

POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

Rozprawa doktorska

**LOTNE I ŚREDNIOLOTNE ZWIĄZKI ORGANICZNE - ISTOTNY PARAMETR
DO OCENY JAKOŚCI POWIETRZA WEWNĘTRZNEGO**

mgr inż. Sylwia Król

Promotorzy:

prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik

dr hab. inż. Bożena Zabiegała

GDAŃSK 2013

Składam serdeczne podziękowania:

Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za przyjęcie mnie do zespołu naukowego Katedry Chemii Analitycznej Politechniki
Gdańskiej, motywację do pracy oraz poświęcony mi czas i uwagę.

Pani dr hab. inż. Bożenie Zabiegale,
za przekazaną wiedzę, życzliwość oraz
niezastąpioną pomoc na każdym etapie pracy naukowej.

Rodzicom *za wsparcie i wiarę we mnie.*

Pracownikom i Doktorantom, *w szczególności Ewie i Mariuszowi*
za miłą i serdeczną atmosferę pracy.

<i>SPIS SKRÓTOW I AKRONIMÓW</i>	7
<i>WPROWADZENIE</i>	8
1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	
<i>1.1 Powietrze wewnętrzne</i>	9
<i>1.1.1 Lotne związki organiczne (LZO) - charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka</i>	11
<i>1.1.2 Źródła emisji zanieczyszczeń do powietrza wewnętrznego i ich charakterystyka; identyfikacja źródeł emisji</i>	12
<i>1.1.3 Chemizm powietrza wewnętrznego - związki z grupy monoterpenu jako prekursorzy wtórnych zanieczyszczeń organicznych</i>	15
<i>1.2 Kurz domowy - skład, charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka</i>	18
<i>1.2.1 Charakterystyka związków z grupy środków opóźniających proces palenia</i>	21
<i>1.2.1.1 Bromowane środki opóźniające proces palenia- typowe związki obecne w kurzu domowym</i>	22
<i>1.2.1.2 Polibromowane etery difenylowe (PBDE)- charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka</i>	24
<i>1.2.2 Kurz domowy jako źródło informacji analitycznej o poziomach stężeń związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym</i>	26
<i>1.3 Monitoring i ocena jakości powietrza wewnętrznego</i>	26
<i>1.3.1 Wybrane narzędzia wykorzystywane w ocenie jakości powietrza wewnętrznego</i>	28
<i>1.3.1.1 Techniki pobierania próbek analitów z fazy gazowej</i>	29
<i>1.4 Biomonitoring i ocena stopnia narażenia człowieka na związki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)</i>	31
<i>1.4.1 Drogi ekspozycji na związki z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE)</i>	32
<i>1.4.1.1 Drogi oddechowe (inhalacja zanieczyszczonego powietrza)</i>	34
<i>1.4.1.2 Absorpcja poprzez skórę (kurz domowy)</i>	35
<i>1.4.1.3 Pochłanianie żywności (układ pokarmowy)</i>	36
<i>1.4.2 Biomarkery stopnia narażenia człowieka na związki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) - charakterystyka i klasyfikacja</i>	36
<i>1.4.2.1 Włosy ludzkie jako przykład biopskaźnika stopnia narażenia człowieka na wybrane ksenobiotyki - rys historyczny</i>	38
<i>1.4.2.2 Wykorzystanie włosów ludzkich w ocenie stopnia narażenia człowieka na związki z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE)</i>	41
<i>1.5 Informacje literaturowe na temat metodyk wykorzystywanych do oznaczania związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w próbkach kurzu domowego i włosów ludzkich</i>	41
2. CEL PRACY	46
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	49
<i>3.1 Odczynniki i materiały</i>	49

3.2 Urządzenia i aparatura badawcza	51
3.3 Przygotowanie naczyń szklanych wykorzystywanych w trakcie badań.....	51
3.4 Ocena jakości powietrza wewnętrznego na przykładzie związków zaliczanych do grupy monoterpenów	51
3.4.1 Budowa dozymetrów pasywnych.....	52
3.4.2 Wybór punktów pomiarowych.....	53
3.4.3 Ekspozycja próbników pasywnych	53
3.4.4 Dwustopniowa desorpcja termiczna	54
3.4.5 Kalibracja układu TD-GC-MS.....	55
3.4.6 Obliczanie poziomów zawartości związków z grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym	57
3.5 Ocena poziomów zawartości związków z grupy średniolotnych z grupy średniolotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym.....	59
3.5.1 Kurz domowy jako źródło informacji analitycznej o poziomach zawartości związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym	59
3.5.1.1 Pobieranie i przygotowanie próbek kurzu	59
3.5.1.2 Porównanie przydatności wybranych technik ekstrakcji analitów z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) z próbek kurzu.....	60
3.5.1.3 Oczyszczanie i frakcjonowanie ekstraktów	61
3.5.1.3.1 Procedura przygotowania kolumnienek ekstrakcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych	61
3.5.1.3.2 Ocena przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych	62
3.5.1.4 Dobór warunków procesu rozdzielania chromatograficznego	63
3.5.1.5 Jony charakterystyczne dla oznaczanych związków z grupy PBDE	65
3.5.1.6 Obliczenie poziomu zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu.....	66
3.5.1.7 Ocena przydatności techniki dodatku wzorca na etapie wykrywania i oznaczania związków z grupy PBDE	67
3.5.1.8 Kalibracja układów pomiarowych GC-EIMS i GC- μ ECD.....	68
3.5.1.8.1 Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych z wykorzystaniem techniki wzorca wewnętrznego	68
3.5.1.8.2 Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych dla związku BDE-209 z wykorzystaniem techniki wzorca zewnętrznego.....	68
3.5.1.8.3 Wyznaczenie zakresu pomiarowego procedury analitycznej	69
3.5.1.8.4 Obliczanie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności dla układów GC- EIMS i GC- μ ECD.....	69
3.5.1.8.5 Obliczanie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności procedury analitycznej.....	70
3.5.1.8.6 Weryfikacja procedury oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu	70
3.5.1.9 Porównanie przydatności dwóch systemów detekcji μ ECD i EI-MS	

<i>na etapie identyfikacji i oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	72
<i>3.5.1.10 Analiza próbek rzeczywistych</i>	73
<i>3.5.1.11 Próba oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) obecne w środowisku wewnętrznym</i>	73
<i>3.5.1.12 Ocena poziomów zawartości związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w próbkach włosów ludzkich</i>	74
<i>3.5.1.12.1 Pobieranie i przygotowywanie próbek włosów do dalszych etapów procedury analitycznej</i>	74
4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE	
<i>4.1 Ocena jakości powietrza wewnętrznego na przykładzie związków zaliczanych do grupy monoterpenu</i>	75
<i>4.1.1 Porównanie poziomów zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenu uzyskanych w trakcie dwóch kampanii pomiarowych</i>	77
<i>4.1.2 Ocena korelacji pomiędzy stężeniami związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym wybranych pomieszczeń mieszkalnych</i> ..	88
<i>4.1.3 Podsumowanie</i>	88
<i>4.2 Ocena poziomów zawartości związków z grupy średniolotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym</i>	89
<i>4.2.1 Porównanie przydatności wybranych technik ekstrakcji analitów z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) z próbek kurzu</i>	90
<i>4.2.2 Ocena przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych</i>	93
<i>4.2.3 Walidacja procedury analitycznej oznaczania zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	94
<i>4.2.3.1 Wyznaczanie krzywych kalibracyjnych</i>	94
<i>4.2.3.3 Wyznaczanie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności dla układów pomiarowych GC-EIMS i GC-μECD</i>	96
<i>4.2.3.4 Wyznaczenie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności dla procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	96
<i>4.2.3.5 Zakres pomiarowy procedury analitycznej</i>	97
<i>4.2.3.6 Weryfikacja przydatności procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	97
<i>4.2.4 Ocena przydatności techniki dodatku wzorca na etapie oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	99
<i>4.2.5 Porównanie przydatności dwóch systemów detekcji μECD i EIMS-SIM na etapie wykrycia i oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	103
<i>4.2.6 Analiza próbek rzeczywistych</i>	107
<i>4.2.6.1 Poziomy zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu</i>	107
<i>4.2.6.2 Próba oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym</i>	114

4.2.6.3 Ocena poziomów zawartości związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w próbkach włosów ludzkich.....	115
4.2.6.4 Podsumowanie	121
Wnioski	123
Literatura	127
Streszczenie	129
Abstract	130
Dorobek naukowy.....	131
Załącznik 1	134
Załącznik 2	135

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Akronim	Termin angielski	Termin polski
ASE	Solvent assisted extraction	Przyspieszona ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika
BFR	Brominated flame retardants	Bromowane środki opóźniające proces palenia
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylens	Benzen, Toluen, Etylobenzen, Ksyleny
BSEF	Bromine Science and Environmental Forum	-
DCM	Dichloromethane	Dichlorometan
DEHP	Di-2-ethylhexyl phthalate	Ftalan di- (2-etyloheksyloxy)
DIR	Dust ingestion rate	Współczynnik absorpcji cząstek kurzu
ECD	Electrone capture detector	Detektor wychwytu elektronów
EFA	The European Federation of Allergy and Airway Diseases	Europejska Federacja Chorych na Astmę i Choroby Alergiczne
EFRA	European Flame Retardants Association	Europejskie Stowarzyszenie Substancji Opóźniających Proces Palenia
EI	Electron impact ionization	Jonizacja za pomocą strumienia elektronów
GC	Gas chromatography	Chromatografia gazowa
IEF	Indoor exposure factor	Czas przebywania w środowisku wewnętrznym
IR	Inhalation rate	Współczynnik inhalacji powietrza
ISO	International Standard Organization	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
LZO	-	Lotne związki organiczne
MS	Mass spectrometry	Spektrometria mas
PBDE	Polybrominated diphenyl ethers	Polibromowane etery difenylowe
PCB	Polychlorinated biphenyls	Polichlorowane bifenyle
SBS	Sick building syndrome	Syndrom chorych budynków
SOA	Secondary organic aerosols	Wtórne aerozole organiczne
SPE	Solid phase extraction	Ekstrakcja do fazy stałej
SVOC	Semovolatile organic compounds	Średniolatne związki organiczne
TBBP-A	Tetrabromobisphenol-A	Tetrabromobisfenol-A
TIC	Total Ion chromatogram	Całkowity prąd jonowy
TZO	-	Trwałe zanieczyszczenia organiczne
VOC	Volatile organic compounds	Lotne związki organiczne
WHO	World Health Organization	Światowa Organizacja Zdrowia
WWA	-	Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne

Wprowadzenie

Powietrze wewnętrzne, które otacza człowieka w pomieszczeniach zamkniętych to swoisty mikroklimat odmienny jeśli chodzi o skład od atmosfery zewnętrznej. Według dobrze udokumentowanych wyników badań, w ciągu każdego dnia człowiek spędza w pomieszczeniach zamkniętych około 80% czasu. Z dużym prawdopodobieństwem można więc przypuszczać, że powietrze wewnętrzne w znacznym stopniu oddziałuje na nasze zdrowie i samopoczucie.

Przez wieki dom był synonimem bezpieczeństwa, bariery chroniącej człowieka przed negatywnym wpływem czynników zewnętrznych. Dotychczas zdobyta i ugruntowana wiedza pozwala jednak przypuszczać, że ze względu na obecność w nim różnego typu zanieczyszczeń może negatywnie oddziaływać na zdrowie i samopoczucie zamieszkujących go osób. Szeroko rozumiana kontrola jakości powietrza wewnętrznego jest więc niezbędnym elementem działań na rzecz zapewnienia komfortu użytkownikom pomieszczeń zamkniętych.

W Polsce, głównie ze względów ekonomicznych, problematyka dotycząca oceny jakości powietrza wewnętrznego oraz jego wpływu na zdrowie użytkowników była i w dalszym ciągu jest marginalizowana. Przejawia się to m.in. mniejszą, w porównaniu krajów skandynawskich dbałością o jakość materiałów budowlanych i wyposażeniowych. Ponadto zagadnienia związane z dbałością o jakość powietrza wewnętrznego cieszą się w Polsce dużo mniejszym zainteresowaniem społecznym, niż problematyka dotycząca np. oceny stopnia zanieczyszczenia takich elementów środowiska jak powietrze atmosferyczne, czy wody powierzchniowe.

Aby prawidłowo ocenić wpływ powietrza wewnętrznego na zdrowie i samopoczucie człowieka należy w pierwszej kolejności rozpoznać zagrożenia, jak również umiejętnie określić ich skalę. Do oceny stopnia narażenia organizmu człowieka na działanie substancji obecnych w powietrzu wewnętrznym niezbędne jest oszacowanie wielkości ekspozycji, a więc ilości substancji przenikającej do organizmu w trakcie przebywania w pomieszczeniach zamkniętych. Aby tego dokonać należy wykryć i oznaczyć stężenia substancji obecnych w powietrzu wewnętrznym i określić wpływ różnych parametrów na poziom zawartości w nim poszczególnych zanieczyszczeń. Z tego powodu dąży się do udoskonalenia już istniejących i opracowania oraz wprowadzania do praktyki analitycznej nowych narzędzi analitycznych, które umożliwią dokładne rozpoznanie i kompleksową ocenę jakości powietrza wewnętrznego, jak również, na

dalszych etapach zapewnią skuteczną ochronę i przeciwdziałanie negatywnym skutkom obecności w powietrzu niepożądanych czynników.

1. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1 Powietrze wewnętrzne

Powietrze wewnętrzne stanowi wielofazową mieszaninę składników (gazy i pary oraz materia zawieszona), która otacza człowieka w pomieszczeniach zamkniętych. Z jednej strony uważa się, że powietrze wewnętrzne stanowi pewnego rodzaju barierę chroniącą człowieka przed zmiennym, często negatywnym wpływem czynników atmosferycznych, z drugiej strony natomiast, poprzez dużą różnorodność obecnych w nim zanieczyszczeń może stanowić zagrożenie dla zdrowia i samopoczucia użytkowników pomieszczeń zamkniętych. Powietrze wewnętrzne to niezwykle dynamiczny system, którego skład charakteryzuje się dużą zmiennością w krótkim okresie czasu, zarówno pod względem rodzajów związków chemicznych, jak i poziomów ich stężeń [1,2].

Zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego można zaliczyć do trzech grup :

- zanieczyszczenia fizyczne (np. hałas, wilgotność, temperatura, promieniowanie jonizujące)
- zanieczyszczenia chemiczne (np. związki chemiczne organiczne i nieorganiczne),
- zanieczyszczenia biologiczne (np. alergen, mikroorganizmy, bakterii i wirusy).

Każda z wymienionych grup zanieczyszczeń w określonym stopniu kształtuje jakość powietrza wewnętrznego i może stanowić przyczynę dolegliwości zdrowotnych użytkowników pomieszczeń zamkniętych. Szczególnie liczną grupę zanieczyszczeń obecnych w powietrzu wewnętrznym stanowią zanieczyszczenia chemiczne [3,4]. Uważa się, że sposób w jaki powietrze wewnętrzne oddziałuje na człowieka zależy m.in. od ilości i poziomów zawartości związków chemicznych, które są w nim obecne. Wśród najważniejszych czynników, które mają wpływ na jakość powietrza wewnętrznego należy wymienić zanieczyszczenia obecne w

- fazie gazowej,
- fazie skondensowanej,

- kurzu domowym.

Lotne związki organiczne (LZO) ze względu na wysoką prężność par są obecne przede wszystkim w fazie gazowej [5], natomiast średnio- i trudnolotne związki organiczne występują głównie w fazie skondensowanej [6-7].

Kurz domowy także stanowi istotne źródło informacji analitycznej o związkach chemicznych obecnych w powietrzu wewnętrznym na różnych etapach użytkowania pomieszczenia [7-10]. Dzieje się tak dlatego, że związki chemiczne, zaadsorbowane na powierzchni cząstek materii zawieszonych ulegają wraz z nimi depozycji pod wpływem sił grawitacji, tworząc kurz domowy. Wśród czynników kształtujących jakość powietrza wewnętrznego należy także wymienić reakcje zachodzące pomiędzy związkami chemicznymi, które są w nich obecne. Reakcje te prowadzą do powstania nowych, często bardziej toksycznych związków [7,11]. Mając to na uwadze związki chemiczne obecne w powietrzu wewnętrznym można zaliczyć do dwóch grup:

- zanieczyszczeń pierwotnych, emitowanych bezpośrednio z określonych źródeł emisji,
- zanieczyszczeń wtórnych, będących produktami reakcji chemicznych, zachodzących w środowisku wewnętrznym [1-2].

Problematyka oceny jakości powietrza wewnętrznego oraz jego wpływu na zdrowie człowieka jest obecnie przedmiotem badań, prowadzonych przez specjalistów z różnych dziedzin nauki na całym świecie [5, 12-14]. Przyczyną niedawnego wzrostu zainteresowania problematyką jakości powietrza wewnętrznego upatruje się w rosnącej liczbie skarg użytkowników pomieszczeń, które dotyczą złego samopoczucia, objawiającego poprzez bóle głowy, permanentne uczucie zmęczenia i rozdrażnienia w trakcie przebywania w pomieszczeniach zamkniętych. Wiadomo także, że nadmierna wilgotność powietrza w pomieszczeniach zamkniętych prowadzi do rozwoju grzybów pleśniowych i roztoczy, których obecność może skutkować poważnymi schorzeniami układu oddechowego [15].

Wyniki badań opublikowane w najnowszym raporcie przygotowanym przez specjalistów z Europejskiej Federacji Chorych na Astmę i Choroby Alergiczne (EFA) potwierdzają niepokojące doniesienia, o tym, że ponad połowa obywateli Europy może do 2015 roku cierpieć na alergię, której przyczyny należy upatrywać w pogarszającej się systematycznie jakości powietrza wewnętrznego [16].

1.1.1 Lotne związki organiczne (LZO) - charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka

Zgodnie z definicją opracowaną przez specjalistów ze Światowej Organizacji Zdrowia, (WHO) do grupy lotnych związków organicznych (LZO) należą związki, których struktura zbudowana jest przede wszystkim z atomów węgla i tlenu oraz których temperatura wrzenia zawiera się w granicach 50-260 °C [17].

Lotne związki organiczne obecne w powietrzu wewnętrznym należą do różnych klas związków organicznych. Do najczęściej spotykanych zalicza się:

- alkany i cykloalkany,
- węglowodory aromatyczne (np. związki z grupy BTEX),
- alkohole i estry,
- aldehydy i ketony,
- terpeny,
- związki halogenopochodne [2].

O powszechności występowania związków z grupy LZO w powietrzu wewnętrznym może świadczyć fakt, iż spośród 800 związków chemicznych o różnych właściwościach fizykochemicznych, których obecność potwierdzono w powietrzu wewnętrznym, około 500 stanowiły związki z grupy LZO [2,18-19].

Stopień narażenia organizmu na związki z grupy LZO w znacznej mierze zależy od długości ekspozycji oraz poziomów zawartości analitów, które przenikają do organizmu człowieka. Nie bez znaczenia na wielkość narażenia pozostaje również wiek oraz indywidualna podatność organizmu (ogólny stan zdrowia) [20-21], jak również warunki mieszkaniowe, które są związane m.in. z poziomem rozwoju społeczno-gospodarczego kraju[13]. Krótkotrwała ekspozycja na związki z grupy LZO może powodować szereg uciążliwych dolegliwości, spośród których do najczęściej wymienianych należą bóle i zawroty głowy, senność, podrażnienie błon śluzowych oczu, gardła oraz dróg oddechowych [22]. Z tego powodu obecność związków z grupy LZO w powietrzu wewnętrznym pomieszczeń mieszkalnych uważa się za jeden z czynników odpowiedzialnych za powstawanie syndromu chorych budynków (SBS) [3, 23-25]. Długotrwała ekspozycja organizmu na związki z grupy LZO może prowadzić do trwałych uszkodzeń wątroby, nerek i układu nerwowego (benzen, toluen, styren, tetrachlorek węgla) [22]. Niektóre spośród lotnych związków organicznych mają udowodnione właściwości kancerogenne (benzen) [26],

teratogenne i genotoksyczne lub są podejrzewane o takie działanie na organizm człowieka w przypadku długotrwałej ekspozycji.

1.1.2 Źródła emisji zanieczyszczeń do powietrza wewnętrznego i ich charakterystyka; identyfikacja źródeł emisji

Związki organiczne, w tym także związki z grupy LZO należą do zanieczyszczeń najczęściej identyfikowanych w powietrzu wewnętrznym. Niektóre związki organiczne, których obecność potwierdzono w powietrzu wewnętrznym pochodzą wyłącznie ze źródeł antropogenicznych, umiejscowionych na zewnątrz pomieszczeń i przenikają do środowiska wewnętrznego na skutek wymiany mas powietrza w trakcie wentylacji pomieszczeń wewnętrznych (np. benzen, styren) [27-29]. Uważa się jednak, że ponad połowa spośród związków organicznych obecnych w powietrzu wewnętrznym jest emitowana przez materiały budowlane i wykończeniowe, takie jak farby i emalie, wykładziny, dywany, pokrycia ścian (tapety) oraz podłóg (lakiery) [29-31].

Emisja związków organicznych z materiałów budowlanych ma charakter długotrwały (wieloletni). Udowodniono, że zdolność materiału do emisji lotnych związków organicznych maleje wraz z wiekiem, co oznacza, że poziomy stężenie tych związków w nowo wybudowanych pomieszczeniach wewnętrznych, w pierwszych miesiącach eksploatacji są zazwyczaj wielokrotnie wyższe niż na późniejszych etapach użytkowania [32-33]. O tym, że obecność endogennych źródeł emisji ma istotny wpływ na fluktuacje poziomów zawartości związków organicznych w powietrzu wewnętrznym może również świadczyć fakt, że materiały budowlane stanowią doskonały 'pochłaniacz' związków organicznych, przyczyniając się tym samym do obniżenia poziomów ich zawartości w fazie gazowej [2,19].

Pierwsze przejawy zainteresowania problematyką obecności endogennych źródeł emisji związków z grupy LZO do powietrza wewnętrznego odnotowano w latach 70-tych ubiegłego stulecia. Wówczas to kryzys energetyczny doprowadził do powzięcia działań ukierunkowanych na zmniejszenie zużycia energii związanego m.in. z ogrzewaniem pomieszczeń mieszkalnych [29]. W rezultacie zaobserwowano większą dbałość o dobór odpowiednich materiałów stosowanych w budownictwie i do wyposażenia pomieszczeń mieszkalnych, a co z tym związane również o jakość powietrza wewnętrznego. Na podstawie wyników wieloletnich badań składu i

oceny jakości powietrza wewnętrznego w pomieszczeniach mieszkalnych na całym świecie można stwierdzić, że w ciągu minionych kilkudziesięciu lat rodzaj zanieczyszczeń emitowanych do powietrza wewnętrznego uległ zmianie. Potwierdzono m.in. obecność w nim nowych, dotąd nie identyfikowanych klas związków organicznych. Było to związane z wprowadzeniem w budownictwie szerokiej gamy nowych materiałów konstrukcyjnych o odmiennych właściwościach niż materiały tradycyjne [29].

Wśród nowych materiałów stosowanych do wyposażenia wnętrz warto wymienić substytuty litego drewna, a więc materiały kompozytowe (sklejka), płyty wiórowe, płyty pilśniowe oraz jedno- lub wielowarstwowe płyty OSB. Wraz z pojawieniem się wymienionych materiałów konstrukcyjnych odnotowano istotny wzrost stężenia formaldehydu w powietrzu wewnętrznym, co sprawiło, że z czasem żywice mocznikowo-formaldehydowe stosowane na etapie wytwarzania tych materiałów zostały zastąpione przez żywice fenolowo-formaldehydowe, z których emisja formaldehydu jest znacznie mniejsza [29,34-35]. Wprowadzenie do produkcji materiałów wyposażenia wnętrz tworzyw sztucznych na bazie polichloru winylu, jak również włókien syntetycznych spowodowało wzrost zapotrzebowania na związki z grupy stabilizatorów, plastyfikatorów i środków opóźniających proces palenia, wykorzystywanych jako dodatki na etapie produkcji. Wśród związków z grupy stabilizatorów, plastyfikatorów i środków opóźniających proces palenia, których obecność potwierdzono w środowisku wewnętrznym są m.in. związki cyjanoorganiczne, ftalan di- (2-etyloheksyloxy) (DEHP), polichlorowane bifenylole (PCB) oraz polibromowane etery difenylole (PBDE) [29, 36-37].

