwińska E., Kapka L.: Efekt mutagenny pyłów zawieszonych jako wskaźnik jakości powietrza, publikacja sfinansowana przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, Sosnowiec, 2002.
- Strandell M. Zakrisson S., Alsberg T., Westerholm R., Winquist L., Rannung U.: Chemical analysis and biological testing of polar fraction of ambient air, diesel engine and gasoline engine particulate extracts; *Environ. Health Perspect.* 102 (4), 85-92, 1994.
- Ostby L., Engen S., Melbye A., Eide I.: Mutagenicity testing of organic extracts of Diesel exhaust particles after fractionation and recombination; *Arch. Toxicol.*, 71, 314-319, 1997.
- Piekarska K.: Mutagenic effect of main groups of organic pollutants adsorbed on suspended particulate matter (PM10 and PM2,5) collected within Wrocław urban area. *Environment Protection Engineering*, 35, 1: 23-35, 2009.
- Atkinson R., Arey J.: Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens; *Environ. Health Perspect.* 102 (4), 117-126, 1994.
- Selected Nitro- and Nitro-oxy-polycyclic Aromatic Hydrocarbons; *Environmental Health Criteria* 229, WHO, Geneva 2003.
- Arey J., Zielińska B., Atkinson R. & Winer A.M.: Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NO₂ episode in the Los Angeles basin; *Atmos Environ*, 21, 1437-1444, 1987.
- Yaffe D., Cohen Y., Arey J., & Grosovsky A.J.: Multimedia analysis of PAHs and nitro-PAH daughter products in the Los Angeles basin; *Risk Analysis*, 21 (2), 275-294, 2001.
- Karty charakterystyki: 1-nitronaftalen, 9-nitroantracen, 2-nitrofluoren, 1-nitropiren, 6-nitrochryzen, 3-nitrofluoranten, 1,3-dinitropiren, 1,6-dinitropiren, 1,8-dinitropiren, Sigma-Aldrich, Data aktualizacji: 2002, zgodnie z 91/155/EEC.
- Praca zbiorowa: *Poradnik fizyko-chemiczny*, wyd.2, PWN, Warszawa 1974.
- Satoko I., Yoshiharu H., Koji I., Takaaki K., Ken-ichi A.: Mutagenic nitrated benzo(a)pyrene derivatives in the reaction product of benzo(a)pyrene in NO₂-air in the presence of O₃ or under potoirradiation; *Chemosphere*, 41 (11), 1809-1819, 2000.
- Fan Z., Chen D., Birla P. & Kamens R.M.: Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons formation and decay in the atmosphere; *Atmos Environ*, 29, 1171-1181, 1995.
- Arey J., Zielińska B., Atkinson R., Winer A., Ramdahl T., Pitts Jr.J.: The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranten and pyrene with the OH radical in the presence of Nox; *Atmos Environ*, 20, 2339-2345, 1986.
- M. Zaciera, J. Kurek, L. Dzwonek, H. Pyta, B. Feist, A. Jędrzejczak: „Nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu atmosferycznym wybranych miast województwa śląskiego – występowanie i toksyczność”; ISBN 978-83-924626-9-9; Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy własny nr N N404 028535; IMPiZŚ, Sosnowiec, 2010.
- Morrison R.T., Boyd R.N.: *Chemia organiczna*, T.2, PWN, Warszawa 1998.
- Feilberg A., Nielsen T.: Photodegradation of nitro-PAHs in viscous organic media used as models of organic aerosols; *Environ Sci Technol*, 35, 108-113, 2001.
- M. Zaciera, J. Kurek, L. Dzwonek: Narażenie na organiczne związki chemiczne powstające w trakcie ogrzewania olejów jadalnych; *Medycyna Środowiskowa*, vol.15, No 3, 116-120, 2012.
- M. Zaciera E. Smolik „Środowiskowe narażenie na nitrowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych”, *Medycyna Środowiskowa*, 10 (2), 2007.
- Lugue-Garcia J.L., Lugue de Castro M.D.: Comparison of the static, dynamic and static-dynamic pressurised liquid extraction modes for the removal of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with on-line filtration-preconcentration; *Journal of Chromatography*, 1010, 129-140, 2003.
- Priego-Capote F., Luque-Garcia J.L., Lugue de Castro M.D.: Automated fast extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from soil by focused microwave-assisted Soxhlet extraction prior to gas chromatography-electron-capture detection; *Journal of Chromatography*, 994, 159-167, 2003.
- Bodzek D., Janoszka B., Warzecha L.: The analysis of PAHs nitrogen derivatives in the sewage sludges of upper Silesia, Poland; *Water, Air and Soil Pollution*, 89, 417-427, 1996.
- Pitts J.N.: Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmospheres; *Environ Health Perspect.*, 47, 115-140, 1983.
- Dušek B., Hajšlova J., Kocourek V.: Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and their precursors in biotic matrices; *Journal of Chromatography*, 982, 127-143, 2002.
- Siegmunt B., Weiss R., Pfannhauser W.: Sensitive method for determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the human diet; *Anal Bioanal Chem*, 375, 175-181, 2003.
- Mniszek W., Smolik E., Zaciera M.: Specyfika substancji emitowanych w spalinach z silników Diesla; *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 39 (2), 37-45, 2005.
- IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Vol. 46, Diesel and Gasoline Engine Exhaust and Some Nitroarenes, WHO, 1998.
- Diesel Fuel and Exhaust Emissions, *Environmental Health Criteria* 171, WHO, Geneva, 1996.

Adres do korespondencji:

dr n. chem. Marzena Zaciera
Zakład Szkodliwości Chemicznych
Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego
ul. Kościelna 13; 41-200 Sosnowiec;
tel.: (32) 63 41 298, (32) 266 08 85 wew: 298
fax (032) 266 11 24;
email: m.zaciera@imp.sosnowiec.pl