Wprowadzenie w latach 50-tych ubiegłego stulecia farb emulsyjnych, które zastąpiły dotychczas stosowane i wytwarzane na bazie rozpuszczalników organicznych, farby olejne, z jednej strony ograniczyło emisję wybranych grup związków organicznych (np. węglowodorów alifatycznych i aromatycznych) do powietrza wewnętrznego, z drugiej strony natomiast wprowadziło do niego nowe grupy zanieczyszczeń. Aktualnie farby produkowane na bazie surowców naturalnych, takich jak żywice i olej lniany są źródłem emisji do powietrza wewnętrznego przede wszystkim związków z grupy terpenów (d-limonen) i terpenoidów [29]. Ekspozycja organizmu na małe stężenia związków z grupy terpenów, ze względu na ich naturalne pochodzenie, nie powoduje negatywnych efektów zdrowotnych, natomiast związki z grupy terpenów są prekursorami wtórnych zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego, które często są bardziej toksyczne niż związki z których powstały.

Oprócz zanieczyszczeń emitowanych do powietrza wewnętrznego na skutek emisji długoterminowej z materiałów budowlanych i wyposażeniowych, jakość powietrza wewnętrznego kształtują także zanieczyszczenia emitowane do powietrza wewnętrznego w trakcie emisji krótkoterminowej, która jest związana z codzienną aktywnością domowników. Wyniki badań oceny jakości powietrza wewnętrznego, które przeprowadzono w różnego typu pomieszczeniach wewnętrznych, w tym również na terenie Trójmiasta, potwierdziły, że czynności takie jak gotowanie, sprzątanie, częstotliwość wentylacji pomieszczeń i stosowania odświeżaczy powietrza oraz nawyki, takie jak palenie papierosów czy posiadanie zwierząt domowych mogą w istotny sposób podnieść poziom zawartości wybranych grup związków organicznych (m.in. związków z grupy terpenów, WWA i alergenów) w powietrzu wewnętrznym [29,33]. Ponadto uważa się, że udział czynności związanych z aktywnością człowieka w stosunku do udziału materiałów budowlanych i wyposażeniowych w wielkości emisji związków organicznych do powietrza wewnętrznego wynosi 1:1 w przypadku tzw. 'budynków ustabilizowanych', co sugeruje, że aktywność człowieka powinna być uwzględniana w ocenie jakości powietrza wewnętrznego [2,38].

W celu identyfikacji źródeł emisji związków organicznych wyznacza się stosunek ich stężenia w powietrzu wewnętrznym (I) do stężenia w powietrzu atmosferycznym (O). W ten sposób, na podstawie wartości liczbowej parametru (I/O) można oszacować udział wewnętrznych i zewnętrznych źródeł emisji w całkowitej emisji związków do powietrza wewnętrznego. Przyjmuje się, że związki dla których wartość liczbową parametru I/O jest zbliżona do jedności są emitowane wyłącznie ze źródeł antropogenicznych i przenikają do środowiska wewnętrznego wskutek wymiany mas powietrza, w trakcie wentylacji pomieszczeń wewnętrznych. Natomiast związki, dla których wartość liczbową parametru $I/O > 2$ pochodzą przede wszystkim z endogennych źródeł emisji. Jeżeli wartość liczbową parametru $I/O \gg 2$ wówczas uważa się, że jakość powietrza wewnętrznego kształtowana jest przede wszystkim przez obecne w nim związki pochodzące z endogennych źródeł emisji. Ponadto w przypadku, gdy wartość liczbową parametru $I/O > 6$ można założyć, że stężenie związku w powietrzu atmosferycznym jest bliskie zeru [2,27-29,39]. Przyjmując wartość liczbową parametru I/O jako kryterium klasyfikacyjne, spośród związków emitowanych do powietrza wewnętrznego z antropogenicznych źródeł emisji należy wymienić: benzen, styren oraz wybrane węglowodory alifatyczne (np. n-heksan). Z kolei do grupy związków, których obecność w powietrzu wewnętrznym jest przede wszystkim wynikiem

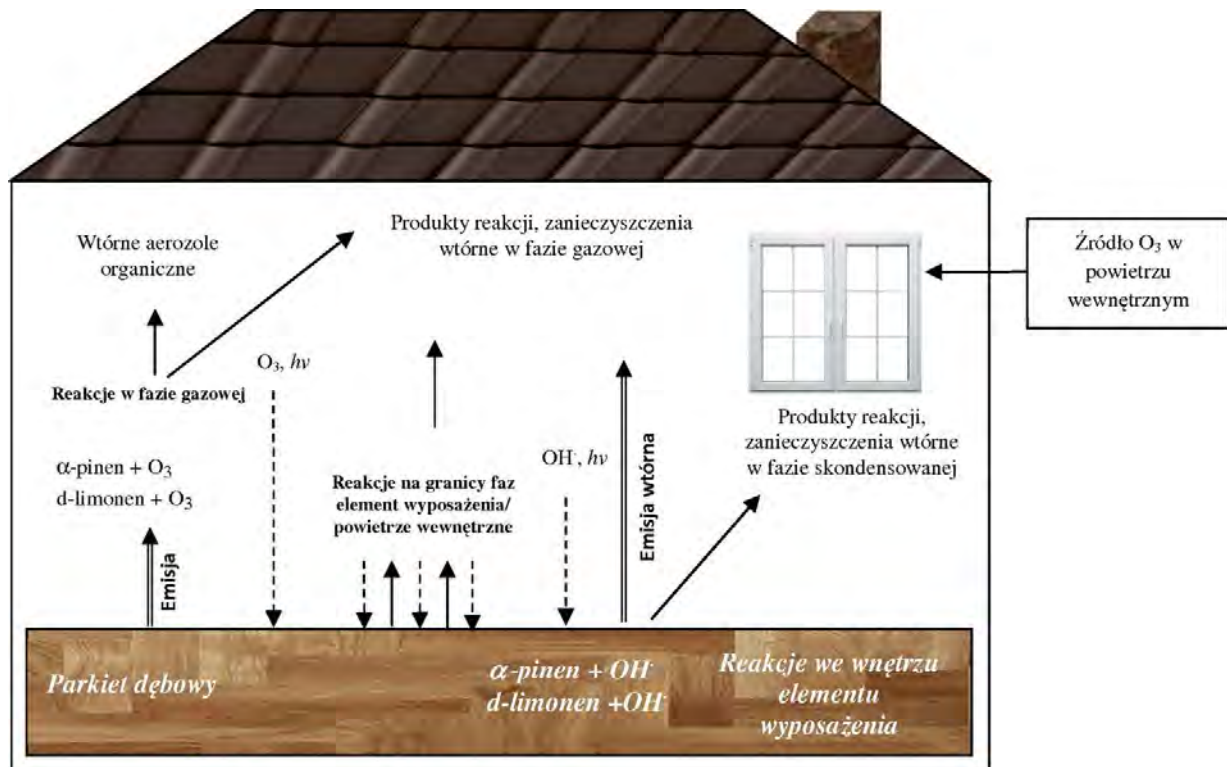
długoterminowej emisji z materiałów budowlanych i wykończeniowych zalicza się: związki z grupy aldehydów (formaldehyd, aldehyd octowy, propanal, n-heksanal), terpenów (d-limonen, α -pinen), alkoholi (1-butanol, 2-butoksyetanol, 1-butoksy-2-propanol), a także niektóre węglowodory alifatyczne (undekan, dodekan) i aromatyczne (toluen) [27-29, 39-40].

1.1.3 Chemizm powietrza wewnętrznego - związki z grupy monoterenów jako prekursorzy wtórnych zanieczyszczeń organicznych

Duża różnorodność związków organicznych, których obecność potwierdzono w powietrzu wewnętrznym sprawia, że zarówno w fazie gazowej, jak i na granicy faz materiał/powietrze wewnętrzne oraz wewnątrz materiałów budowlanych i elementów wyposażenia wewnątrz mogą zachodzić reakcje chemiczne prowadzące do powstania wtórnych zanieczyszczeń organicznych [41-43]. Wśród reakcji chemicznych obecnych w środowisku wewnętrznym, które prowadzą do powstania wtórnych zanieczyszczeń organicznych należy wymienić reakcje nienasyconych związków organicznych (np. alkeny, terpeny) z reaktywnymi gazami, takimi jak ozon (O_3), rodnik hydroksylowe, tlenki azotu (NO_x), tlenki siarki (SO_x) [44 - 45]. W sposób obrazowy pomieszczenie wraz z powietrzem wewnętrznym można określić mianem 'reaktora', we wnętrzu którego pomiędzy substratami (zanieczyszczenia pierwotne) zachodzą reakcje, prowadzące do powstania półproduktów i produktów końcowych (zanieczyszczenia wtórne). Procesy i reakcje chemiczne zachodzące w powietrzu wewnętrznym, które są odpowiedzialne za powstawanie wtórnych aerozoli organicznych przedstawiono schematycznie na Rysunku 1.

Wiadomym jest, że bardzo często nowopowstałe półprodukty i produkty końcowe reakcji chemicznych są bardziej toksyczne niż zanieczyszczenia pierwotne, z których powstały i tym samym mogą w istotny sposób wpływać na jakość powietrza wewnętrznego i stanowić zagrożenie dla zdrowia użytkowników pomieszczeń. Przykładem związków organicznych, które są powszechne w powietrzu wewnętrznym i które uczestniczą w reakcjach zachodzących w 'reaktorze' są związki z grupy monoterenów (np. α - i beta-pinen, 3-careen, kamfen, d-limonen, alfa-terpinen). Monoterpeny są związkami pochodzenia naturalnego. Są one obecne między innymi w drewnie drzew iglastych, w owocach cytrusowych, goździkach, fiołkach, trawie

cytrynowej, kminku, tymianku, lawendzie i drzewach balsamicznych, wpływają na specyficzne właściwości tych roślin, zwłaszcza na ich wyjątkowy zapach [46].



Rys.1. Procesy i reakcje chemiczne zachodzące w środowisku wewnętrznym, które są odpowiedzialne za powstawanie wtórnych aerozoli organicznych [2]

Źródłem tych nienasyconych (zawierają w swojej strukturze podwójne wiązanie chemiczne) i reaktywnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym są przede wszystkim endogenne źródła emisji, m.in elementy wyposażenia wnętrz wykonane z drewna i materiałów drewnopodobnych, odświeżacze do powietrza, środki czystości, środki do ochrony i nabłyszczania podłóg [47-49]. Wyniki badań oceny jakości powietrza wewnętrznego, przeprowadzonych w pomieszczeniach mieszkalnych, w tym również na terenie Trójmiasta mogą być podstawą do stwierdzenia, że w przypadku monoterpenu istotny wpływ na fluktuacje i wzrost poziomów stężeń tych związków w powietrzu wewnętrznym mają codzienne, rutynowe czynności wykonywane przez użytkowników pomieszczeń wewnętrznych (np. pranie, konsumpcja owoców cytrusowych).

Związki z grupy monoterpenu, podobnie jak nienasycone węglowodory z grupy alkenów, należą do najbardziej reaktywnych zanieczyszczeń chemicznych spośród związków obecnych w

powietrzu wewnętrznym. Reakcje związków z grupy monoterpenu z ozonem (O_3), rodnikami hydroksylowymi i tlenkami azotu (NO_3) prowadzą do powstawania wtórnych zanieczyszczeń organicznych. W przypadku związków z grupy monoterpenu, istotną rolę w powstawaniu wtórnych zanieczyszczeń organicznych odgrywają zarówno reakcje zachodzące w fazie gazowej (homogeniczne), jak również procesy zachodzące na powierzchni materiałów budowlanych i elementów wyposażenia wnętrz, np. na skutek depozycji cząsteczek ozonu (heterogeniczne). Produktami reakcji związków z grupy monoterpenu z ozonem (O_3) w środowisku wewnętrznym są przede wszystkim wolne rodniki OH, OH_2 , RO_2 , jak również niektóre związki z grupy kwasów (np. kwas cis-pinonowy, kwas cis-piniowy) aldehydów (np. aldehyd pinonowy), tlenków i nadtlenków organicznych oraz wtórne aerozole organiczne (SOA) [41-45]. Wydajność reakcji powstawania wtórnych aerozoli organicznych oraz średnica ich cząstek zależą przede wszystkim od rodzaju oraz stężenia początkowego substratów reakcji, jak również warunków środowiska, w którym przebiega reakcja (np. dostęp światła, obecność związków przeszkadzających, efektywność wymiany mas powietrza) [50]. W przypadku reakcji ozonu (O_3) z wybranymi związkami z grupy monoterpenu, wydajność reakcji powstawania wtórnych aerozoli organicznych, w określonych warunkach może osiągać wartość nawet 41% (α -pinen) [44]. Wiadomym jest również, iż obecność substancji przeszkadzających np. tlenków azotu NO_x ma bezpośredni wpływ na zmniejszenie wydajności reakcji powstawania wtórnych aerozoli organicznych m. in. w reakcji d-limonenu z ozonem (O_3). Zaobserwowano również, że wydajność reakcji ozonolizy monoterpenu wzrasta w warunkach braku dostępu światła, a więc warunkach, które nie sprzyjają powstawaniu tlenków azotu (NO_3) [50].

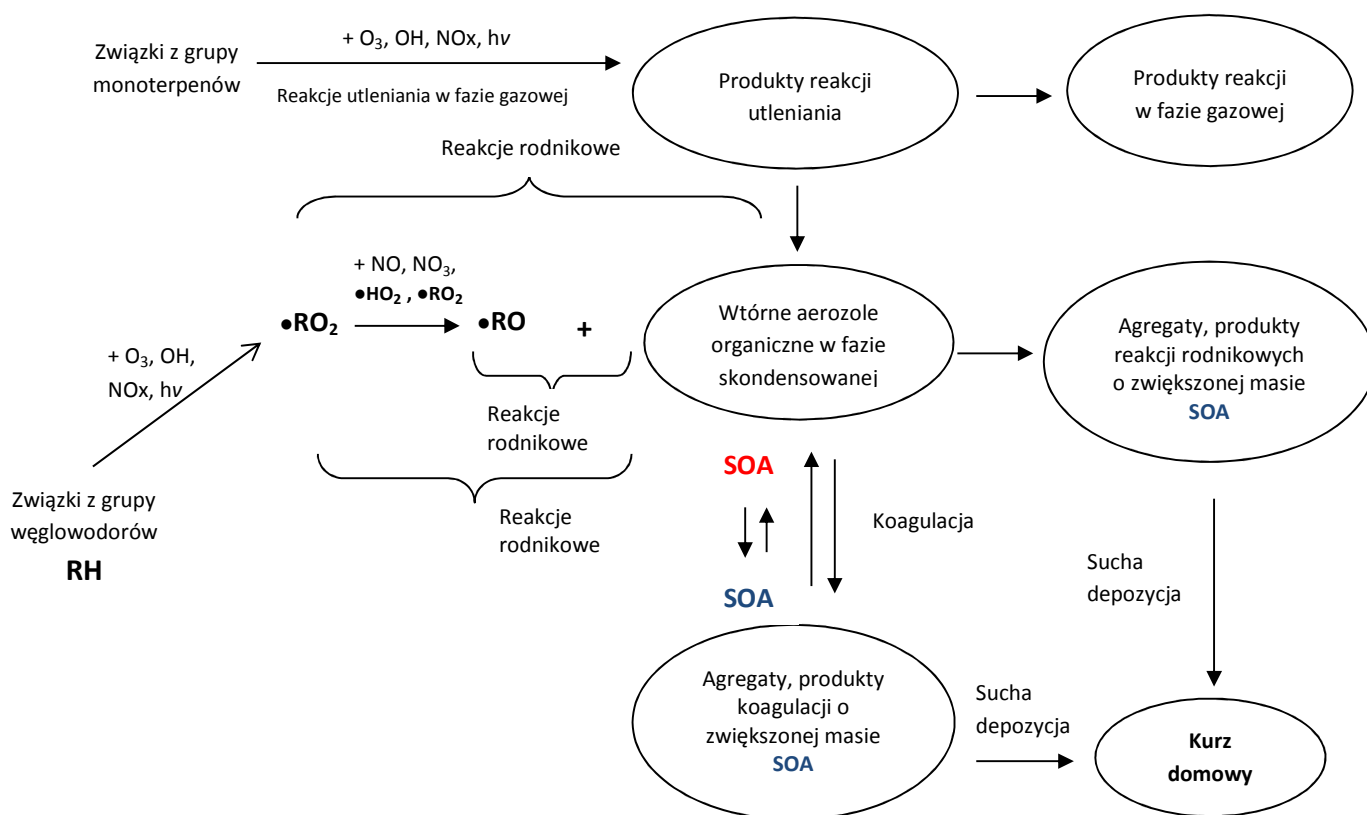
Wtórne aerozole organiczne, będące produktami reakcji utleniania związków organicznych w powietrzu wewnętrznym mogą ulegać dalszym procesom i przemianom fizycznym i chemicznym (np. koagulacja, reakcje rodnikowe). Na skutek tych przemian następuje wzrost masy wtórnych aerozoli organicznych i tworzą się agregaty o zróżnicowanym i często trudnym do zidentyfikowania składzie. Po pewnym czasie powstałe produkty ulegają depozycji pod wpływem sił grawitacji, tworząc kurz [52]. Procesy prowadzące do powstawania wtórnych aerozoli organicznych (SOA) w powietrzu wewnętrznym w sposób uproszczony przedstawiono na Rysunku 2.

1.2 Kurz domowy - skład, charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka

Wzrost zainteresowania zagadnieniami obecności kurzu w otoczeniu człowieka wyraża się między innymi poprzez liczbę definicji, które zostały zaproponowane przez specjalistów z niezależnych organizacji, między innymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej IUPAC) oraz Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej (ISO), a które opisują kurz jako element środowiska wewnętrznego. Zgodnie z definicją zaproponowaną przez specjalistów ze Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), kurz domowy to złożona mieszanina cząstek stałych o średnicy poniżej 100 μm [53].

Wyniki analizy mikroskopowej próbek kurzu zebranego w różnego typu pomieszczeniach wewnętrznych potwierdzają, że skład kurzu jest zróżnicowany, zarówno pod względem typu jak i rozmiaru cząstek, a ponadto jego skład w dużej mierze zależy od charakteru i przeznaczenia pomieszczeń, w których kurz został zebrany. Uważa się, iż w skład kurzu domowego może wchodzić wszystko to, co przenika do pomieszczeń poprzez szczeliny w oknach i drzwiach, a więc piasek, sadza, pyłki, fragmenty wysuszonego materiału biologicznego (tkanki zwierzęce, zarodniki grzybów), jak również ślady pozostawione przez użytkowników pomieszczeń, takie jak włosy, fragmenty naskórka, włókna tekstylne, okruszki chleba oraz pleśń i roztocza [10,53]. Powszechnym wydaje się być stwierdzenie, że kurz stanowi pewnego rodzaju zapis historii danego pomieszczenia [54].

Cząstki kurzu ulegają depozycji na powierzchniach poziomych, takich jak podłogi, powierzchnie mebli, półki lub regały, jak również na powierzchniach urządzeń elektrycznych, takich jak grzejniki, lampy i płytki wentylatora oraz na powierzchniach obudowy i we wnętrzu urządzeń elektronicznych, takich jak komputery. Wyniki badań próbek kurzu zebranego w pomieszczeniach wewnętrznych potwierdzają, że skład i morfologia kurzu mogą być zróżnicowane także w obrębie danego pomieszczenia, np. biorąc pod uwagę miejsce depozycji. Przykładowo kurz ulegający depozycji na powierzchni półek i regałów, który wcześniej unosił się w powietrzu w postaci materii rozproszonej, jest znacznie lżejszy i bardziej jednorodny pod względem składu i rozmiaru cząstek w porównaniu do kurzu zebranego z podłogi [55-56].



Rys. 2. Procesy prowadzące do powstawania wtórnych aerozoli organicznych (SOA) w powietrzu wewnętrznym [52]

Kurz domowy charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią i tym samym ma zdolność do pochłaniania związków organicznych, które są w nim deponowane. Wyniki analizy składu próbek kurzu domowego zebranego w pomieszczeniach mieszkalnych, biurach i innych budynkach użyteczności publicznej ujawniły obecność w nim ponad 80 związków organicznych takich jak :

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [9],
- polichlorowane bifenyle (PCB) [57]
- polichlorowane dibenzodioskyny i dibenzofurany [58]
- polibromowane bifenyle (PBB), polibromowane etery difenylowe (PBDE) [59],
- związki fosforoorganiczne [60].

Rodzaj informacji analitycznej, uzyskanej w trakcie analizy próbek kurzu domowego jest w znacznej mierze uzależniony od wieku badanego kurzu. W praktyce wyróżnia się dwa rodzaje kurzu:

- kurz zdeponowany o znaczeniu historycznym, który przez okres kilku miesięcy, a nawet lat pozostawał w stanie nienaruszonym, zwykle w trudnodostępnych miejscach, takich jak piwnice i poddasza, na powierzchniach nie użytkowanych mebli i książek. Wyniki analizy próbek „starego kurzu” dostarczają informacji na temat rodzaju związków, które były obecne w pomieszczeniach kilka miesięcy lub lat wcześniej. Jest to możliwe przede wszystkim z uwagi na ograniczony dostęp światła, który spowalniał procesy degradacji obecnych w nim związków organicznych. Otrzymana informacja analityczna ma w tym przypadku charakter historyczny [10,54],
- kurz zdeponowany o określonym wieku, nie przekraczającym kilku tygodni, zbierany zwykle z powierzchni parapetów, półek lub podłóg poprzez wycieranie, zamiatanie lub odkurzanie w trakcie normalnego użytkowania pomieszczeń mieszkalnych.

Zdolność kurzu do pochłaniania związków organicznych sprawia, że kurz domowy może stanowić istotne źródło informacji na temat narażenia człowieka na związki organiczne w środowisku wewnętrznym.

Problematyka obecności kurzu w bezpośrednim otoczeniu człowieka jest zagadnieniem niezwykle szeroko komentowanym w literaturze, również ze względu na zagrożenia dla zdrowia, jakie może powodować długotrwała ekspozycji organizmu na kurz. Cząstki kurzu zawierają składniki czynne biologicznie i chemicznie, które w trakcie ekspozycji organizmu mogą przenikać do jego wnętrza poprzez błony śluzowe oczu i dróg oddechowych. Zagrożenie dla zdrowia spowodowane ekspozycją organizmu na kurz jest przede wszystkim uzależnione od składu chemicznego, stężenia oraz średnicy ziaren cząstek kurzu. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że im średnica ziaren wdychanych cząstek kurzu jest mniejsza, tym poważniejsze schorzenia może powodować narażenie organizmu. Cząstki kurzu o średnicy ziaren poniżej 10 μm przenikają wraz z wdychanym powietrzem do dróg oddechowych, powodując reakcje zapalne i alergiczne. Znacznie poważniejsze konsekwencje dla zdrowia powoduje natomiast inhalacja cząstek kurzu o średnicy ziaren poniżej 2,5 μm , które mogą przenikać bezpośrednio do pęcherzyków płucnych, powodując uszkodzenia mechaniczne i utrudniając w ten sposób wymianę gazową. Jednak największe zagrożenie dla organizmu powstaje za sprawą

inhalacji cząstek o średnicy ziaren 0,1 μm , które przenikają z pęcherzyków płucnych do naczyń krwionośnych i wraz z krwią przedostają się do narządów i tkanek organizmu. Cząstki kurzu o średnicy ziaren 0,1 μm mogą ponadto przenikać poprzez barierę łożyskowo-naczyniową, powodując zagrożenie dla płodu w okresie ciąży. Ze względu na rozwiniętą powierzchnię i zdolność do adsorpcji związków chemicznych, przenikając do organizmu cząstki kurzu stają się niejako nośnikami zanieczyszczeń [10, 53-56].

1.2.1. Charakterystyka związków z grupy środków opóźniających proces palenia

Ogień to niewątpliwie jedno z fundamentalnych odkryć w dziejach cywilizacji, jednak niekontrolowany może stanowić poważne zagrożenie. Potwierdzają to statystyki opracowane w 2011 roku przez specjalistów ze Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), zgodnie z którymi w ciągu roku ponad 300 tysięcy osób poniosło śmierć w wyniku pożaru lub na skutek obrażeń bezpośrednio z nim związanych. Aż 94% odnotowanych przypadków pożaru miało miejsce w pomieszczeniach wewnętrznych [61].

Wprowadzenie w latach 70-tych ubiegłego stulecia w budownictwie oraz do produkcji elementów wyposażenia wnętrza materiałów łatwopalnych, takich jak tworzywa sztuczne i włókna syntetyczne spowodowało wzrost ryzyka związanego z powstawaniem i rozprzestrzenianiem się pożaru. Dążność do spełnienia wymogów prawnych z zakresu bezpieczeństwa w budynkach mieszkalnych i użyteczności publicznej doprowadziło do upowszechnienia wykorzystania środków opóźniających proces palenia jako dodatków do materiałów wewnętrznych. Zadaniem środków opóźniających proces palenia jest zmniejszenie ryzyka zapoczątkowania procesu palenia poprzez podniesienie temperatury zapłonu materiałów wewnętrznych, a także, w przypadku wybuchu pożaru spowolnienie rozprzestrzeniania się ognia [62]. Wyniki testów palności, zalecane przez specjalistów z Europejskiego Stowarzyszenia Substancji Opóźniających Proces Palenia (EFRA) potwierdzają, że dodatek środków opóźniających proces palenia znacznie zwiększa ognioodporność materiałów budowlanych,

Idea wykorzystania właściwości, jakie oferują środki opóźniające proces palenia ma długą historię. Pierwsze przypadki zastosowania środków opóźniających proces palenia jako dodatków do wyrobów z drewna odnotowano już w czasach starożytnego Rzymu. Opatentowana w 1735 roku mieszanina alunu potasowego, siarczanu żelaza oraz boraksu była natomiast pierwszym

środkiem opóźniającym proces palenia, który znalazł zastosowanie jako dodatek do wyrobów włókienniczych, stosowanych w budynkach użyteczności publicznej. Prawie 100 lat później mieszanina ta została zastąpiona przez mieszaninę siarczanu (VI) amon, chlorku (I) amonu i tetraboranu sodu (boraks), która ze względu na wysoką efektywność pozostaje w użyciu do dnia dzisiejszego [63]. Obecnie grupa środków opóźniających proces palenia stanowi niezwykle liczną grupę związków, które, ze względu na budowę, właściwości fizyko-chemiczne oraz mechanizm działania można zaliczyć do następujących klas:

- bromowane środki opóźniające proces palenia (tetrabromobisfenol-A, polibromowane etery difenyłowe, heksabromocyklododekan),
- fosforoorganiczne środki opóźniające proces palenia (fosforany, fosfoniany, czerwony fosfor, polifosforan amonowy),
- azotowe środki opóźniające proces palenia (melamina oraz pochodne melaminy, m.in. sole kwasów borowego, cyjanurowego, fosforowego),
- nieorganiczne środki opóźniające proces palenia (tlenki i wodorotlenki metali, przede wszystkim wodorotlenek glinu i magnezu, tlenek antymonu, sole, przede wszystkim boran cynku, nieorganiczne związki fosforu oraz grafit) [62,64]

1.2.1.1 Bromowane środki opóźniające proces palenia- typowe związki obecne w kurzu domowym

Jak dotąd w literaturze zidentyfikowano i scharakteryzowano 75 różnych substancji należących do grupy bromowanych środków opóźniających proces palenia. Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne; temperaturę wrzenia w zakresie 250 °C -350 °C oraz prężność par w granicach 10^{-9} - 10^1 Pa, związki z grupy bromowanych środków opóźniających proces palenia zalicza się do średniolotnych związków organicznych (SVOC) [65-66]. Mechanizm działania bromowanych środków opóźniających proces palenia polega na wychwytywaniu wolnych rodników odpowiedzialnych za rozprzestrzenianie się ognia. W warunkach wysokiej temperatury związki bromoorganiczne uwalniają bromowodór (HBr), który przyczynia się do zmniejszenia stężenia aktywnych rodników powstających w czasie procesu palenia, powodując przerwanie mechanizmu reakcji odpowiedzialnej za rozprzestrzenianie się ognia [64].

Biorąc pod uwagę sposób związania z powierzchnią polimeru, bromowane środki opóźniające proces palenia można zaliczyć do dwóch grup:

- reaktywne środki opóźniające proces palenia, które są dodawane do polimeru przed procesem polimeryzacji i związane z jego matrycą wiązaniem kowalencyjnym np. tetrabromobisfenol-A (TBBF-A),
- addytywne środki opóźniające proces palenia, które nie są związane z powierzchnią polimeru wiązaniem chemicznym, a jedynie poprzez oddziaływania fizyczne, np.: polibromowane etery difenylowe (PBDEs), heksabromocyklododekan (HBBD), polibromowane bifenyle (PBB) oraz tetrabromobisfenol-A (TBBF-A).

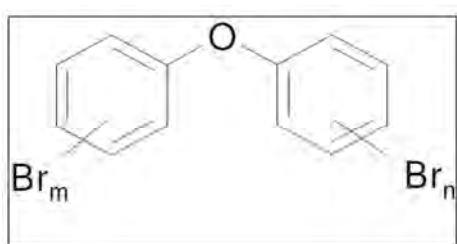
Warto podkreślić, że tetrabromobisfenol-A jest jedynym związkiem z grupy bromowanych środków opóźniających proces palenia, którego sposób związania z powierzchnią polimeru może mieć charakter zarówno chemiczny, jak i fizyczny w zależności od rodzaju materiału, do którego związek jest dodawany w procesie polimeryzacji [64-66].

Proces uwalniania bromoorganicznych związków z grupy środków opóźniających proces palenia z materiałów wewnętrznych do środowiska rozpoczyna się już na etapie procesu produkcji i przebiega również na pozostałych etapach cyklu życia, a więc w trakcie oraz po zakończeniu użytkowania materiałów. Ze względu na charakter związania z powierzchnią polimeru uważa się, że związki z grupy addytywnych środków opóźniających proces palenia wykazują większą tendencję do migracji z materiałów wewnętrznych do środowiska, w porównaniu do ich reaktywnych odpowiedników.

Los środowiskowy związków z grupy bromowanych środków opóźniających proces palenia, podobnie jak innych związków zaliczanych do grupy SVOC jest uwarunkowany przez ich właściwości fizyko-chemiczne. Z uwagi na fakt, że emisja związków z grupy SVOC z materiałów wewnętrznych ma charakter długoterminowy (wieloletni) oraz z powodu tendencji tych związków do adsorpcji na powierzchni cząstkach materii rozproszonej, które następnie ulegają depozycji na powierzchni materiałów wewnętrznych, związki z grupy BFR pozostają w środowisku wewnętrznym przez długi okres czasu. Wyniki analizy próbek kurzu zebranego w różnego rodzaju pomieszczeniach wewnętrznych potwierdzają, że związki z grupy bromowanych środków opóźniających proces palenia należą do typowych związków obecnych w kurzu domowym. Uważa się, że właśnie w ten sposób, w trakcie rutynowego sprzątania pomieszczeń, związki te są usuwane ze środowiska wewnętrznego [67-69].

1.2.1.2 Polibromowane etery difenyłowe (PBDE) - charakterystyka i wpływ na zdrowie człowieka

Polibromowane etery difenyłowe (PBDE) są grupą związków zaliczanych do bromowanych środków opóźniających proces palenia. W skład tej grupy wchodzi 209 indywidualnych chemicznych, które różnią się między sobą liczbą oraz sposobem podstawienia atomów bromu w cząsteczce. Budowę strukturalną związków z grupy PBDE przedstawiono schematycznie na Rysunku 3.



Rys. 3. Budowa strukturalna związków z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE)

Większość spośród 209 związków z grupy PBDE to związki sztucznie wytwarzane przez człowieka w procesie bromowania eterów difenyłowych, jednak niektóre z nich mogą także występować naturalnie w środowisku [70-71]. Wśród związków z grupy PBDE, które są naturalnie produkowane przez organizmy morskie, takie jak krasnorosty i cyjanobakterie wymienić należy wybrane metabolity z grupy PBDE (OH-PBDE i MeO-PBDE). Jak dotąd ich obecność potwierdzono m.in. w wodach Morza Bałtyckiego [72-73]. Informacje literaturowe na temat losu środowiskowego polibromowanych eterów difenyłowych, w szczególności związków zawierających powyżej 6 atomów bromu w cząsteczce są niepełne i wymagają uzupełnienia, aczkolwiek jak dotąd wyniki dobrze udokumentowanych badań potwierdziły obecność związków z grupy PBDE m.in. w próbkach gleby i osadów dennych [70, 74-75]

Związki z grupy PBDE produkowano w postaci trzech komercyjnie dostępnych mieszanin handlowych: pentaBDE, oktaBDE i dekaBDE, których nazwy odzwierciedlały proporcje oraz rodzaj związków z grupy PBDE wchodzącej w skład każdej z mieszanin. Przykładowo, mieszanina pentaBDE miała w swoim składzie przede wszystkim związki zawierające od czterech do pięciu atomów bromu w cząsteczce, natomiast głównym składnikiem mieszaniny dekaBDE (97%) był BDE-209, a więc związek zawierający 10 atomów bromu w

cząsteczce [66,70-71]. Związki z grupy PBDE stosowano jako dodatki w ilości od 5 do 30% (m/m) do materiałów budowlanych i elementów wyposażenia. Mieszanina pentaBDE stanowiła dodatek m.in. do pianek poliuretanowych, wykorzystywanych w przemyśle meblarskim, w produkcji materiałów izolacyjnych oraz do tekstyliów stosowanych m.in. do wyrobu dywanów, wykładzin podłogowych. Mieszaniny oktaBDE i dekaBDE stosowano głównie jako dodatki do żywic epoksydowych, włókien poliamidowych, polietylenu i polistyrenu, stosowanych do produkcji elementów obudowy urządzeń elektrycznych i elektronicznych m.in. czujników dymu, komputerów jak również karoserii w przemyśle samochodowym. Odzwierciedleniem komercyjnego i powszechnego wykorzystania związków z grupy PBDEs na przestrzeni ostatnich lat może być fakt, iż w ciągu jednego dnia człowiek ma styczność nawet z około 100 artykułami, które mają w swoim składzie związki z tej grupy [64].

Lipofilowy charakter związków z grupy PBDE sprawia, że wykazują one tendencję do bioakumulacji w tkankach organizmów żywych. Wiedza na temat mechanizmów działania związków z grupy PBDEs w organizmie człowieka w dalszym ciągu pozostaje niepełna i wymaga uzupełnienia, jednak wyniki badań, które można znaleźć w literaturze naukowej sugerują że ekspozycja organizmu na związki z grupy PBDE może wpływać na poziom hormonów tarczycy, tyroksyny (T4) i trijodotyroniny (T3) w organizmie i prowadzić do zaburzenia równowagi hormonalnej organizmu [76-77]. Ponadto ekspozycja na związki z grupy PBDE w okresie płodowym może skutkować zaburzeniami wagi u noworodków, a także prowadzić do zakłóceń na dalszych etapach rozwoju dziecka, powodować kłopoty z pamięcią, koncentracją, jak również uszkodzenia centralnego układu nerwowego.

Rosnąca świadomość społeczna dotycząca zagrożeń, jakie może powodować ekspozycja organizmu na związki z grupy PBDE oraz wzrost poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach mleka ludzkiego, o czym świadczą wyniki badań przeprowadzonych w latach 1980-2000 w Szwecji [78-79] były przyczyną dla której mieszaniny handlowe związków z grupy PBDE zostały ostatecznie wycofane z procesu produkcji w Europie (penta-i oktaBDE w 2004 roku i dekaBDE w 2009 roku) [80-81].

1.2.2 Kurz domowy jako źródło informacji analitycznej o poziomach stężeń związków z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym

Ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, m.in. niską prężność par, związki z grupy PBDE, podobnie jak pozostałe związki zaliczane do grupy SVOC w powietrzu wewnętrznym ulegają adsorpcji na powierzchni cząstek materii zawieszonych. Następnie, wskutek sił grawitacji, ulegają wraz z nimi depozycji na powierzchni materiałów wewnętrznych współtworząc kurz. Z tego powodu analiza próbek kurzu domowego może dostarczyć informacji o poziomach zawartości związków z grupy PBDE w środowisku wewnętrznym, a także o stopniu ekspozycji organizmu na te związki poprzez kontakt z kurzem domowym. Wyniki badań próbek kurzu mogą być podstawą do stwierdzenia, że stężenia związków z grupy PBDE w środowisku wewnętrznym zależą od charakteru i przeznaczenia pomieszczeń wewnętrznych. Dotyczy to zarówno sumarycznej zawartości związków z grupy PBDE, jak i poszczególnych analitów. Przykładowo BDE-209 był i nadal jest obecny przede wszystkim w próbkach kurzu zebranego w pomieszczeniach biurowych, podczas gdy związki BDE-47, BDE-99 są obecne w próbkach kurzu zebranego w typowych pomieszczeniach mieszkalnych. Wyniki analizy próbek kurzu zebranych w pomieszczeniach zamkniętych, które były prowadzone w wielu europejskich ośrodkach naukowych świadczą o spadkowej tendencji jeśli chodzi o poziomy zawartości związków z grupy PBDE w porównaniu do wcześniejszych lat, co jest najprawdopodobniej wynikiem wcześniejszego wycofania związków z grupy PBDE z użytku.

1.3 Monitoring i ocena jakości powietrza wewnętrznego

W oparciu o dobrze udokumentowane wyniki badań w ciągu jednego dnia dorosły człowiek spędza w pomieszczeniach zamkniętych ponad 90% swojego czasu. Na wartość tę składa się około 69% czasu spędzonego w pomieszczeniach mieszkalnych, około 22 % w pracy i 4% w środkach transportu. Tylko pozostałe 5% czasu w ciągu dnia przypada na czas spędzony na zewnątrz pomieszczeń. Wtedy człowiek ma kontakt z powietrzem atmosferycznym zwanym również powietrzem zewnętrznym. W przypadku niemowląt i dzieci w wieku do 3-lat oraz osób starszych czas spędzony w pomieszczeniach mieszkalnych jeszcze bardziej wydłuża się i może

stanowić aż 80% całego dnia [82]. Obecnie dbałość o jakość powietrza wewnętrznego staje coraz bardziej powszechna i w praktyce stanowi nieodłączny element życia codziennego. Przyczyn tego zjawiska można upatrywać zarówno w rosnącej świadomości społeczeństwa o zagrożeniach płynących z ekspozycji organizmu na różnorodne związki organiczne obecne w środowisku wewnętrznym, jak również w coraz większej dbałości producentów materiałów budowlanych i wyposażeniowych o jakość tych produktów. Dbałość ta przejawia się przede wszystkim we wprowadzaniu do użytku nowych materiałów i elementów wyposażenia, które zostały wytworzone z wykorzystaniem nowoczesnych technologii (np. farby wyprodukowane na bazie składników naturalnych), które pozwalają na ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych na etapie produkcji, co w konsekwencji prowadzi do ograniczenia ilości związków organicznych emitowanych do powietrza wewnętrznego [29]. Całkowite wyeliminowanie zanieczyszczeń z powietrza wewnętrznego nie jest możliwe, m.in. z uwagi na ciągłą obecność w nim endogennych źródeł emisji, dlatego też tak ważna jest systematyczna kontrola jakości środowiska wewnętrznego. Powody, dla których prowadzone są badania oceny jakości powietrza są różne. Wśród najczęściej opisywanych w literaturze należy wymienić [2-3]:

- złe samopoczucie i skargi użytkowników pomieszczeń wewnętrznych, wynikające m.in. z nasilenia się doraźnych objawów związanych z syndromem chorych budynków (SBS), takich jak bóle głowy, podrażnienie błon śluzowych oczu, górnych dróg oddechowych, senność,
- konieczność sprawdzenia, czy określone parametry powietrza wewnętrznego (np. poziom stężenia związków z grupy LZO) są zgodne z obowiązującymi przepisami prawnymi lub zweryfikowania skuteczności działań podjętych w celu poprawy jakości powietrza wewnętrznego.
- dążność do stworzenia nowych, uniwersalnych metodyk analitycznych, które umożliwią oznaczanie szerokiej gamy związków chemicznych obecnych we wszystkich elementach środowiska wewnętrznego.

Duża różnorodność klas związków obecnych w powietrzu wewnętrznym, zróżnicowane poziomy stężeń, jak również zmienność poziomów ich zawartości w czasie, także w obrębie tego samego pomieszczenia wewnętrznego, sprawiają, że analityka i monitoring jakości środowiska wewnętrznego stanowią obecnie istotne wyzwanie analityczne [2]. Wybór odpowiedniej strategii

postępowania w celu oznaczenia zawartości związków w powietrzu wewnętrznym jest uzależniona od kilku czynników, takich jak:

- charakter emisji związków do powietrza wewnętrznego (emisja ciągła z endogennych źródeł emisji, takich jak materiały wyposażenia i/lub emisja krótkoterminowa na skutek np. jednorazowego zastosowania odświeżacza powietrza),
- rodzaj zanieczyszczeń, ich właściwości fizykochemiczne oraz ich toksyczność w stosunku do organizmu człowieka,
- charakterystyka pomiarów analitycznych, czyli w praktyce cel, który może oznaczać zarówno wyznaczenie dla danego związku stężenia chwilowego lub stężenia średniego ważonego w czasie, jak również oszacowanie ekspozycji użytkowników pomieszczeń zamkniętych,
- wybór miejsca wykonywania pomiarów,
- koszty i organizacja prowadzonych badań monitoringowych.

1.3.1 Wybrane narzędzia wykorzystywane w ocenie jakości powietrza wewnętrznego

Ze względu na wzrost zainteresowania problematyki jakości powietrza wewnętrznego, badania związane z oceną jakości powietrza wewnętrznego prowadzone są w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie [5,12-14]. Oprócz standardowych badań prowadzonych w oparciu o znane i sprawdzone metody analityczne, w dalszym ciągu prowadzone są prace nad doskonaleniem istniejących już technik i metodyk, umożliwiających oznaczenie związków organicznych na niskich i bardzo niskich poziomach stężeń. Jednocześnie tworzone są nowe metodyki, które charakteryzują się lepszymi parametrami metrologicznymi i zapewniają możliwość wykrycia i oznaczania coraz szerszego spektrum związków, w tym także takich, które dotychczas nie były przedmiotem zainteresowania analityków i specjalistów zajmujących się oceną jakości powietrza wewnętrznego. Ze względu na miejsce wykonania pomiaru wyróżnia się dwie zasadnicze grupy metodyk analitycznych [83]:

- metodyki do pomiarów prowadzonych *in situ*, umożliwiające uzyskanie informacji analitycznej o poziomie stężeń związków organicznych bezpośrednio w miejscu wykonania pomiaru,

- metodyki do pomiarów prowadzonych *ex situ*, w tym przypadku konieczny jest etap transportu próbki powietrza lub próbek analitów pobranych z badanego powietrza do laboratorium, gdzie prowadzone są dodatkowe prace, prowadzące do uzyskania informacji analitycznej o poziomie zawartości związków organicznych w powietrzu wewnętrznym. W przypadku, gdy związki występują na niskim lub bardzo niskim poziomie stężeń niezbędne jest wykorzystanie odpowiednich procedur umożliwiających przeprowadzenie procesu wzbogacenia analitów.

W sposób schematyczny klasyfikację metodyk wykorzystywanych w monitoringu i analityce związków organicznych w powietrzu wewnętrznym przedstawiono na Rysunku 4.

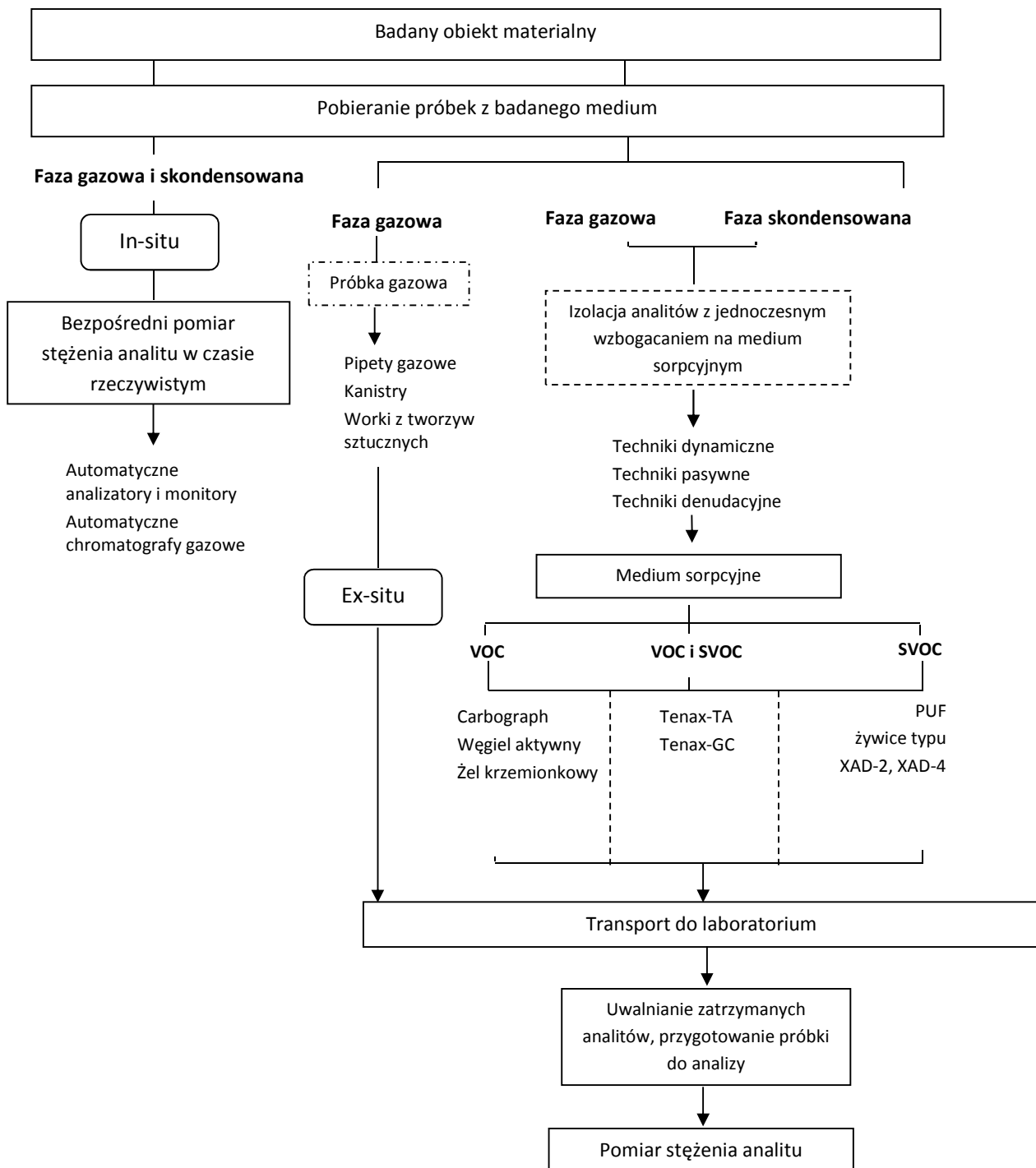
Oprócz technik i metodyk analitycznych, które umożliwiają oznaczenie stężeń związków obecnych w powietrzu wewnętrznym, w analityce i monitoringu jakości środowiska wewnętrznego zastosowanie znajdują również różnego rodzaju modele matematyczne, których wykorzystanie pozwala na przewidywanie poziomów stężeń zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych w powietrzu wewnętrznym [84-85].

1.3.1.1 Techniki pobierania próbek analitów z fazy gazowej

Etap pobierania próbek odgrywa kluczową rolę w całej procedurze analitycznej przede wszystkim dlatego, iż jest to etap obarczony największym ryzykiem popełnienia błędu. Z tego powodu niezwykle ważnym zagadnieniem w kontekście monitoringu i oceny jakości powietrza wewnętrznego, pod względem zawartości związków z grupy LZO, jest wybór właściwej techniki pobierania próbek analitów z fazy gazowej. Próbki fazy gazowej mogą być pobierane do pojemników o zdefiniowanej objętości, takich jak [2,83, 86-87]:

- kanistry,
- worki wykonane z tworzyw o nazwie Tedlar,
- pipety gazowe,

w których są transportowane do laboratorium.



Rys. 4. Klasyfikacja metody wykorzystywanych w monitoringu i analizie związków organicznych w powietrzu wewnętrznym [83, 86-87]

W przypadku oznaczania związków na niskich i bardzo niskich poziomach stężeń, przed etapem oznaczeń końcowych zachodzi konieczność dodatkowego wzbogacenia analitów na odpowiednim medium sorpcyjnym. Idealna technika pobierania próbek analitów z fazy gazowej to technika, która łączy w sobie etapy izolacji i wzbogacania analitów, co umożliwia oznaczenie związków na niskich i bardzo niskich poziomach stężeń. W praktyce analitycznej zastosowanie znajdują dwie podstawowe techniki jednoczesnej izolacji i wzbogacania próbek analitów z fazy gazowej:

- techniki dynamiczne, które polegają na przepuszczeniu określonej objętości powietrza przez odpowiednią pułapkę. Taka pułapka może być wypełniona odpowiednim medium sorpcyjnym lub roztworem pochłaniającym. Możliwe jest także wykorzystanie odpowiednich pułapek kriogenicznych.
- techniki pasywne, które wykorzystują zjawisko samoistnego ruchu cząsteczek analitów w kierunku do medium zatrzymującego umieszczonego w próbniku pasywnym, zgodnie z pierwszym prawem dyfuzji Ficka [88-89].

Konieczność systematycznej kontroli i oceny jakości powietrza wewnętrznego sprawia, że wykorzystanie technik dynamicznych pobierania próbek staje się przedsięwzięciem kosztownym i niekiedy trudnym do zrealizowania. Dlatego też coraz częściej alternatywą dla technik dynamicznych są uniwersalne, pasywne techniki pobierania próbek.

1.4 Biomonitoring i ocena stopnia narażenia człowieka na związki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)

Źródłem informacji analitycznej o stanie środowiska mogą być zarówno wyniki badań próbek środowiskowych (np. powietrze, woda, gleba), jak i próbek biologicznych, w tym tkanek i płynów ustrojowych człowieka, który jest nieustannie narażony na wpływ szerokiej gamy ksenobiotyków obecnych w środowisku. Pod pojęciem „biomonitoring” należy rozumieć zespół działań, prowadzonych w sposób ciągły i systematyczny, związanych z pobieraniem i analizą próbek biologicznych, w celu oznaczenia w nich zawartości ksenobiotyków zaliczanych do różnych klas związków chemicznych. Wyniki badań prowadzonych w ramach biomonitoringu mogą stanowić istotne źródło informacji o stopniu narażenia człowieka na wybrane ksenobiotyki

obecne w środowisku, jak również być podstawą do wprowadzenia strategii, których celem jest podjęcie działań prowadzących do ograniczenia negatywnego oddziaływania środowiska na zdrowie i samopoczucie człowieka [90-91].

Badania prowadzone w ramach biomonitoringu mają długą historię. Pierwsze próby ilościowego oszacowania zawartości związków ołowiu oraz metabolitów benzenu w próbkach płynów biologicznych (krew i mocz) podjęto już w latach 30-tych ubiegłego stulecia. Od tego czasu w literaturze pojawiają się liczne doniesienia i informacje na temat:

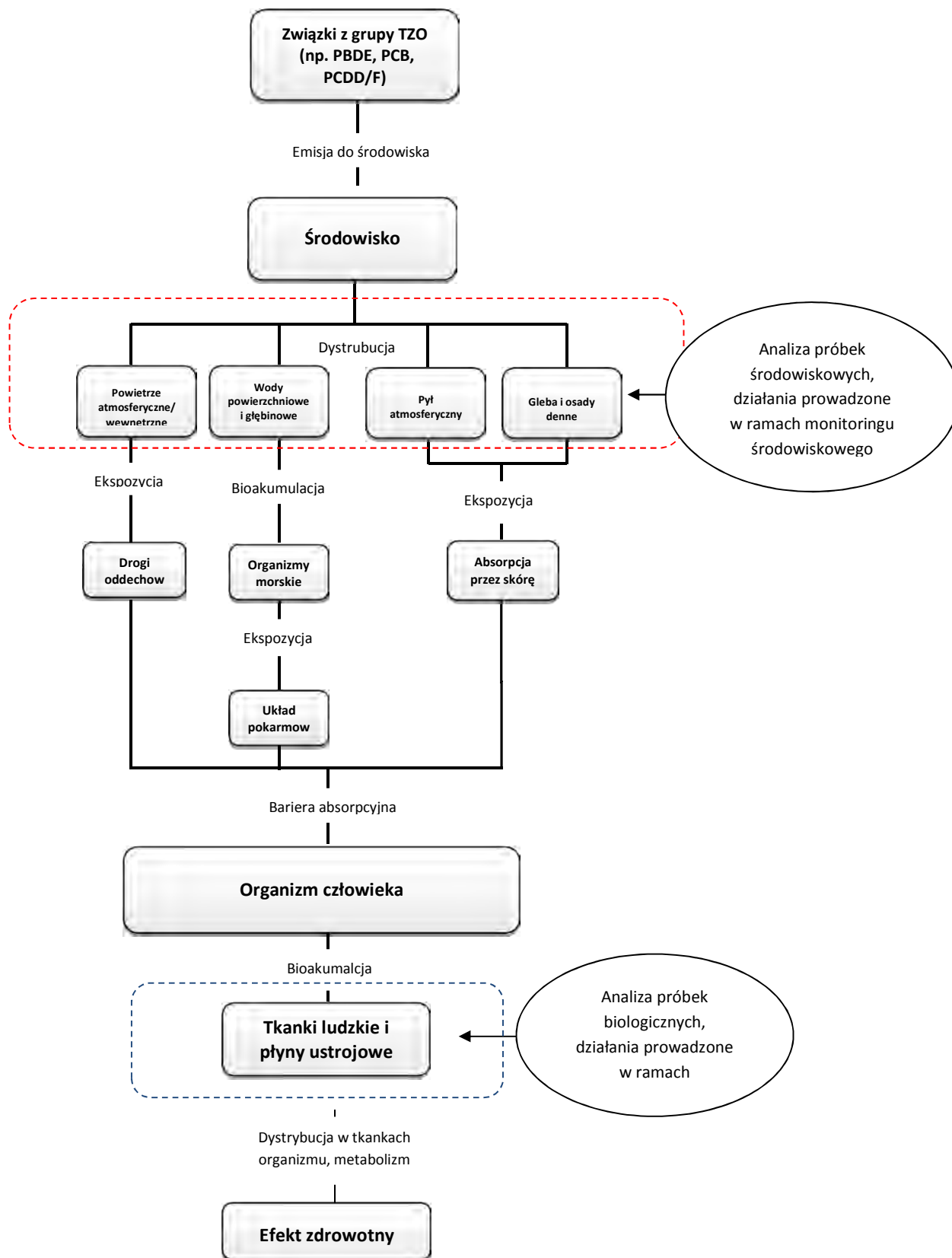
- oznaczanych poziomów zawartości wybranych związków z grupy TZO w próbkach biologicznych,
- nowych metodyk, wykorzystywanych do oznaczania zawartości wybranych grup ksenobiotyków w próbkach biologicznych (m.in. w płynach ustrojowych i biologicznych),
- charakterystyki dróg ekspozycji oraz oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy TZO.

Los środowiskowy wybranych związków z grupy TZO przedstawiono w sposób schematyczny na Rysunku 5.

1.4.1 Drogi ekspozycji na związki z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE)

Związki z grupy PBDE ze względu na swój silnie lipofilowy charakter, podobnie jak pozostałe ksenobiotyki zaliczane do TZO, łatwo ulegają procesowi bioakumulacji w tkankach organizmów żywych, w tym również w tkankach i płynach ustrojowych człowieka. Doniesienia literaturowe na temat oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy PBDE wskazują na trzy główne drogi ekspozycji człowieka [92-95]:

- drogi oddechowe (inhalacja zanieczyszczonego powietrza),
- absorpcja przez skórę (kurz domowy),
- pochłanianie związków z żywnością (układ pokarmowy).



Rys.5. Los środowiskowy wybranych związków zaliczanych do grupy TZO

Udział poszczególnych dróg narażenia człowieka na związki z grupy PBDE w całkowitej, sumarycznej wielkości ekspozycji w obrębie określonej populacji zmienia się, w zależności od preferencji żywieniowych, wynikających z położenia geograficznego, uwarunkowań ekonomicznych oraz tradycji, jak również wybranych schematów zachowań, które są charakterystyczne dla poszczególnych grup wiekowych (np. czas przebywania w środowisku wewnętrznym, kontakt z zakurzonymi powierzchniami) [95]. Nie bez znaczenia pozostaje także indywidualna podatność organizmu, czyli inaczej mówiąc tzw. ogólny stan zdrowia. Ocena stopnia narażenia człowieka na wybrane związki z grupy TZO, w tym również na związki z grupy PBDE wymaga uwzględnienia szeregu parametrów, które opisują proces bioakumulacji ksenobiotyków w organizmie.

1.4.1.1 Drogi oddechowe (inhalacja zanieczyszczonego powietrza)

W przypadku związków z grupy PBDE, które wykazują tendencję do występowania w fazie skondensowanej, inhalacja zanieczyszczonego powietrza nie odgrywa tak istotnej roli, jak w przypadku związków z grupy LZO, dla których stanowi główne źródło narażenia. Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że poprzez drogi oddechowe do organizmu człowieka przenika niewielka ilość (ok. 10%) całkowitej ilości związków z grupy PBDE. Potwierdzeniem dla tej tezy mogą być małe stężenia związków z grupy PBDE w próbkach fazy gazowej pobranych w wybranych pomieszczeniach zamkniętych [93,96-97]. Wielkość ekspozycji organizmu człowieka na związki z grupy PBDE poprzez inhalację zanieczyszczonego powietrza szacuje się, korzystając z zależności opisywanej za pomocą równania:

$$E = C \cdot IR \cdot IEF \quad (1)$$

E- wielkość ekspozycji (ng/dzień),

C- stężenie ksenobiotyku w fazie gazowej (ng/m³),

IR -współczynnik inhalacji (m³/dzień),

IEF- czas przebywania w pomieszczeniach wewnętrznych.

1.4.1.2 Absorpcja poprzez skórę (kurz domowy)

Do niedawna udział kurzu domowego w całkowitej wielkości ekspozycji na związki z grupy PBDE był marginalizowany. Wzrost zainteresowania problematyką wpływu poszczególnych elementów środowiska wewnętrznego na zdrowie człowieka sprawił, że analiza próbek kurzu pod kątem zawartości w nim związków z grupy środków opóźniających proces palenia jest obecnie częstą procedurą.

Analizując dostępne dane literaturowe na temat oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy PBDE poprzez kurz można zaobserwować istotne różnice w wielkości ekspozycji, w zależności od kraju, w którym przeprowadzono badania. Przykładowo, ekspozycja użytkowników pomieszczeń na związki z grupy PBDE poprzez kurz domowy w Europie [93, 97] jest niższa niż w krajach Ameryki Północnej (USA i Kanada) [94, 98-99]. Zaobserwowane różnice w wielkości ekspozycji są w tym wypadku związane z faktem, że wybrane związki z grupy PBDE są w dalszym ciągu wykorzystywane jako dodatki do materiałów wewnętrznych w krajach Ameryki Północnej, podczas gdy w Europie związki te zostały całkowicie wycofane z użycia już w 2004 (penta- i oktaBDE) roku. Różnice w wielkości ekspozycji na związki z grupy PBDE poprzez kurz domowy zaobserwowano także w obrębie różnych grup wiekowych. Kurz domowy uważany jest za główne źródło narażenia na związki z grupy PBDE niemowląt i dzieci w wieku przedszkolnym [95, 100], natomiast dla osób dorosłych ekspozycja organizmu na te związki poprzez kurz odgrywa drugorzędną rolę [92]. Wynika to z charakterystycznego dla dzieci modelu zachowań, które raczkując mają bliski kontakt z zakurzonymi powierzchniami. Ponadto małe dzieci, podobnie jak i osoby starsze spędzają blisko 80% czasu w ciągu każdego dnia w pomieszczeniach wewnętrznych. Wielkość ekspozycji na związki z grupy PBDE związana z obecnością kurzu można opisać, korzystając z zależności:

$$E = C \cdot DIR \cdot IEF \quad (2)$$

E- wielkość ekspozycji (ng/dzień),

C- stężenie ksynobiotyku w fazie gazowej (ng/g),

DIR- współczynnik absorpcji cząstek kurzu (g/dzień),

IEF- czas przebywania w pomieszczeniach wewnętrznych.

1.4.1.3 Pochłanianie żywności (układ pokarmowy)

Ekspozycja poprzez dietę jest uważana za dominujące źródło narażenia na związki z grupy PBDE w przypadku osób dorosłych. Dane literaturowe związane z dobrze udokumentowanymi wynikami badań mogą stanowić podstawę do stwierdzenia, że dla dorosłego człowieka, dieta może stanowić nawet 95% całkowitej wielkości ekspozycji na związki z grupy PBDE [92]. Ze względu na silnie lipofilowy charakter związki z grupy PBDE łatwo ulegają procesowi bioakumulacji w tkance tłuszczowej organizmów żywych (np. organizmów morskich). Dlatego też spożywanie pokarmów zawierających tłuszcze zwierzęce, takich jak ryby i owoce morza, mięso oraz produkty mleczne jest istotnym źródłem ekspozycji na związki z grupy PBDE [101-103]. Wielkość ekspozycji na związki z grupy PBDE związana ze spożywaniem pokarmu można opisać korzystając z następującej zależności:

$$E = C \cdot X \quad (3)$$

E - wielkość ekspozycji (ng/dzień),

C- stężenie ksenobiotyku (ng/g),

X- dzienne spożycie pokarmu (g/dzień)

1.4.2 Biomarkery stopnia narażenia człowieka na związki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) - charakterystyka i klasyfikacja

Celem badań prowadzonych w ramach biomonitoringu jest analiza próbek biologicznych, w celu oznaczenia w nich wybranych ksenobiotyków i tym samym uzyskania informacji na temat stopnia narażenia człowieka na te związki w środowisku. Wyniki uzyskane w trakcie analizy odpowiednich próbek biologicznych powinny możliwie dokładnie odzwierciedlać rzeczywisty stopień narażenia organizmu na wybrane ksenobiotyki, jak również zawierać oznaczane związki na poziomie stężeń, umożliwiającym przeprowadzenie oznaczenia [90-91,104]. W przypadku próbek materiału biologicznego istotne jest aby etap pobrania próbek miał charakter bezinwazyjny [104]. Należy tutaj wspomnieć również o obowiązku uzyskania odpowiedniego

pozwolenia pobrania próbek i przeprowadzenia badań, które wydają komisje etyczne. W Tabeli 2 zestawiono podstawowe informacje o typach próbek materiału biologicznego, wykorzystywanego w badaniach biomonitoringowych.

Tabela 2. Informacje literaturowe na temat zalet i wad wybranych próbek biologicznych, wykorzystywanych w badaniach monitoringowych [90,104]

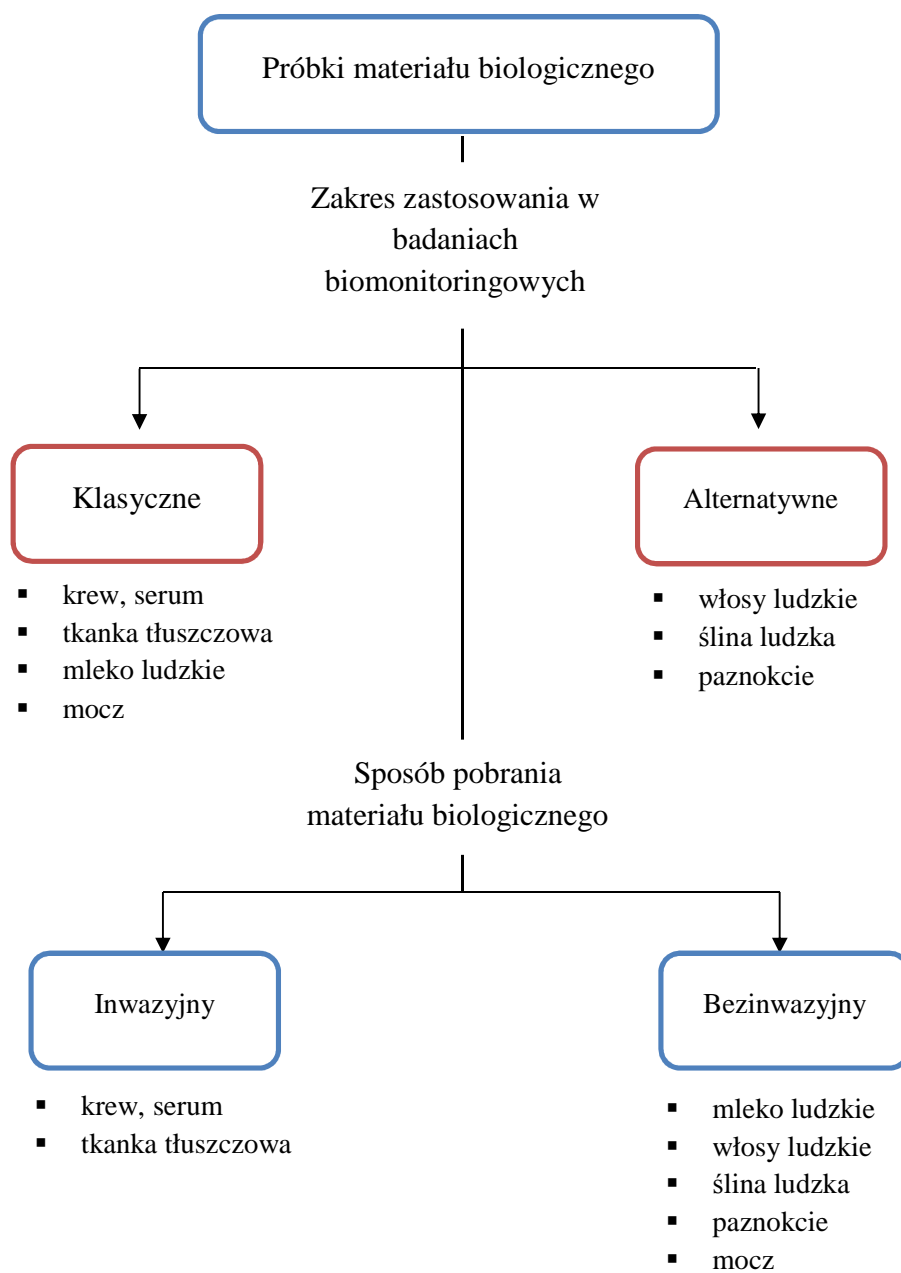
Rodzaj próbki biologicznej	Zalety	Ograniczenia
Krew	Możliwość oznaczenia szerokiej gamy związków.	Etap pobierania próbek wymaga obecności wykwalifikowanego personelu medycznego. Krótki okres przechowywania próbek.
Tkanka tłuszczowa	Możliwość oznaczenia szerokiego spektrum związków o charakterze lipofilowym.	Inwazyjna procedura pobierania próbek (w trakcie operacji). Ograniczona dostępność.
Mleko ludzkie	Duża zawartość tłuszczu daje możliwość oznaczenia szerokiej gamy związków, w tym związków z grupy TZO. Możliwość oceny stopnia narażenia zarówno matki, jak i płodu.	Ograniczona dostępność, próbki są pobierane wyłącznie w okresie laktacji. Konieczność ekstrapolacji stężeń w zależności od procentowej zawartości tłuszczu w mleku, który jest cechą indywidualną matek karmiących.
Mocz	Dostępność. Powszechność zastosowania w ocenie stopnia narażenia organizmu, na związki z grupy metali ciężkich.	Ograniczona przydatność do oznaczania zawartości związków z grupy TZO.
Włos ludzki	Dostępność. Nieskomplikowana procedura pobierania próbek. Długi okres przechowywania próbek. Możliwość oceny stopnia narażenia organizmu na szeroką gamę związków. Uzyskana informacja analityczna może dotyczyć długiego okresu ekspozycji (miesiące, lata).	Możliwość zawyżenia rzeczywistego stopnia ekspozycji człowieka na związki z grupy TZO (depozycja atmosferyczna). Wpływ indywidualnych nawyków, takich jak mycie na zdolność włosa do absorpcji ksenobiotyków.
Ślina	Dostępność. Nieskomplikowana, niedroga procedura pobierania i przechowywania próbek.	Ograniczony zakres zastosowania, duża zawartość wody w ślinie umożliwia oznaczenie tylko wybranych grup związków. Brak możliwości oznaczenia związków z grupy TZO.

W literaturze naukowej można znaleźć informacje o przynajmniej kilku znanych sposobach klasyfikowania próbek materiału biologicznego, które w sposób obrazowy opisują ich cechy charakterystyczne oraz zakres zastosowania w badaniach biomonitoringowych. Wybrane sposoby klasyfikacji próbek materiału biologicznego schematycznie przedstawiono na Rysunku 6.

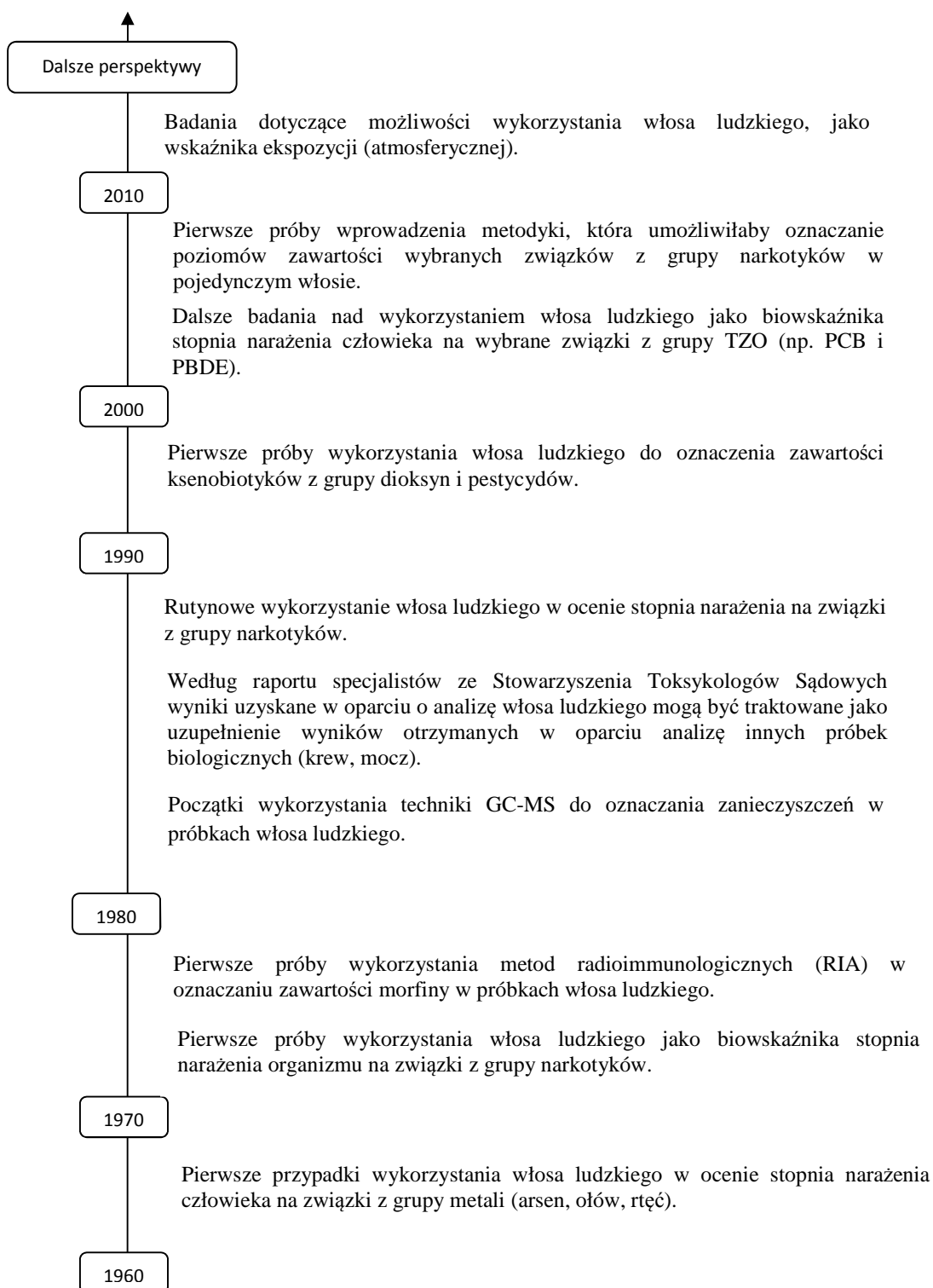
1.4.2.1 Włosy ludzkie jako przykład biowskaźnika stopnia narażenia człowieka na wybrane ksenobiotyki - rys historyczny

Dążność do uzyskania wiarygodnych informacji o stopniu narażenia człowieka na wybrane ksenobiotyki sprawia, że w dalszym ciągu poszukuje się nowych, uniwersalnych próbek biologicznych, które w sposób właściwy odzwierciedlałyby zagrożenie płynące z ekspozycji organizmu na trucizny środowiskowe. Pierwsze informacje o zastosowaniu włosów ludzkich jako biowskaźnika stopnia narażenia człowieka na związki z grupy metali (np. ołów, rtęć i arsen) odnotowano w latach 60-tych ubiegłego stulecia [90].

Wraz z rozwojem ekotoksykologii oraz dostępnością do coraz szerszego spektrum metodyk analitycznych oraz odpowiedniego sprzętu kontrolno-pomiarowego, stopniowemu rozszerzeniu ulegało także spektrum związków oznaczanych w próbkach włosów ludzkich [105-107]. Przykładem ksenobiotyków, na które obecnie zwraca się coraz większą uwagę są związki z grupy narkotyków (np. amfetamina, kokaina, heroina, marihuana), farmaceutyków (np. morfina), jak również związki z grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych. Kamienie milowe w rozwoju obszaru zastosowania włosów ludzkich jako biowskaźnika w badaniach biomonitoringowych, w sposób schematyczny przedstawiono na Rysunku 7.



Rys. 6. Wybrane sposoby klasyfikacji próbek materiału biologicznego wykorzystywanych w badaniach biomonitringowych [90,104]



Rys.7. Etapy ewolucji włosów ludzkiego, jako biowskaźnika w badaniach prowadzonych w ramach biomonitoringu [104-107]

1.4.2.2 Wykorzystanie włosów ludzkich w ocenie stopnia narażenia człowieka na związki z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE)

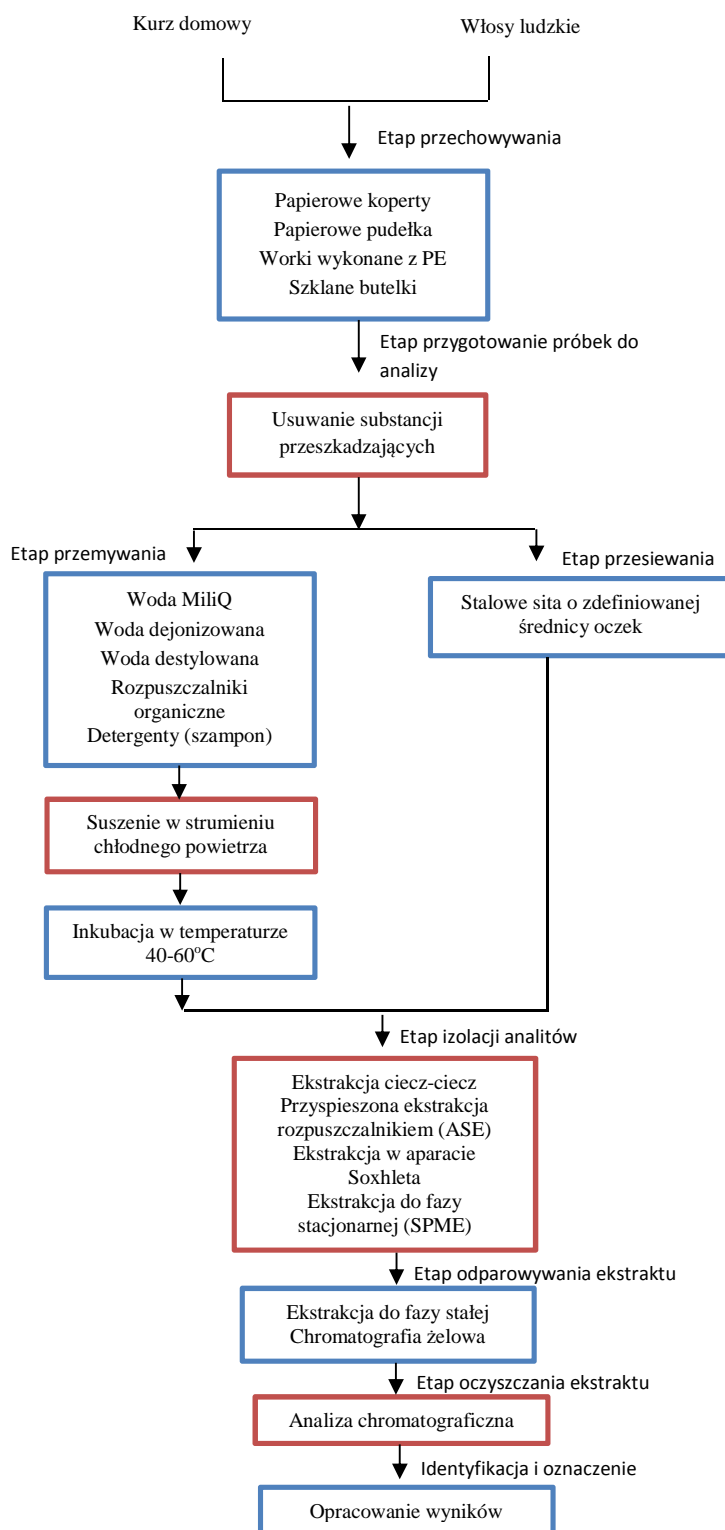
Do chwili obecnej informacje o stopniu narażenia człowieka na związki z grupy PBDE uzyskiwane w oparciu o analizę włosa ludzkiego stanowią pewnego rodzaju uzupełnienie informacji uzyskanych w trakcie analizy klasycznych próbek biologicznych (np. krew, mleko ludzkie). Pierwsze próby wykorzystania włosa ludzkiego do oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy PBDE podjęto stosunkowo niedawno, bo dopiero w połowie lat 90-tych. Do chwili obecnej liczba dostępnych publikacji na temat poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach włosa ludzkiego jest niewielka (7 oryginalnych publikacji) [108-114].

Jak dotąd dużym ograniczeniem w wykorzystaniu włosa ludzkiego, jako biowskaźnika w badaniach biomonitoringowych pozostaje brak odpowiednich narzędzi analitycznych w postaci zwalidowanych metodyk analitycznych i certyfikowanych materiałów odniesienia. W dalszym ciągu także poszukuje się odpowiedzi na pytania dotyczące wpływu, jaki mogą mieć czynności pielęgnacyjne (np. mycie, farbowanie) na zdolność włosa ludzkiego do absorpcji związków z grupy PBDE, a tym samym na jego przydatność w ocenie ekspozycji organizmu na te związki. Systematycznie prowadzone badania z zakresu oceny przydatności włosa ludzkiego jako biowskaźnika pozwalają przypuszczać, że w przyszłości zagadnienia te zostaną w pełni wyjaśnione.

1.5. Informacje literaturowe na temat metodyk wykorzystywanych do oznaczania związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w próbkach kurzu domowego i włosów ludzkich

Badania ukierunkowane na oznaczanie związków z grupy PBDE w próbkach środowiskowych i biologicznych, pomimo, że są prowadzone od wielu lat przez liczne ośrodki naukowe na całym świecie, nadal stanowią niemałe wyzwanie analityczne. W dalszym ciągu poszukuje się nowych, prostych metodyk, które umożliwiłyby oznaczanie związków z grupy PBDE na niskich i bardzo niskich poziomach stężeń. Jednocześnie obserwuje się dążność do miniaturyzacji aparatury oraz ograniczenia zużycia rozpuszczalników organicznych na etapie

izolacji i wzbogacania analitów. W przypadku próbek kurzu, jak i próbek włosa ludzkiego procedura analityczna składa się zazwyczaj z kilku etapów, z których najbardziej pracochłonny jest etap przygotowania próbek do analizy [106-107,111]. W sposób schematyczny poszczególne etapy procedury analitycznej stosowanej do oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu i próbkach włosa ludzkiego przedstawiono na Rysunku 8. Wiadomym jest, że próbki biologiczne charakteryzują się złożonym składem matrycy i tym samym stanowią wymagający materiał badawczy. Zazwyczaj usunięcie substancji przeszkadzających (np. tłuszczu, białka) zapewnia dopiero wieloetapowy etap przygotowania próbek. W przypadku próbek włosów ludzkich rozbudowany etap przygotowania próbki do analizy ma na celu usunięcie związków zaadsorbowanych na jego powierzchni, wskutek tzw. depozycji atmosferycznej [106-107]. Należy również wspomnieć, że dużym utrudnieniem w trakcie analizy próbek włosa ludzkiego jest słabo rozpoznany w literaturze i trudny do odtworzenia mechanizm oddziaływania związków z grupy PBDE z matrycą próbki, co w przypadku braku certyfikowanego materiału odniesienia stanowi duże utrudnienie na etapie wyboru właściwej techniki ekstrakcji analitów, jak również może stanowić poważne ograniczenie na etapie wyboru techniki ilościowego oznaczenia związków z grupy PBDE. Informacje literaturowe na temat wybranych procedur analitycznych, które znalazły zastosowanie w badaniach ukierunkowanych na wykrycie i oznaczenie związków z grupy PBDE w próbkach kurzu i włosa ludzkiego zestawiono w Tabeli 2.



Rys. 8. Informacje literaturowe na temat metodyk analitycznych wykorzystywanych do oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu domowego i włosów ludzkich.

Tabela 3. Informacje literaturowe na temat procedur analitycznych wykorzystywanych do oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich i kurzu domowego

Rodzaj próbki	Oznaczone związki	Masa próbki	Etap przygotowania próbki do analizy	Izolacja analitów	Etap oczyszczania ekstraktu	Objętość ekstraktu	Analiza chromatograficzna	Rodzaj detekcji	LOD/LOQ	Literatura
Włosy ludzkie	Mono-dekaBDE	3-10g	Przemywanie próbki wodą MiliQ z dodatkiem detergentu, inkubacja w temperaturze 40 ° C przez 1 godzinę	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)	Chromatografia żelowa, żel krzemionkowy (4g)	-	GC	MSD	-	[109]
Włosy ludzkie	Tri-dekaBDE	1-1,5g	Przemywanie próbki wodą dejonizowaną, z dodatkiem detergentu, suszenie, rozdrobnienie próbki	Ekstrakcja w aparacie Soxhleeta (DCM-n-heksan, 3:1)	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE), kolumnienki wypełnione złożem handlowym <i>Florisil</i>	-	GC	LREIMS	Tri-oktaBDE 0,5-4ng/g DekaBDE 98ng/g	[115]
Włosy ludzkie	PBDE	2-5g	Przemywanie wodą MiliQ wspomagane ultradźwiękami (10min), ponowne przemywanie wodą MiliQ z dodatkiem detergentu, suszenie	Ekstrakcja w aparacie Soxhleeta (aceton- n-heksan)	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE), kolumnienki wypełnione wielowarstwowym złożem sorbenta	-	GC	LRMS	0,08- 0,32ng/g	[113]
Włosy ludzkie	PBDE	200 mg	Przemywanie próbki wodą dejonizowaną, z dodatkiem detergentu, suszenie, rozdrobnienie próbki, inkubacja w temperaturze 40 ° C przez 1 godzinę	Ekstrakcja poprzez wytrząsanie	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE), kolumnienki wypełnione złożem handlowym <i>Florisil</i> oraz warstwą pochłaniającego wodę siarczanu sodu (Na ₂ SO ₄)	-	GC	MSD	-	[111]

Tabela 3. c.d.

Włosy ludzkie	BDE-47, BDE-99	50-100 mg	Pulweryzacja próbki, inkubacja w temperaturze 40 ° C przez 1 godzinę	2-3-krotna ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (1:9), wirowanie	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE), kolumnienki wypełnione warstwą złoża o handlowej nazwie <i>Florisil</i> (500mg), warstwą żelu krzemionkowego (500 mg) oraz warstwą pochłaniającego wodę siarczanu sodu (Na ₂ SO ₄)	-	GC	MSD	0,2-0,5ng/g	[116]
Kurz	16 związków z grupy PBDE		Przesiewanie przez sita stalowe o średnicy oczek 150µm	Ekstrakcja ASE n-heksan-DCM (1:1),1500 psi, 3 cykle statyczne	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)	1 ml	GC	MS	-	[117]
Kurz	3 związki z grupy PBDE (BDE-47 BDE-99 BDE-100)	-	Przesiewanie przez sita o średnicy oczek 150 µm, przechowywanie w temperaturze -80°C	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami n-heksan-aceton (1:1)	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)	-	GC	EIMS	10 ng g ⁻¹	[99]
Kurz	6 związków z grupy PBDE, tri-dekaBDE	3.7-4.4g	Przesiewanie, homogenizacja próbki	Ekstrakcja w aparacie Soxhleta (16h)	Ekstrakcja do fazy stałej kolumnienki wypełnione wielowarstwowym złożem sorbentu	-	GC	EIMS	-	[118]
Kurz	9 związków z grupy PBDE (tri-dekaBDE)	100 mg	Przesiewanie przez sita stalowe o średnicy oczek 150 µm, przechowywanie w temperaturze -4°C	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami DCM (30 min)	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE), kolumnienki wypełnione złożem sorpcyjnym <i>Alumina</i> (2g)	500 µl	GC	NCIMS	-	[98]

2. CEL PRACY

Dotychczas zdobyta i ugruntowana wiedza pozwala przypuszczać, iż powietrze wewnętrzne, ze względu na obecność w nim różnego typu zanieczyszczeń może niekorzystnie oddziaływać na zdrowie i samopoczucie człowieka. Aby prawidłowo ocenić wpływ powietrza wewnętrznego na zdrowie i samopoczucie człowieka należy w pierwszej kolejności rozpoznać zagrożenia, a następnie umiejętnie określić ich skalę. Do prawidłowej oceny stopnia narażenia organizmu człowieka na działanie substancji obecnych w powietrzu wewnętrznym niezbędne jest oszacowanie wielkości ekspozycji, a więc ilości substancji przenikającej do organizmu w trakcie przebywania w pomieszczeniach zamkniętych. Aby tego dokonać należy wykryć i oznaczyć stężenia substancji obecnych w powietrzu wewnętrznym, a następnie określić wpływ różnych czynników, wpływających na poziom zawartości poszczególnych zanieczyszczeń w powietrzu. Z tego powodu dąży się do udoskonalenia już istniejących i opracowania oraz wprowadzania do praktyki analitycznej nowych narzędzi analitycznych, które umożliwią dokładne rozpoznanie i kompleksową ocenę jakości powietrza wewnętrznego, jak również, na dalszych etapach postępowania zapewnią skuteczną ochronę i przeciwdziałanie negatywnym skutkom obecności w powietrzu niepożądanych czynników. Szeroko rozumiana kontrola jakości powietrza wewnętrznego jest więc niezbędnym elementem działań na rzecz zapewnienia komfortu użytkownikom pomieszczeń zamkniętych, co przekłada się na jakość życia użytkowników, a w konsekwencji na kondycję zdrowotną społeczeństwa.

Kompleksowa ocena jakości środowiska wewnętrznego wymaga dokładnego poznania poziomów zawartości zanieczyszczeń obecnych w jego poszczególnych elementach. W tym celu w ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto próbę oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez wybrane związki zaliczane do grupy lotnych i średniolotnych związków organicznych.

Istotnym parametrem w ocenie jakości powietrza wewnętrznego jest obecność w nim związków zaliczanych do grupy monoterpenów. Obecność monoterpenów w powietrzu wewnętrznym jest uwarunkowana zbiorem różnych czynników, wśród których należy wymienić emisję z materiałów budowlanych i wyposażeniowych oraz aktywność człowieka w pomieszczeniach zamkniętych. Ponadto, z uwagi na dużą reaktywność, związki te uczestniczą w

reakcjach zachodzących w powietrzu wewnętrznym i stają się prekursorami wtórnych zanieczyszczeń organicznych.

Biorąc pod uwagę powszechność występowania związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym, w ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto próbę:

- oszacowania poziomów zawartości trzech przedstawicieli zaliczanych do grupy monoterpenu (α -pinen, 3-karen, d-limonen) w fazie gazowej wybranych pomieszczeń mieszkalnych,
- oceny wpływu czynności związanych z aktywnością człowieka na poziomy zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym,
- identyfikacji potencjalnych źródeł emisji α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym poprzez zbadanie czy istnieje korelacja pomiędzy stężeniami tych związków.

W celu oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego przez związki z grupy monoterpenu na etapie pobierania próbek analitów z medium gazowego zastosowano technikę dozimetrii pasywnej, jako technikę pozwalającą na długoterminowe prowadzenie badań monitoringowych, a w konsekwencji umożliwiającej uzyskanie miarodajnych informacji dotyczących średnich ważonych w czasie stężeń zanieczyszczeń (12 - godzinnych i/lub średniomiesięcznych) bez konieczności narażania użytkowników pomieszczeń mieszkalnych na niedogodności związane z prowadzeniem ciągłych badań.

Istotnym parametrem w ocenie jakości środowiska wewnętrznego jest także obecność w nim średniolotnych związków organicznych, które w przeciwieństwie do lotnych związków organicznych są obecne przede wszystkim w fazie skondensowanej. Oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez związki z grupy średniolotnych związków organicznych dokonano na przykładzie związków zaliczanych do grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE), stosowanych w przeszłości jako dodatki opóźniające proces palenia do elementów wyposażeniowych pomieszczeń mieszkalnych. Dokładne rozpoznanie problematyki obecności związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym, ich losu środowiskowego, dróg usuwania ze środowiska wewnętrznego, jak również szeroko rozumianego wpływu na zdrowie człowieka jest niezwykle istotne przede wszystkim z uwagi na fakt, iż nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie ich obecności ze środowiska wewnętrznego.

W ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto próbę wykrycia i oznaczenia związków zaliczanych do grupy PBDE w próbkach kurzu domowego. Procedurę oznaczania analitów z grupy PBDE w próbkach kurzu z poddano badaniom optymalizacyjnym biorąc pod uwagę następujące parametry:

- wybór odpowiedniej techniki ekstrakcji oraz rozpuszczalnika do izolacji związków zaliczanych do grupy PBDE z próbek kurzu,
- wybór odpowiedniej techniki oczyszczania i frakcjonowania ekstraktów,
- wybór odpowiedniej techniki detekcji oraz wybór parametrów procesu rozdzielania chromatograficznego,
- czas analizy.

W celu dobrania odpowiednich parametrów oznaczenia związków zaliczanych do grupy PBDE w próbkach kurzu zastosowano:

- trzy techniki ekstrakcji związków z grupy PBDE z próbek kurzu, różniące się m.in. czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ✓ ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu,
 - ✓ ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ✓ ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami.
- rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: dichlorometan, n- heksan, aceton i toluen.
- trzy metody oznaczenia ilościowego związków z grupy PBDE w próbkach kurzu:
 - ✓ technikę dodatku wzorca
 - ✓ technikę wzorca wewnętrznego (wzorce znaczone fluorem i/lub wzorce izotopowo znaczone węglem)
 - ✓ technikę wzorca zewnętrznego.
- dwie techniki detekcji:
 - ✓ spektrometrię mas (EIMS) pracującą w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM)
 - ✓ detektor wychwyty elektronów (μ ECD)

W wyniku dobrania odpowiednich warunków umożliwiających wykrycie i oznaczenie związków z grupy PBDE w próbkach kurzu opracowano tok postępowania analitycznego, który umożliwił

przeprowadzenie badań zawartości związków z grupy PBDE w próbkach rzeczywistych. Uzyskane wyniki zostały następnie wykorzystane do próby oszacowania wielkości ekspozycji człowieka na związki z grupy PBDE w pomieszczeniach zamkniętych. Opracowaną procedurę analityczną wykorzystano także do oszacowania poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich, co było jednocześnie próbą zweryfikowania przydatności włosów ludzkich jako biowskaźnika w badaniach monitoringowych.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1 Odczynniki i materiały

W trakcie realizowania części doświadczalnej rozprawy doktorskiej stosowano następujące odczynniki:

- Aceton (czystość 99,9 %; *Merck*, Niemcy);
- Dichlorometan (czystość 99,9 %; *Merck*, Niemcy);
- Metanol (czystość 99,8 %; *Merck*, Niemcy);
- n-Heksan (czystość >97 %; *Merck*, Niemcy);
- Izooktan (czystość >99 %; *Merck*, Niemcy);
- Toluen (czystość 99,9 %; *Merck*, Niemcy);
- Żel krzemionkowy (*Merck*, Niemcy)
- *Florisil* (*Sigma Aldrich*, Niemcy)
- Tlenek glinu (III) (*Merck*, Niemcy)
- Siarczan (VI) sodu (*Sigma Aldrich*, Niemcy)
- Silanizowana wata szklana (*Alltech Associates*, Wielka Brytania);
- Materiał odniesienia: kurz domowy SRM 2585 (*LGC Standards*, USA)
- Roztwory wzorcowe 8 związków z grupy PBDE w izooktanie (stężenie każdego ze związków 10 µg/ ml - *Accustandards*, New Heaven, USA)
- Mieszanina wzorcowa 8 związków z grupy PBDE znaczonej izotopem ¹³C₁₂ w nonanie (stężenie każdego ze związków 1 µg/ ml w nonanie - *LGC Standards*, USA),

- Roztwory wzorcowe 2 związków z grupy PBDE znaczonej atomem fluoru (stężenie każdego ze związków 50 µg/ ml w izooktanie - *Chiron*, Norwegia).
- Gazy do chromatografii: hel, azot, powietrze -(*Linde Gaz*, Polska)

3.2 Urządzenia i aparatura badawcza

W trakcie prowadzenia badań wykorzystywano następujące urządzenia oraz elementy wyposażenia analitycznego:

- Chromatograf gazowy (*Agilent Technologies 6890A*) sprzężony ze spektrometrem mas (*Agilent Technologies 5973C*) z jonizacją za pomocą strumienia elektronów i kwadrupolowym analizatorem mas (GC - EIMS).
- Chromatograf gazowy (*Agilent Technologies 7890A*) z detektorem wychwytu elektronów (GC-µECD).
- Desorber termiczny (*Unity Markes International Limited Edition 2.0*, Wielka Brytania).
- Kolumny chromatograficzne DB-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (*J&W*, USA) oraz DB-5MS, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (*J&W*, USA).
- Dozymetry pasywne typu *Radiello*[®] (*Fondazione Salvatore Maugieri*, Padwa, Włochy).
- Ekstraktor ASE 350 (*Dionex*, Wielka Brytania).
- Zestaw do prowadzenia ekstrakcji w aparacie Soxhleta
- Łącznia ultradźwiękowa (*Bandelin Electronic Sonore*, Niemcy).
- Zestaw do prowadzenia ekstrakcji do fazy stałej (*J.T Baker*, Holandia).
- Szklane kolumnienki (*J.T Baker*, Holandia).
- Wyparka próżniowa (*Laborata Heidolph*, Niemcy).
- Waga elektroniczna XP504 (*Mettler Toledo*, Szwajcaria).
- Strzykawki szklane o objętości 10, 50, 100, 500 µl (*Hamilton*, Szwajcaria).
- Pipeta automatyczne o objętości 1 ml (*Labmate* - Polska).
- Pipeta elektroniczna eVOL (*AGA Analytical* - Polska).
- Naczynka do automatycznego podajnika 1,5 ml, z membranami uszczelniającymi wykonanymi z PTFE oraz nakrętkami z tworzywa sztucznego (*Agilent Technologies*, USA).

3.3 Przygotowanie naczyń szklanych wykorzystywanych w trakcie badań

Procedura mycia szkła oraz drobnego sprzętu laboratoryjnego wykorzystywanego w trakcie badań obejmowała następujące etapy:

- płukanie w gorącej wodzie z dodatkiem detergentu (płyn do mycia naczyń);
- płukanie za pomocą wody destylowanej
- płukanie porcjami dichlorometanu
- płukanie porcjami acetonu
- płukanie porcjami metanolu
- suszenie w suszarce w temp. ok. 40 °C przez 4 godziny.

Strzykawki wykorzystywane do dozowania próbek roztworów wzorcowych i ekstraktów rozpuszczalnikowych były przed każdym użyciem płukane porcjami dichlorometanu, acetonu i metanolu.

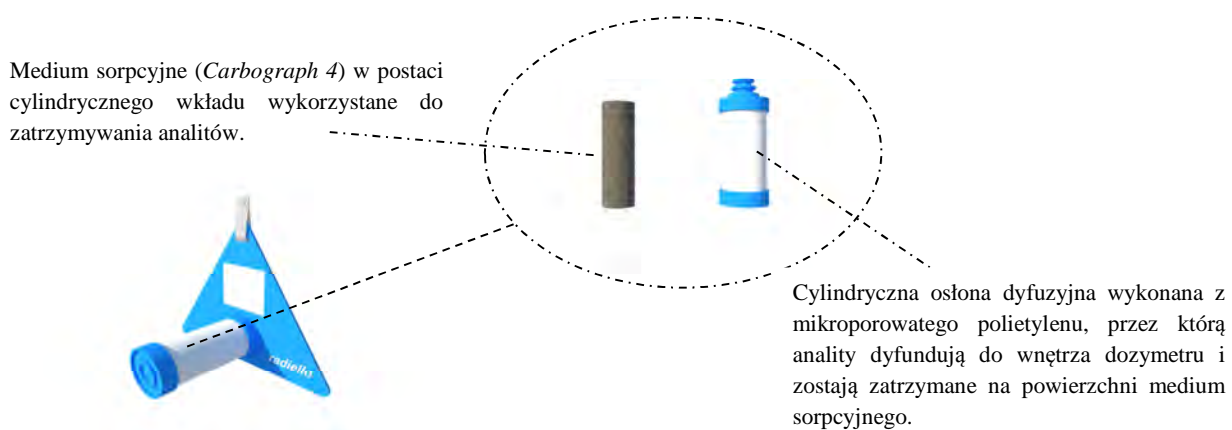
3.4 Ocena jakości powietrza wewnętrznego na przykładzie związków zaliczanych do grupy monoterpenów

W ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto próbę:

- oceny poziomów zawartości trzech przedstawicieli zaliczanych do grupy monoterpenów (α -pinen, 3-karen i d-limonen) w powietrzu wewnętrznym wybranych pomieszczeń mieszkalnych,
- oceny wpływu czynności związanych z aktywnością człowieka na poziomy zawartości związków z grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym,
- identyfikacji potencjalnych źródeł emisji związków z grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym poprzez zbadanie korelacji pomiędzy stężeniami α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym.

3.4.1 Budowa dozymetrów pasywnych

Na etapie izolacji i wzbogacania próbek analitów z medium gazowego wykorzystano technikę dozymetrii pasywnej. Zastosowano cylindryczne dozymetry pasywne typu dyfuzyjnego o handlowej nazwie *Radiello*®. Jako medium sorpcyjne do zatrzymywania próbek analitów wykorzystano złożę syntetycznego sorbentu *Carbograph 4* (500 mg) w kształcie rurki, które umieszczono w cylindrycznej osłonie dyfuzyjnej wykonanej z mikroporowatego polietylenu. Wybór techniki dozymetrii pasywnej na etapie pobierania próbek analitów z medium gazowego był podyktowany możliwością wyznaczenia wartości liczbowej średniego ważonego w czasie stężenia, która z punktu widzenia oceny jakości powietrza wewnętrznego może być źródłem istotnych informacji na temat długofalowego narażenia człowieka na związki organiczne w powietrzu wewnętrznym. Ponadto technika dozymetrii pasywnej jest w pełni akceptowana przez użytkowników pomieszczeń. Wybór dozymetru pasywnego typu *Radiello*® był umotywowany większą w porównaniu do pozostałych dostępnych komercyjnie próbników pasywnych, szybkością pobierania próbek analitów z medium gazowego. Budowę dozymetru pasywnego typu *Radiello*®, zastosowanego na etapie pobierania próbek analitów z medium gazowego przedstawiono na Rysunku 9.



Rys. 9. Schemat budowy wybranego do badań dozymetru pasywnego typu *Radiello*® wykorzystanego na etapie pobierania próbek analitów z powietrza wewnętrznego

3.4.2 Wybór punktów pomiarowych

W celu uzyskania miarodajnych informacji na temat stopnia zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego przez związki z grupy monoterpenu do badań wybrano siedem pomieszczeń mieszkalnych zlokalizowanych na terenie Gdańska i Gdyni, które monitorowano w sposób ciągły przez okres czterech tygodni. Wśród siedmiu pomieszczeń mieszkalnych wybranych do badań, pięć miało charakter tzw. „pomieszczeń ustabilizowanych”, tzn. takich, których okres eksploatacji jest dłuższy niż 6 miesięcy (od momentu oddania do użytku) (pomieszczenia A1-A4 oraz A6), natomiast dwa pomieszczenia (A5 i A7) były nowo wyremontowane.

Dane na temat charakterystyki wybranych do badań pomieszczeń mieszkalnych oraz indywidualnych zachowań mieszkańców zebrano w oparciu o informacje zawarte w specjalnie w tym celu przygotowanym kwestionariuszu. Przykładowy kwestionariusz osobowy, przedstawiono w załączniku nr 1. Natomiast podstawowe informacje dotyczące lokalizacji i charakterystyki wybranych do badań pomieszczeń mieszkalnych przedstawiono w Tabeli 4.

3.4.3 Ekspozycja próbników pasywnych

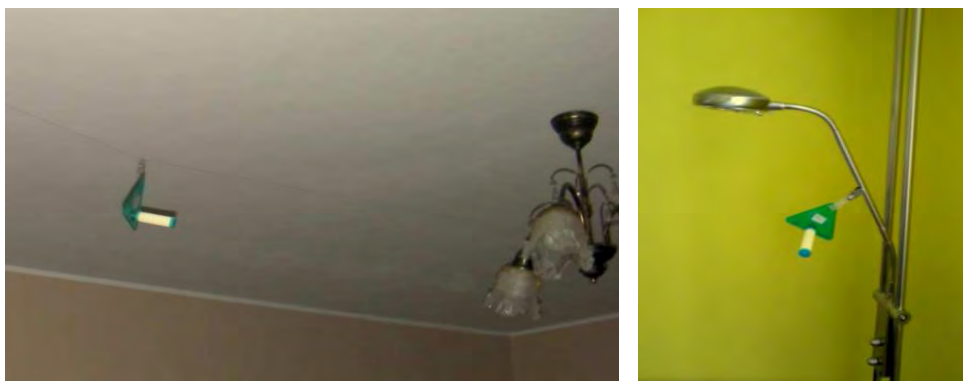
Kampanię pomiarową w siedmiu wybranych pomieszczeniach mieszkalnych prowadzono w okresie jesienno-zimowym, w miesiącach od października 2010 roku do stycznia 2011 roku. W pomieszczeniu A7 zrealizowano dodatkową, 4-tygodniową kampanię pomiarową bezpośrednio po zakończeniu prac wykończeniowych, w styczniu 2010.

W celu uzyskania szerokiego spektrum informacji na temat dobowej zmienności stężeń związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym w każdym z monitorowanych pomieszczeń mieszkalnych prowadzono dwie równoległe kampanie pomiarowe:

- w godzinach 6:00-18:00 (I),
- w godzinach 18:00-6:00 (II),

które w sposób umowny określano mianem dnia (I) i nocy (II). W obydwu przypadkach czas ekspozycji próbników pasywnych wynosiła 12 godzin. Widok ogólny próbników pasywnych (*Radiello*® passive sampler) podczas ekspozycji w pomieszczeniach mieszkalnych przedstawiano w na Rysunku 10.

W celu kontroli i zapewniania jakości uzyskanych wyników w każdym z pomieszczeń mieszkalnych umieszczano dwa równoległe pracujące próbniki pasywne oraz jeden dozymetr odniesienia, który był odizolowany od powietrza wewnętrznego.



Rys. 10. Widok ogólny próbników pasywnych podczas ekspozycji w pomieszczeniu mieszkalnym

Po zakończeniu ekspozycji próbniki pasywne poddawano tym samym procedurom. Niepewność wyniku uzyskanego z wykorzystaniem dozymetru pasywnego typu dyfuzyjnego *Radiello*® szacowano w oparciu o wartość liczbową niepewności szybkości pobierania próbek analitów przez dozymetr (Q), która została podana przez producenta i wynosiła od 24,8% dla d-limonenu do 29,5% dla α -pinenu.

3.4.4 Dwustopniowa desorpcja termiczna

Na etapie uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorbenta w dozymetrze dyfuzyjnym typu *Radiello*® wykorzystano proces dwustopniowej desorpcji termicznej. Proces desorpcji termicznej przeprowadzano wykorzystując desorber termiczny *Unity 2 Markes International (Markes International Limited, Wielka Brytania)*.

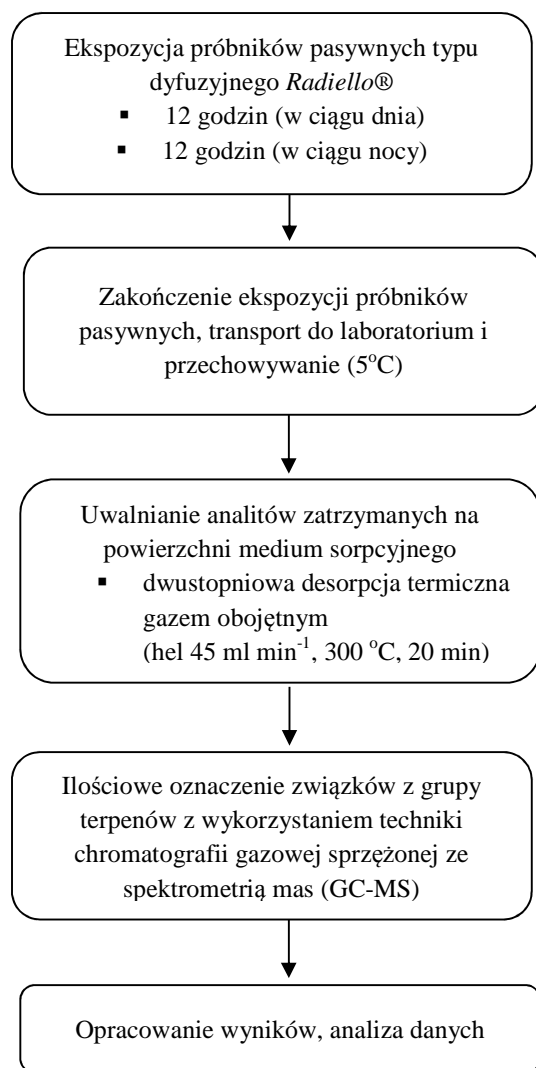
W celu uwolnienia analitów zatrzymanych na medium sorpcyjnym w dozymetrze pasywnym typu *Radiello*®, złożo sorpcyjne dozymetru przenoszono do cylindrycznej rurki wykonanej ze stali nierdzewnej (89 mm x 6,4 mm). Następnie rurkę umieszczano w komorze desorbera termicznego i ogrzewano do temperatury 300°C. Anality uwolnione pod wpływem wysokiej temperatury były ilościowo przenoszone, w strumieniu gazu desorbującego (hel, 45 ml min⁻¹), do mikropułapki sorpcyjnej zawierającej złożo sorbentu *Tenax TA (37 mg)* i złożo sorbentu

Carbotrap (27 mg). Czas przenoszenia analitów wynosił 20 minut. W drugiej fazie desorpcji termicznej, po balistycznym ogrzaniu mikropułapki sorpcyjnej do temperatury 300°C, anality przenoszono strumieniem gazu nośnego z mikropułapki na czoło kolumny chromatograficznej. Przenoszenie analitów z mikropułapki sorpcyjnej na czoło kolumny chromatograficznej odbywało się w trybie pracy dozownika z podziałem strumienia (1:6).

3.4.5 Kalibracja układu TD-GC-MS

Kalibrację układu *TD-GC-MS* wykonano poprzez naniesienie próbki mieszaniny wzorcowej (1 µl) na medium sorpcyjne w dozymetrze *Radiello*®. Następnie, w celu usunięcia rozpuszczalnika z medium sorpcyjnego przez 5 minut przez rurkę sorpcyjną przepuszczano strumień gazu obojętnego (hel) o natężeniu przepływu 50 ml min⁻¹. Po zakończeniu etapu nanoszenia próbki mieszaniny wzorcowej na złożu sorpcyjnym dozymetru *Radiello*® medium sorpcyjne umieszczono w stalowej rurce, a następnie w komorze desorbera termicznego. Warunki procesu uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorbenta, jak również warunki prowadzenia procesu chromatograficznego były takie same jak w przypadku oznaczania związków zatrzymanych na złożu sorbentu w dozymetrze dyfuzyjnym *Radiello*® poddawanych ekspozycji w pomieszczeniach mieszkalnych.

Schemat procedury analitycznej zastosowanej do wykrycia i oznaczenia związków z grupy terpenów w powietrzu wewnętrznym przedstawiono schematycznie na Rysunku 11. Szczegółowe informacje na temat warunków prowadzenia procesu uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorpcyjnym oraz warunków prowadzenia procesu rozdzielania chromatograficznego zestawiono w Tabeli 5.



Rys. 11. Schemat procedury analitycznej oznaczania związków z grupy terpenów w powietrzu wewnętrznym

Tabela 5. Informacje na temat warunków prowadzenia procesu uwalniania analitów zatrzymanych na złożu sorpcyjnym oraz warunków prowadzenia procesu rozdzielania chromatograficznego.

Chromatograf gazowy	Agilent Technologies 6890A
System dozowania	Desorber termiczny - Unity Markes International Limited Version 2,00
Temperatura linii przesyłowej	300°C (TD-GC)
Kolumna chromatograficzna	HP1 MS (30 m; 0,25 mm; 1 µm)
Detektor	Spektrometr mas 5973 (EIMS)
Warunki pracy detektora	temperatura linii przesyłowej GC-MS: 300°C temperatura źródła jonów: 230°C temperatura analizatora kwadropolowego mas: 150°C
Program temperaturowy	50°C 7°C min ⁻¹ do 280°C przez 5 min

Tabela 5. c.d.

Analiza jakościowa	Porównanie widma uzyskanego w trakcie analizy chromatograficznej z biblioteką widm NIST 2,0, jony identyfikacyjne: 136, 121, 93,	
Analiza ilościowa	ESTD-metoda wzorca zewnętrznego Pięcio-punktowa krzywa kalibracyjna w zakresie: 400-3400 ng/złoże sorpcyjne 3400-8400 ng/złoże sorpcyjnego	
Zakresy stężeń krzywej kalibracyjnej wyznaczone dla 12-sto godzinnej ekspozycji próbników pasywnych	87-737 $\mu\text{g m}^3$	737-1820 $\mu\text{g m}^3$

3.4.6. Obliczanie poziomów zawartości związków z grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym

Stężenia związków zaliczanych do grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym obliczano korzystając z zależności opisywanej za pomocą równania:

$$C = \frac{m}{Q \times t} \times 10^6 \quad (4)$$

gdzie:

C- stężenie związków zaliczanych do grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym ($\mu\text{g/m}^3$)

M - masa analitu zatrzymana na powierzchni medium sorpcyjnego (μg)

t - czas ekspozycji (min)

Q- szybkość pobierania próbek analitów z medium gazowego w temperaturze 25°C i ciśnieniu 1013 hPa (ml/min)

Wartości liczbowe szybkości pobierania próbek analitów (Q) przez dozymetr pasywny typu *Radiello*® dla α -pinenu (6 ml/min^{-1}) i d-limonenu ($12,8 \text{ ml min}^{-1}$) zostały podane przez producenta, natomiast wartość liczbową parametru Q ($11,3 \text{ ml min}^{-1}$) dla 3-karenu została wyznaczona w oparciu o znajomość wartości liczbowych współczynników dyfuzji dla badanych związków oraz informacje zawarte w dobrze udokumentowanych źródła literaturowych [119].

Tabela 4. Informacje na temat charakterystyki pomieszczeń mieszkalnych wybranych do badań prowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej

Mieszkanie nr	Lokalizacja/ wiek budynku	Liczba mieszkańców/ mieszkańcy obecni w pomieszczeniu w ciągu dnia/liczba palących	Powierzchnia lokalu (m ²)/ kubatura lokalu (m ³)	Opis lokalu	Wietrzenie pomieszczeń (w ciągu doby)	Częstotli- wość stosowania odświeżaczy powietrza	Dodatkowe informacje
A1	Gdynia, bliskie sąsiedztwo lasu/100	2 / - / 1	90/243	Kamienica wielorodzinna, ściany wykonane z cegły, panele podłogowe, meble wykonane z płyty paździerzowej, plastikowe okna	1-2 godziny	Często	-
A2	Gdynia/45	3 / 2 / 1	45/117	10-cio piętrowy budynek, gipsowe ściany, lakierowany parkiet podłogowy, dywan, meble wykonane z drewnianej sklejki, plastikowe okna	30 minut	Często	5 lat od czasu zakończenia prac remontowych
A3	Gdańsk/10	2 / - / -	60/162	Dom wielorodzinny, gipsowe ściany, panele podłogowe, dębowe meble, skórzana tapicerka, drewniane okna	1-2 godziny	Nigdy	-
A4	Gdańsk/85	1 / - / -	28/79	Kamienica w starym budownictwie ściany wykonane z cegły, drewniana podłoga, drewniany stół, meble wykonane z drewnianej sklejki, drewniane okna	1-2 godziny	Rzadko	Częste spożycie owoców cytrusowych
A5	Gdańsk/5	- / - / -	65/175	4-piętrowy budynek, gipsowe ściany, panele podłogowe, plastikowe okna, brak mebli	Nie wietrzone	Rzadko	Nowo wyremontowane, nieumeblowane pomieszczenie mieszkalne
A6	Gdańsk/30	3 / 2 / -	65/175	10-cio piętrowy budynek, ściany wykonane z betonu, panele podłogowe meble wykonane z drewnianej sklejki, plastikowe okna	1-2 godziny	Często	3 lata od czasu zakończenia prac remontowych
A7	Gdańsk/1	3 / - / -	110/297	Budynek 6-cio rodzinny, gipsowe ściany, drewniana podłoga, dębowe meble, plastikowe okna	1 godzina	Rzadko	Pomieszczenie na nowo wybudowanym osiedlu mieszkalnym

3.5 Ocena Poziomów Zawartości Związków Z Grupy Średniolotnych Związków Organicznych W Powietrzu Wewnętrznym

3.5.1 Kurz domowy jako źródło informacji analitycznej o poziomach zawartości związków z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym

W ramach realizacji programu badawczego pracy doktorskiej podjęto próbę oszacowania poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu oraz oszacowania wielkości ekspozycji organizmu człowieka na związki z grupy PBDE obecne w środowisku wewnętrznym

3.5.1.1 Pobieranie i przygotowanie próbek kurzu

Próbki kurzu domowego zebrano z powierzchni poziomych za pomocą odkurzacza, w trakcie codziennej, rutynowej eksploatacji pomieszczeń zamkniętych. Próbki kurzu z powierzchni obudowy oraz wnętrza urządzeń elektronicznych zbierano za pomocą metalowych szczypiec. Bezpośrednio przed wykorzystaniem szczypce myto porcjami metanolu i acetonu w łaźni ultradźwiękowej. Zebrane próbki kurzu przechowywano w szklanych pojemnikach, owiniętych folią aluminiową, w temperaturze $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Etap przygotowania próbek kurzu do analizy obejmował przesianie przez stalowe sита o średnicy oczek $0,65\text{ }\mu\text{m}$ oraz usunięcie cząstek stałych, takich jak włosy i włókna dywanowe. Widok ogólny przesianej próbki kurzu przygotowanej do dalszych etapów procedury analitycznej przedstawiono na Rysunku 12.



Rys. 12. Widok ogólny przesianej próbki kurzu

3.5.1.2 Porównanie przydatności wybranych technik ekstrakcji analitów z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) z próbek kurzu

Podczas badań prowadzonych w ramach realizacji pracy doktorskiej zweryfikowano przydatność wybranych technik ekstrakcji do izolacji związków z grupy PBDE z próbek kurzu.

Techniki ekstrakcyjne porównano biorąc pod uwagę następujące parametry:

- efektywność procesu ekstrakcji (odzysk analitów),
- czasochłonność procesu ekstrakcji,
- zużycie rozpuszczalników organicznych.

Oceny efektywności wybranych technik ekstrakcyjnych do izolacji związków z grupy PBDE z próbek kurzu dokonano wykorzystując próbki rzeczywiste. Aby prawidłowo oszacować odzysk analitów uzyskany dla wybranych technik ekstrakcyjnych, do próbek kurzu dodawano próbki roztworów wzorcowych zawierające dwa związki z grupy PBDE znaczone atomem fluoru:

- F-BDE-47 (100 ng g⁻¹),
- F-BDE-183 (100 ng g⁻¹).

Szczegółowe informacje o warunkach prowadzenia procesu ekstrakcji analitów z grupy PBDE z próbek kurzu przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji związków z grupy PBDE z próbek kurzu

Technika ekstrakcji	Rozpuszczalnik organiczny	Czas prowadzenia procesu ekstrakcji	Objętość zużytego rozpuszczalnika	Temperatura procesu ekstrakcji	Ciśnienie procesu ekstrakcji
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	DCM-n-heksan (1:1, v:v)	24 h	200-250 ml	40°C	Ciśnienie atmosferyczne
	n-Heksan-aceton (3:1, v:v)				
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE)	n-Heksan	15-20 min (1 cykl statyczny)	15-30 ml	150°C	6 MPa
	DCM-n-heksan (1:1, v:v)				

Tabela 6. c.d.

Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami	DCM-n-heksan (1:1, v:v)	1 godzina (cztery 15-sto minutowe cykle)	100 ml (1:1)	25°C	Ciśnienie atmosferyczne
	n-Heksan-aceton (3:1, v:v)				
	Toluen	1 godzina (cztery 15-sto minutowe cykle)	100 ml		

3.5.1.3 Oczyszczanie i frakcjonowanie ekstraktów

Na etapie oczyszczania i frakcjonowania ekstraktów rozpuszczalnikowych zastosowano technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Widok ogólny zestawu do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) wykorzystywanego w trakcie prowadzenia prac badawczych przedstawiono na Rysunku 12.

3.5.1.3.1 Procedura przygotowania kolumnienek ekstrakcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych

Wszystkie kolumnienki ekstrakcyjne wykorzystane do frakcjonowania i oczyszczenia ekstraktów rozpuszczalnikowych przygotowano we własnym zakresie. Proces przygotowania obejmował przygotowanie złoża sorpcyjnego, a następnie umieszczenie w kolumnienkach warstwy odpowiedniego sorbentu lub mieszaniny sorbentów.

Przygotowanie sorbentów:

1. kwaśny żel krzemionkowy (SiO_2): żel krzemionkowy aktywowano poprzez wygrzanie w piecu w temperaturze 180°C w czasie 4 godzin. W celu otrzymania kwaśnego żelu krzemionkowego, 60 g aktywowanej krzemionki mieszano z 22 ml stężonego kwasu siarkowego intensywnie mieszając.
2. *Florisil* (MgSiO_3): *Florisil* aktywowano poprzez wygrzanie w piecu w temperaturze 130°C w czasie 72 godzin.
3. *Alumina* (aktywowany tlenek glinu (III))
4. żel krzemionkowy modyfikowany 10% AgNO_3 - 10 gram azotanu srebra (1) rozpuszczono w 50 ml wody dejonizowanej, do roztworu dodano 20 gramów żelu

krzemionkowego. Roztwór pozostawiono na okres około 2 godzin w miejscu odizolowanym od dostępu światła, a następnie aktywowano poprzez wygrzanie w piecu w temperaturze 110 °C w czasie 1 godziny.

Przygotowanie kolumniek:

Warstwę odpowiednio przygotowanego sorbentu umieszczano w szklanej kolumnie ekstrakcyjnej SPE, pomiędzy dwoma spiekami (dolny - uniemożliwiał wysypanie się wypełnienia z kolumnki ekstrakcyjnej SPE, górny - gwarantował równomierne zwilżanie i dodatkowe dociśnięcie złoża sorpcyjnego SPE). Dodatkowo, w celu usunięcia wody (wilgoci) obecnej w ekstraktach rozpuszczalnikowych na szczycie kolumnki umieszczono dodatkową warstwę bezwodnego siarczanu (VI) sodu (Na_2SO_4).

Bezpośrednio przed zastosowaniem przygotowane kolumnki ekstrakcyjne kondycjonowano z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników organicznych:

- DCM-n-heksan (1:1 v/v 12 ml).

3.5.1.3.2 Ocena przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych

Przydatność wybranych do badań materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych zweryfikowano w trakcie badań modelowych, prowadzonych z wykorzystaniem roztworów wzorcowych, zawierających oznaczane związki na poziomie stężeń zbliżonym do poziomu zawartości w próbkach rzeczywistych. W ramach badań modelowych zweryfikowano przydatność kolumniek ekstrakcyjnych wypełnionych materiałami sorpcyjnymi o różnym składzie i różnych kombinacjach:

- kolumniki ekstrakcyjne ze złożem jednego sorbenta; *Florisil* (3g) oraz *Alumina* (3g),
- kolumniki ekstrakcyjne zawierające złożo sorbenta składające się z dwóch warstw; *Florisil* (1,5g) - Tlenek glinu (III) (1,5g), Żel krzemionkowy- H_2SO_4 (1,5g) - żel krzemionkowy (1,5g) oraz Żel krzemionkowy- H_2SO_4 (2g) - tlenek glinu (III) (1g).
- kolumniki ekstrakcyjne zawierające wielowarstwowe złożo sorbenta; -żel krzemionkowy modyfikowany 10% AgNO_3 (1g) - żel krzemionkowy - 3% H_2O - żel krzemionkowy- H_2SO_4 (2g) - żel krzemionkowy - 3% H_2O .

W trakcie badań modelowych próbkę roztworu wzorcowego sporządzonego w izooktanie, o objętości 1 ml zawierającą związki z grupy PBDE wprowadzono do kolumnienki ekstrakcyjnej. Każdorazowo związki z grupy PBDE odmywano z powierzchni złoża sorpcyjnego korzystając z dwóch porcji rozpuszczalnika, każda o objętości 15 ml. Frakcjonowanie eluatu pozwoliło na oszacowanie optymalnej objętości rozpuszczalnika, która umożliwi całkowite wymycie (elucję) związków z grupy PBDE z powierzchni złoża sorpcyjnego, przy jednoczesnym wyeliminowaniu związków przeszkadzających. Otrzymane ekstrakty, po odparowaniu nadmiaru rozpuszczalnika organicznego w strumieniu gazu obojętnego, poddano procesowi rozdzielania chromatograficznego w układzie GC- μ ECD. Do czasu przeprowadzenia analizy chromatograficznej ekstrakty przechowywano w naczynkach wykonanych z bursztynowego szkła, o objętości 1,5 ml, w temperaturze -5°C .



Rys. 13. Widok ogólny zestawu ekstrakcji do fazy stałej (SPE) wykorzystanego na etapie oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych otrzymanych z próbek kurzu

3.5.1.4 Dobór warunków procesu rozdzielania chromatograficznego

Warunki prowadzenia procesu rozdzielania chromatograficznego zostały dobrane w oparciu o dane literaturowe oraz wyniki badań własnych. Podstawowe parametry pracy układów GC-EIMS oraz GC- μ ECD, które zostały wykorzystane w trakcie prowadzonych badań przedstawiono w Tabeli 7.

Tri-heptaBDE

Na etapie wykrycia i oznaczenia ilościowego związków z grupy PBDE zawierających od trzech do siedmiu atomów bromu w cząsteczce zastosowano technikę chromatografii gazowej, z wykorzystaniem dwóch różnych technik detekcji:

- spektrometrii mas (MS) z jonizacją pod wpływem strumienia elektronów (EIMS), pracującego w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM) oraz
- detekcji za pomocą detektora wychwyty elektronów (μ ECD).

Okta-dekaBDE

Ze względu na utrudnienia mogące pojawić się na etapie oznaczenia końcowego z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej, m.in. możliwość rozkładu pod wpływem wysokiej temperatury w dozowniku oraz na skutek długiego czasu przebywania w kolumnie chromatograficznej, na etapie wykrycia i oznaczenia związków z grupy PBDE zawierających od ośmiu do dziesięciu atomów bromu w cząsteczce zastosowano krótszą kolumnę chromatograficzną o wymiarach 15m x 0,25 μ m x 0,25 μ m. W przypadku związków okta-dekaBDE analizę prowadzono wyłącznie z wykorzystaniem układu pomiarowego GC- μ ECD.

Tabela 7. Informacje o warunkach prowadzenia procesu rozdzielania chromatograficznego

		Rodzaj detektora	
Związki z grupy PBDE	Parametr	μ ECD	EIMS
Tri-heptaBDE	System dozowania próbki	dozownik typu split/splitless pracujący w trybie pulsacyjnym bez podziału strumienia (50 psi, 4min)	dozownik typu split/splitless pracujący w trybie pulsacyjnym bez podziału strumienia (50 psi, 4min)
	Temperatura dozownika	290°C	290°C
	Rodzaj kolumny chromatograficznej	DB-5ms 30m x 0,25mm x 0,25 μ m (J&W Scientific, CA, USA)	DB-5ms 30m x 0,25mm x 0,25 μ m (J&W Scientific, CA, USA)
	Natężenie przepływu gazu nośnego	1,5 ml min ⁻¹	1 ml min ⁻¹

Tabela 7. c.d.

	Program temperaturowy	125°C przez 1 min, 10°C/min do 300°C i 300°C przez 20 min	90°C przez 1 min, 20°C/min do 300°C i 300°C przez 20 min
	Temperatura pracy detektora	300°C	linia łącząca GC z detektorem MS - 300°C źródło jonów - 250°C kwadropolowy analizator mas - 150°C
	System zbierania danych	ChemStation	ChemStation
Okta-DekaBDE	Detektor μECD		
	System dozowania próbki	dozownik pulsacyjny bez podziału strumienia (50 psi, 4min)	
	Temperatura dozownika	290°C	
	Kolumna chromatograficzna	DB-5ms 30m x 0,25mm x 0,25 μ m (J&W Scientific, CA, USA)	DB-5ms 15m x 0,25mm x 0,25 μ m (J&W Scientific, CA, USA)
	Natężenie przepływu gazu nośnego, (He)	1,5 ml min ⁻¹	2,5 ml min ⁻¹
	Program temperaturowy	125°C przez 1 min, 10°C/min do 300°C, 300°C przez 20 min	90°C przez 1 min, 30°C/min do 300°C, 300°C przez 40min.
	Temperatura pracy detektora	300°C	
	System zbierania danych	ChemStation	

3.5.1.5 Jony charakterystyczne dla oznaczanych związków z grupy PBDE

W trakcie pracy z wykorzystaniem układu GC-EIMS spektrometr mas pracował w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Do oznaczeń wybrano po dwa charakterystyczne jony fragmentacyjne dla każdego ze związków z grupy PBDE, co umożliwiło wykrycie analitów z grupy PBDE w próbkach ekstraktów rozpuszczalnikowych. Wybór dwóch jonów analitycznych umożliwił wzrost selektywności oznaczenia (poprzez zminimalizowanie błędów wynikających z koelucji). W Tabeli 8 zestawiono informacje o jonach fragmentacyjnych, które zostały wybrane w celu wykrycia i oznaczenia ilościowego związków z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) w próbkach kurzu.

Tabela 8. Informacje o jonach fragmentacyjnych i ich odpowiednikach znaczonego atomem węgla $^{12}\text{C}_{13}$ wybranych do oznaczenia związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Anality z grupy PBDE	Masy monitorowanych jonów (m/z)
BDE-28	¹⁾ 246, 406
$^{12}\text{C}_{13}$ - BDE-28	258, 418
BDE-47	326, 484
$^{12}\text{C}_{13}$ - BDE-47	338, 496
BDE-100	404, 406
$^{12}\text{C}_{13}$ - BDE-100	416, 418
BDE-99	404, 406
$^{12}\text{C}_{13}$ - BDE-99	416, 418
BDE-154	484, 486
$^{12}\text{C}_{13}$ - BDE-154	496, 498
BDE-153	484, 486
$^{12}\text{C}_{13}$ - BDE-153	496, 498

¹⁾ jon wybrany do oznaczenia ilościowego

3.5.1.6 Obliczenie poziomu zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

W celu wykrycia i oznaczenia związków z grupy PBDE w próbkach kurzu zastosowano następujące metody analizy ilościowej:

- dodatku wzorca (A),
- wzorca wewnętrznego (B),
 - ✓ rozcieńczeń izotopowych,
- wzorca zewnętrznego (C).

W zależności od zastosowanego systemu pomiarowego, w trakcie realizacji prac badawczych zastosowano dwa rodzaje substancji wzorcowych będących wzorcem wewnętrznym.

Podczas pracy z wykorzystaniem układu GC- μ ECD wzorcami wewnętrznymi były dwa związki z grupy PBDE znaczone za pomocą atomu fluoru:

- F-BDE-47 oraz
- F-BDE-183.

natomiast w przypadku układu GC-EIMS zastosowano mieszaninę wzorcową 8 związków z grupy PBDE znaczonego za pomocą izotopu $^{13}\text{C}_{12}$:

- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-28,

- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-47,
- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE99,
- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-100,
- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-153,
- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-154,
- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-183,
- $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209

Dla eteru dekabromodifenylowego (BDE-209) oznaczenie ilościowe w układzie GC- μ ECD przeprowadzono wykorzystując technikę wzorca zewnętrznego.

3.5.1.7 Ocena przydatności techniki dodatku wzorca na etapie wykrywania i oznaczania związków grupy PBDE

W ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto próbę wykorzystania i oceny przydatności techniki dodatku wzorca na etapie wykrycia i oznaczenia związków z grupy PBDE w próbkach kurzu.

Oznaczanie związków z grupy PBDE w próbkach kurzu z wykorzystaniem techniki dodatku wzorca polegało na tym, iż każdorazowo próbkę kurzu dzielono na dwie części, każda o masie ok 1g. Do jednej dodawano następnie znaną ilość związków z grupy PBDE. Na kolejnych etapach procedury analitycznej sposób postępowania był taki sam. Wielkość dodatku wzorca oszacowano na podstawie danych literaturowych na temat zawartości analitów z grupy PBDE w próbkach kurzu domowego. W zależności od poziomu zawartości oznaczanych związków dodatek wzorca powodował wzrost pola powierzchni piku chromatograficznego oznaczanego związku w granicach od 50 do 100%.

3.5.1.8 Kalibracja układów pomiarowych GC-MS i GC- μ ECD

3.5.1.8.1 Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych z wykorzystaniem techniki wzorca wewnętrznego

Układ pomiarowy GC-EIMS

Sporządzono serię 4 roztworów wzorcowych zawierających związki z grupy PBDE (BDE-28, -47, -99, -100, -153 i -154) w zakresie stężeń od 0,020 do 0,2 ng ml⁻¹. Do każdego roztworu wzorcowego dodano następnie taką samą ilość wzorców izotopowo znaczonego ¹²C₁₃. Stężenie wzorców izotopowo znaczonego w sporządzonych roztworach kalibracyjnych wynosiło 0,05 ng ml⁻¹.

Układ pomiarowy GC- μ ECD

Sporządzono serię 5 roztworów wzorcowych zawierających związki z grupy PBDE (BDE-28, -47, -99, -100, -153 -154, i -183) w zakresie stężeń od 0,025 do 0,2 ng ml⁻¹. Do każdego roztworu wzorcowego dodano następnie taką samą ilość wzorców znaczonego fluorem (F-BDE-47 i F-BDE-183). Stężenie wzorców znaczonego fluorem w sporządzonych roztworach kalibracyjnych wynosiło 0,1 ng ml⁻¹.

3.5.1.8.2. Wyznaczenie krzywych kalibracyjnych dla związku BDE-209-technika wzorca zewnętrznego

W celu wyznaczenia krzywej kalibracyjnej dla eteru dekabromodifenylowego (BDE-209) sporządzono serię 8 roztworów wzorcowych, zawierających związek BDE-209 w zakresie stężeń od 0,1-4 ng ml⁻¹.

3.5.1.8.3 Wyznaczenie zakresu pomiarowego procedury analitycznej

Zakres pomiarowy dla procedury oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu, z wykorzystaniem dwóch układów GC-EIMS i GC- μ ECD, wyznaczono w oparciu o sporządzone krzywe kalibracyjne. W tym celu sporządzono serię roztworów wzorcowych w zakresach stężeń:

- GC-EIMS
 - ✓ 0,020 - 0,20 ng ml⁻¹ (tri-heptaBDE).

- GC- μ ECD
 - ✓ 0,025 - 0,25 ng ml⁻¹ (tri-oktaBDE),
 - ✓ 0,1-4 ng μ l⁻¹(BDE-209).

Dla każdego z roztworów przeprowadzono po dwa niezależne oznaczenia, a uzyskane wyniki (pola powierzchni pików chromatograficznych) uśredniono. Następnie zbadano zależność pomiędzy polem powierzchni pików chromatograficznych dla danego związku, a jego masą w próbce wprowadzonej do urządzenia pomiarowego.

3.5.1.8.4 Obliczanie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności dla układów GC-EIMS i GC- μ ECD

W literaturze można znaleźć informacje na temat kilku sposobów obliczania wartości liniowej granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ). W pracy zastosowano metodę obliczania LOD na podstawie odchylenia standardowego zbioru sygnałów i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej. Wartość liczbową tego parametru, charakteryzującego stosowane techniki analityczne (GC-EIMS i GC- μ ECD), obliczono z wykorzystaniem zależności opisanej za pomocą równania:

$$LOD = \frac{3,3 \times S}{b} \quad (5)$$

gdzie:

S - odchylenie standardowe współczynnika odpowiedzi detektora wyznaczone w oparciu o najmniejsze stężenie mieszaniny związków z grupy PBDE,

b - współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej dla danego przedstawiciela związków z grupy PBDE.

Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (LOQ) wykorzystano zależność opisywaną za pomocą równania:

$$\text{LOQ} = 3 \cdot \text{LOD} \quad (6)$$

3.5.1.8.5 Obliczanie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności procedury analitycznej.

Wartość liczbową granicy wykrywalności procedury analitycznej (MDL) wyznaczono z uwzględnieniem masy próbki kurzu pobranej do badań oraz biorąc pod uwagę końcową objętość ekstraktu rozpuszczalnikowego. Z kolei wartość liczbową MQL wyznaczono wykorzystując zależność opisywaną za pomocą równania:

$$\text{MDQ} = 3 \cdot \text{MDL} \quad (7)$$

3.5.1.8.6 Weryfikacja procedury oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Oceny przydatności opracowanej procedury analitycznej do oznaczania poziomu zawartości związków z grupy PBDE w kurzu domowym dokonano w oparciu o wyniki analiz próbek certyfikowanego materiału odniesienia SRM 2585.

W tym celu przygotowano 2 serie pomiarowe po 6 próbek certyfikowanego materiału odniesienia (o masie ok 0,5 g) dla każdej serii. Wyznaczono powtarzalność procedury analitycznej,

obliczono poprawność oraz porównano uzyskane wyniki stężenia związków zaliczanych do grupy PBDE z wartością odniesienia.

- powtarzalność procedury oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Powtarzalność procedury oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu wyznaczono w oparciu o wyniki uzyskane w trakcie analizy próbek materiału odniesienia. Wartość liczbową współczynnika zmienności (CV) wyznaczono korzystając z zależności:

$$CV = \frac{X_{sr}}{SD} \times 100\% \quad (8)$$

gdzie:

X_{sr} - średnia arytmetyczna stężenia przedstawiciela z grupy PBDE obliczona na skutek uśrednienia 6 wyników uzyskanych w trakcie analizy próbek materiału odniesienia,

SD - odchylenie standardowe wyznaczone w oparciu o stężenia uzyskane w trakcie analizy próbek materiału odniesienia.

- poprawność procedury oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Poprawność procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu wyznaczono na podstawie porównania stopnia zgodności wyniku oznaczenia (jako wartości średniej obliczonej na podstawie serii sześciu pomiarów) X_{ozn} z wartością oczekiwaną X_{odn} .

Poprawność wyznaczono korzystając z zależności opisanej za pomocą równania:

$$P = \frac{X_{ozn}}{X_{odn}} \times 100\% \quad (9)$$

Poprawność procedury analitycznej wyznaczono niezależnie dla układów pomiarowych GC-EIMS i GC- μ ECD.

- porównanie wyniku z wartością odniesienia

W celu sprawdzenia, czy uzyskana wskutek pomiaru wartość stężenia nie różni się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej (oczekiwanej) zastosowano sposób oparty na porównaniu wartości obliczonych z zależności:

$$|X_{ozn} - X_{odn}| \quad (10)$$

$$2 \times \sqrt{u_{ozn}^2 + u_{odn}^2} \quad (11)$$

gdzie:

X_{ozn} - wartość średnia stężenia związku z grupy PBDE wyznaczona w oparciu o stosowaną procedurę analityczną [ng/g],

X_{odn} - certyfikowana wartość stężenia związku z grupy PBDE [ng/g],

u_{ozn} - względna standardowa niepewność wyznaczenia wartości średniej,

u_{odn} - względna standardowa niepewność wartości certyfikowanej

przy czym jeżeli zachodzi nierówność:

$$|X_{ozn} - X_{odn}| < 2 \times \sqrt{u_{ozn}^2 + u_{odn}^2} \quad (12)$$

wówczas wynik uznawany jest za zgodny z wartością odniesienia. W przypadku odwrotnej sytuacji, wynik uznawany jest za niezgodny z wartością odniesienia.

3.5.1.9 Porównanie przydatności dwóch systemów detekcji μ ECD i EI-MS na etapie identyfikacji i oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Jednym z celów realizowanych w ramach prezentowanej rozprawy doktorskiej była ocena przydatności dwóch technik detekcji μ ECD i EI-MS-SIM na etapie wykrycia i oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu.

3.5.1.10 Analiza próbek rzeczywistych

Jednym z celów realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej było zweryfikowanie przydatności opracowanej procedury analitycznej do badania i oceny poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach rzeczywistych kurzu domowego. W tym celu zebrano próbki kurzu z powierzchni poziomych 22 pomieszczeń mieszkalnych zlokalizowanych na terenie Trójmiasta i okolic oraz Mławy w województwie Mazowieckim. Do badań zebrano również próbki kurzu z powierzchni poziomych w laboratorium chemicznym oraz z powierzchni obudowy oraz wnętrza wybranych urządzeń elektronicznych.

Próbki kurzu w pomieszczeniach mieszkalnych zebrano z powierzchni poziomych za pomocą odkurzacza, w trakcie codziennej, rutynowej eksploatacji pomieszczeń. Natomiast próbki kurzu z powierzchni obudowy oraz wnętrza urządzeń elektronicznych zebrano za pomocą metalowych szczypiec.

3.5.1.11 Próba oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy polibromowanych eterów difenyloych (PBDE) obecne w środowisku wewnętrznym

Jednym z celów badawczych realizowanych w ramach pracy doktorskiej była próba oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy PBDE obecne w środowisku wewnętrznym. Wielkość ekspozycji organizmu na związki z grupy PBDE wyznaczono korzystając z zależności:

$$E = C \cdot DIR \cdot IEF \quad (9)$$

gdzie:

E- wielkość ekspozycji (ng/dzień),

C- stężenie związków z grupy PBDE w próbkach kurzu (ng/g),

DIR- współczynniki absorpcji cząstek kurzu (g/dzień),

IEF- czas spędzony w pomieszczeniach zamkniętych z których zebrano próbki kurzu.

Wielkość ekspozycji organizmu na związki z grupy PBDE wyznaczono dla osobników zaliczanych do dwóch różnych grup wiekowych:

- dzieci w wieku 12-24 miesięcy,
- osób dorosłych (>18).

Wielkość ekspozycji organizmu na związki z grupy PBDE wyznaczono w oparciu o poziomy zwartości tych związków w próbkach rzeczywistych. Wartości liczbowe parametrów DIR oraz IEF zostały zaczerpnięte z informacji opublikowanych w dostępnych w źródłach literaturowych. Średnią wielkość ekspozycji na związki z grupy PBDE wyznaczono w oparciu o dwa niezależne scenariusze, w których do obliczenia wartość liczbowej wielkości ekspozycji (E) wykorzystano:

- uśrednioną wartość stężenia C związków z grupy PBDE w próbkach kurzu,
- maksymalną wartość stężenia C związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

3.5.1.12. Ocena poziomów zawartości związków z grupy polibromowanych eterów difenylowych (PBDE) w próbkach włosów ludzkich

W ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto również próbę oszacowania poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich. Kolejnym krokiem w podjętych badaniach była próba zbadania zależności oraz porównania profili uzyskanych dla wybranych związków z grupy PBDE w próbkach kurzu i próbkach włosów ludzkich. W tym celu próbki włosów pobrano od 12 użytkowników pomieszczeń, w których prowadzone były badania jakości powietrza wewnętrznego dotyczące oceny poziomów zawartości związków z grupy PBDE.

3.5.1.12.1. Etap pobierania i przygotowywani próbek włosów do dalszych etapów procedury analitycznej

Próbki włosów ludzkich do badań pobrano w trakcie rutynowego strzyżenia głów użytkowników pomieszczeń. W celu usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni włosów próbki włosów myto wodą destylowaną w łaźni ultradźwiękowej przez 10 minut. Następnie próbki przemywano dwukrotnie wodą z dodatkiem detergentu (szampon), ponownie płukano wodą

destylowaną i suszono, najpierw wykorzystując papierowy ręcznik, a następnie w strumieniu powietrza. Bezpośrednio przed etapem ekstrakcji, przez 4 godziny próbki włosów poddawano procesowi inkubacji w temperaturze 40 °C.

Do oznaczenia poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach włosów zastosowano tą samą procedurę analityczną, co w przypadku oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu.

4. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

4.1 Ocena jakości powietrza wewnętrznego na przykładzie związków zaliczanych do grupy monoterpenów

Kompleksowa ocena jakości środowiska wewnętrznego wymaga dokładnego poznania poziomów zawartości zanieczyszczeń, które są obecne w jego poszczególnych elementach. Istotnym parametrem w ocenie jakości powietrza wewnętrznego jest obecność w nim związków zaliczanych do grupy lotnych związków organicznych (LZO), w tym także przedstawicieli z grupy monoterpenów.

Związki zaliczane do grupy monoterpenów należą do najczęściej wykrywanych i oznaczanych zanieczyszczeń w powietrzu wewnętrznym. Wśród źródeł tych związków w powietrzu wewnętrznym należy wymienić elementy wyposażenia pomieszczeń wykonane z drewna i materiałów drewnopochodnych oraz czynności związane z aktywnością człowieka. Biorąc pod uwagę indywidualny tryb życia użytkowników oraz model zachowań charakterystyczny dla każdego pomieszczenia, związany np. z częstotliwością wentylacji pomieszczeń, zawartość związków zaliczanych do grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym charakteryzuje się dużą zmiennością w czasie.

Informacje zawarte w dobrze udokumentowanych źródłach literaturowych mogą być podstawą do stwierdzenia, że ekspozycja organizmu na związki z grupy monoterpenów poprzez inhalację zanieczyszczonego powietrza może powodować reakcje alergiczne, takie jak podrażnienie błon śluzowych nosa, oczu, skóry i górnych dróg oddechowych, jak również prowadzić do uszkodzenia nerek i wątroby. Pomimo tej wiedzy, jak dotąd zagadnienia związane z

problematyką obecności związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym były marginalizowane.

Podjęto próbę oceny jakości powietrza wewnętrznego ze względu na poziom zanieczyszczenia przez związki zaliczane do grupy monoterpenu. Aby poznać rzeczywisty stopień narażenia człowieka na związki zaliczane do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym, w trakcie prowadzonych badań monitoringowych użytkownikom pomieszczeń mieszkalnych nie stawiano żadnych ograniczeń związanych z eksploatacją pomieszczenia, m.in. z częstotliwością użycia środków czystości, czy wentylacji pomieszczeń. W ten sposób uzyskano szerokie spektrum informacji o dobowej zmienności stężeń związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym w trakcie codziennej, rutynowej eksploatacji pomieszczeń mieszkalnych.

Oznaczone średniomiesięczne stężenia α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu i dwunastogodzinne średnie ważone w czasie stężenia (dzień i noc) wraz z wartością liczbowa odchylenia standardowego oraz minimalne i maksymalne stężenia trzech monoterpenu odnotowane w powietrzu wewnętrznym w wybranych do badań pomieszczeniach mieszkalnych zestawiono w Tabeli 9.

Porównując uzyskane wyniki można zauważyć, iż największe średniomiesięczne stężenia α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu odnotowano w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniach A1 i A7. Ponadto, z wyjątkiem pomieszczenia A7, uzyskane średniomiesięczne stężenia d-limonenu były największe spośród trzech oznaczanych monoterpenu w powietrzu wewnętrznym wszystkich sześciu monitorowanych pomieszczeń mieszkalnych.

Analizując uzyskane wyniki w oparciu o informacje zawarte w kwestionariuszu osobowym można zaobserwować różnice w wartościach liczbowych średniomiesięcznych stężeń α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym w zależności od cech, którymi charakteryzowały się pomieszczenia mieszkalne np. rodzaju materiału z którego wykonane były elementy wyposażenia lub modelu zachowań, który prezentowali użytkownicy np. użycie odświeżaczy do powietrza. Przykładowo, największe średniomiesięczne stężenie α -pinenu ($989 \mu\text{g m}^{-3}$) odnotowano w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniu A7, w którym podstawowym materiałem (surowcem), z którego wykonano elementy wyposażenia było drewno i materiały drewnopochodne (Tabela 9). Największe średniomiesięczne stężenia d-limonenu ($523 \mu\text{g m}^{-3}$, $476 \mu\text{g m}^{-3}$) odnotowano z kolei w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniach A1 i

A2, w których zgodnie z informacjami zawartymi w kwestionariuszu, stwierdzono często użycie różnego rodzaju odświeżaczy do powietrza, w których jako substancje „maskujące – usuwające” nieprzyjemne zapachy stosowane są związki z grupy terpenów np. d-limonen.

4.1.1 Porównanie poziomów zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenów uzyskanych w trakcie dwóch kampanii pomiarowych

W celu uzyskania możliwie szerokiego spektrum informacji na temat dobowej zmienności poziomów zawartości α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym w każdym z wybranych pomieszczeń mieszkalnych prowadzono dwie niezależne kampanie pomiarowe.

Dobę podzielono na dwa przedziały czasowe (6:00-18:00 oraz 18:00-6:00), mając na uwadze fakt, iż w okresie jesienno-zimowym, w trakcie normalnego dnia pracy, intensywne przejawy aktywności uczestników obserwuje się w godzinach 18:00-21:00.

Oceniając stężenia α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu oznaczone w powietrzu siedmiu wybranych pomieszczeń mieszkalnych należy indywidualnie rozpatrywać wyniki uzyskane dla dwóch nowo wyremontowanych pomieszczeń A5 i A7. W tym miejscu należy podkreślić, że pomieszczenie mieszkalne A5, w przeciwieństwie do pomieszczenia A7 pozostało nieumeblowane i niezamieszkałe przez cały okres ekspozycji próbników pasywnych (Tabela 8).

Porównując uzyskane wartości stężeń, odnotowane w pomieszczeniu A7, w okresie 30 dni i 1 roku po zakończeniu prac wykończeniowych można zauważyć, iż stężenia α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu były większe bezpośrednio po zakończeniu prac remontowych. Przykładowe chromatogramy obrazujące zróżnicowanie poziomów zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenów i oznaczonych w próbkach pobranych w pomieszczeniu mieszkalnym A7 po 30 dniach i po 1 roku od zakończeniu prac remontowych przedstawiono na Rysunku 14. Porównując chromatogramy uzyskane z wykorzystaniem zestawu GC-MS, w którym detektor – spektrometr mas pracował w trybie monitorowania całkowitego prądu jonowego (TIC) można zaobserwować dużo bardziej złożony skład powietrza w okresie bezpośrednio po zakończeniu prac wykończeniowych.

Tabela 9. Uśrednione stężenia związków zaliczanych do grupy monoterpenów oznaczone w powietrzu wewnętrznym wybranych pomieszczeń mieszkalnych

Symbol mieszkania	Lokalizacja	Związki zaliczane do grupy monoterpenów														
		α-pinen [μg m ⁻³]					3-karen [μg m ⁻³]					d-limonen [μg m ⁻³]				
		¹ C ± SD ⁴⁾	² D	³ N	Min	Max	C ± SD	D	N	Min	Max	C ± SD	D	N	Min	Max
A-1	Gdynia	210±133	280±207	178±149	13	740	219±142	247±178	222±149	<LOQ	572	513±354	523±381	504±363	20	1232
A-2	Gdynia	⁵⁾ <LOD	<LOD	<LOD	-	-	78±46	85±33	64±42	<LOQ	443	476±226	486±330	467±292	96	1261
A-3	Gdańsk	103±62	116±37	76±36	51	218	51±33	59±25	64±40	<LOQ	163	320±230	351±160	300±145	24	823
A-4	Gdańsk	89±35	65±15	113±45	<LOQ	517	78±59	75±35	72±45	<LOQ	383	392±229	388±145	396±165	12	1170
A-5	Gdańsk	157±79	192±71	103±51	66	280	56±36	67±33	22±9	22	100	227±124	325±116	130±99	20	460
A-6	Gdańsk	149±88	171±149	128±122	27	381	46±32	61±14	20±5	<LOQ	147	230±153	206±103	245±139	54	440
A-7	Gdańsk	989±278	851±125	1080±235	692	1259	373±153	270±145	441±150	155	579	344±87	395±210	244±120	240	395

¹)C- średniomiesięczne stężenie związków zaliczanych do grupy monoterpenów

²)D-12-sto godzinne średnie ważone w czasie stężenie związków zaliczanych do grupy monoterpenów odnotowane dla przedziału czasowego 6:00-18:00

³)N-12 -sto godzinne średnie ważone w czasie stężenie związków zaliczanych do grupy monoterpenów odnotowane dla przedziału czasowego 18:00-6:00

⁴)SD-wartość liczbową odchylenia standardowego stężenia związków zaliczanych do grupy monoterpenów

⁵)<LOD (dla 12-sto godzinnej ekspozycji próbników pasywnych dla: α-pinenu LOD = 7μg m⁻³, 3-karenu LOD = 6μg m⁻³, d-limonenu LOD = 2μg m⁻³)

Min- minimalne stężenie związków zaliczanych do grupy monoterpenów odnotowane w trakcie prowadzonych badań

Max- maksymalne stężenie związków zaliczanych do grupy monoterpenów odnotowane w trakcie prowadzonych badań

Z kolei ekstrahując z otrzymanego chromatogramu TIC jony charakterystyczne dla związków zaliczanych do grupy monoterpenu (praca w układzie GC-EIMS SIM) można otrzymać chromatogram ukazujący, iż poziom zawartości tych związków w okresie bezpośrednio po zakończeniu prac remontowych (30 dni) jest również dużo wyższy niż po 1 roku od zakończenia prac remontowych.

Uzyskane wyniki mogą być podstawą do stwierdzenia, że stężenia związków zaliczanych do grupy monoterpenu emitowane z powierzchni materiałów wyposażeniowych są największe w nowo wyremontowanych i nowo wyposażonych pomieszczeniach mieszkalnych i maleją wraz z wiekiem budynku.

Porównując wyniki uzyskane dla dwóch nowo wyremontowanych pomieszczeń A5 i A7 można zaobserwować, iż średniomiesięczne stężenia odnotowane dla α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniu A7 były znacznie większe niż średniomiesięczne stężenia tych związków w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniu A5. Dla α -pinenu średniomiesięczne stężenie ($989 \mu\text{g m}^{-3}$) odnotowane w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniu A7 aż 6,6 krotnie przekraczało średniomiesięczne stężenie tego związku ($157 \mu\text{g m}^{-3}$) w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniu A5 i aż 4,7-11 krotnie w powietrzu wewnętrznym w pozostałych pięciu pomieszczeniach mieszkalnych. Należy również zauważyć, iż średniomiesięczne stężenia α -pinenu ($157 \mu\text{g m}^{-3}$), 3-karenu ($56 \mu\text{g m}^{-3}$) i d-limonenu ($227 \mu\text{g m}^{-3}$) w powietrzu wewnętrznym pomieszczenia A5 nie różniły się w sposób znaczący od poziomów zawartości tych związków odnotowanych w powietrzu wewnętrznym pozostałych pomieszczeń mieszkalnych (Tabela 9).

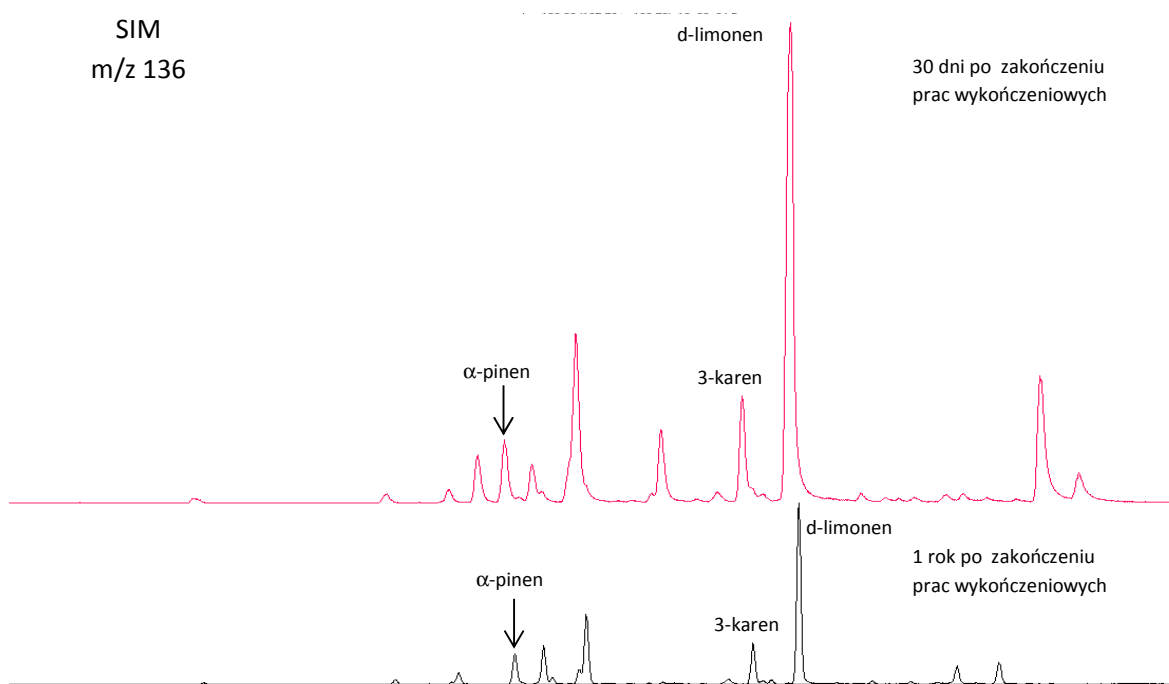
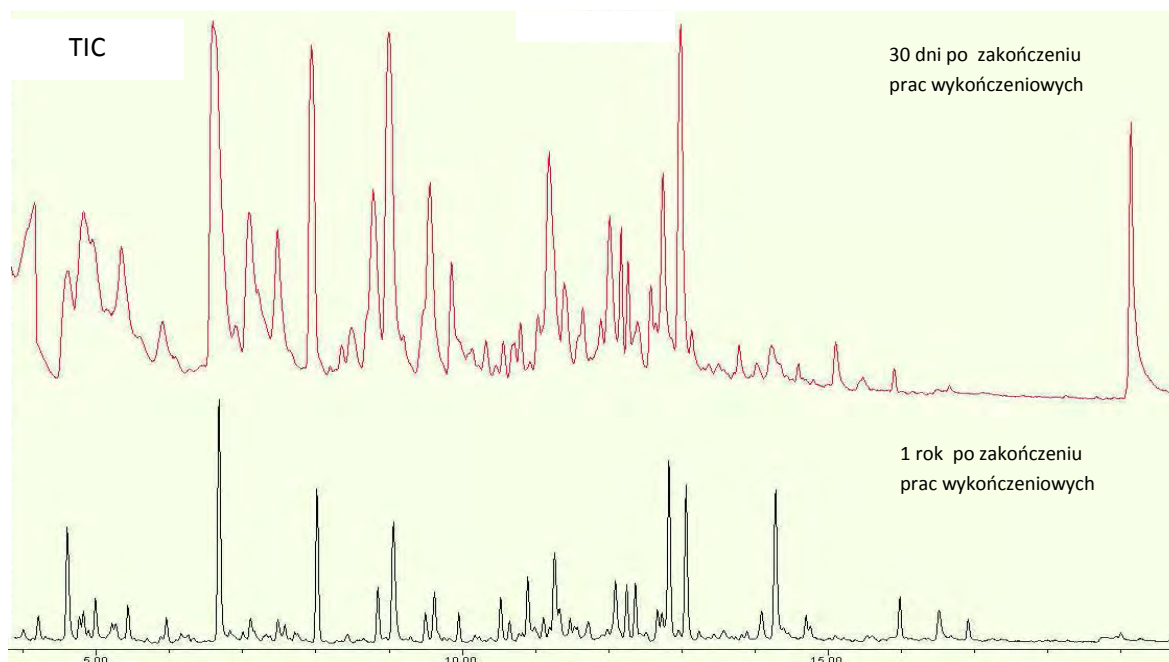
Znacznie większe średniomiesięczne stężenia α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu odnotowane w powietrzu wewnętrznym nowo wyremontowanego i w pełni wyposażonego pomieszczenia A7, w porównaniu do stężeń tych związków w powietrzu wewnętrznym pozostałych pomieszczeń, w tym również w nowo wyremontowanym, chociaż nie umeblowanym pomieszczenia A5 sugerują, iż wśród czynników wpływających na poziom zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym jest stopień wysycenia pomieszczenia przez materiały wyposażeniowe. Widoczne różnice w poziomach zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenu zaobserwowane pomiędzy dwoma nowo wyremontowanymi pomieszczeniami mieszkalnymi A5 i A7, zwłaszcza większe stężenia tych

związków w pomieszczeniu A7 mogą również świadczyć o istnieniu w nim dodatkowych źródeł emisji związanych z aktywnością człowieka, których obecności nie stwierdzono w pomieszczeniu A5, które nie ma lokatorów.

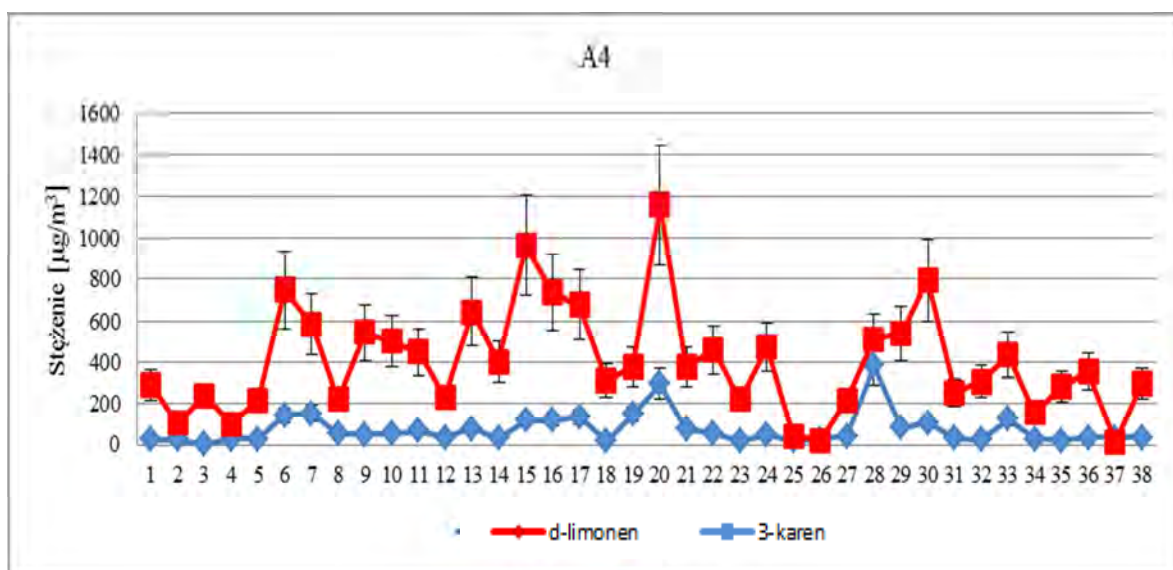
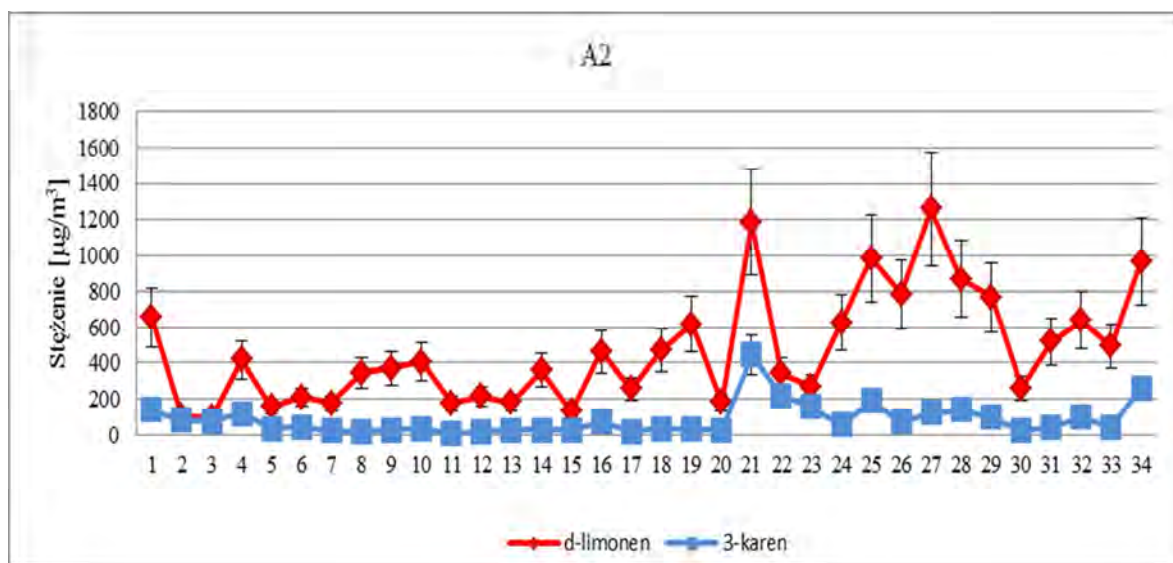
Średnie ważone w czasie stężenia dwunastogodzinne α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu, przedstawiono w Tabeli 9. Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że nie zaobserwowano istotnych różnic w poziomach zawartości tych związków odnotowanych w ciągu dnia i w ciągu nocy (Tabela 9). Nieznacznie większe średnie ważone w czasie stężenia dwunastogodzinne α -pinenu i d-limonenu odnotowano w ciągu dnia w powietrzu wewnętrznym 5 z 7 pomieszczeń mieszkalnych. Tylko w pomieszczeniach A4 i A7 odnotowane średnie ważone w czasie stężenia dwunastogodzinne α -pinenu i d-limonenu były większe w ciągu nocy (Tabela 9). Większe średnie ważone w czasie stężenia dwunastogodzinne d-limonenu odnotowane w ciągu nocy w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniach mieszkalnych A4 i A7 było najprawdopodobniej spowodowane aktywnością człowieka. Według informacji zawartych w kwestionariuszu osobowym, wzmożona aktywność mieszkańców (np. gotowanie, sprząatanie, pranie) w wymienionych pomieszczeniach przypadała właśnie na późne godziny wieczorne (19:00-22:00).

Analizując wyniki przedstawione w Tabeli 9 należy również zwrócić uwagę na dużą wartość liczbową odchylenia standardowego, co wskazuje na dużą zmienność stężeń związków zaliczanych do grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym w trakcie całej kampanii pomiarowej. Zmienność średnich ważonych w czasie stężeń dwunastogodzinnych 3-karenu i d-limonenu w trakcie całej kampanii pomiarowej w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniach mieszkalnych A2 i A4 w sposób graficzny przedstawiono na Rysunku 15.

Porównując uzyskane profile stężeń dla dwóch z trzech monoterpenów; 3-karenu i d-limonenu obecnych w powietrzu wewnętrznym wybranych pomieszczeń mieszkalnych można zauważyć, że mają one podobny przebieg.



Rys. 14. Przykładowe chromatogramy obrazujące różnicowanie poziomów zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenów oznaczonych w próbkach pobranych w pomieszczeniu mieszkalnym A7 po 30 dniach i po roku od zakończeniu prac budowlanych i remontowych.



Rys.15. Schematyczne przedstawienie dobowej zmienności poziomów zawartości d-limonenu i 3-karenu w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniach A2 i A4 w trakcie kampanii pomiarowej. Słupki błędów opisują niepewność pracy próbnika pasywnego

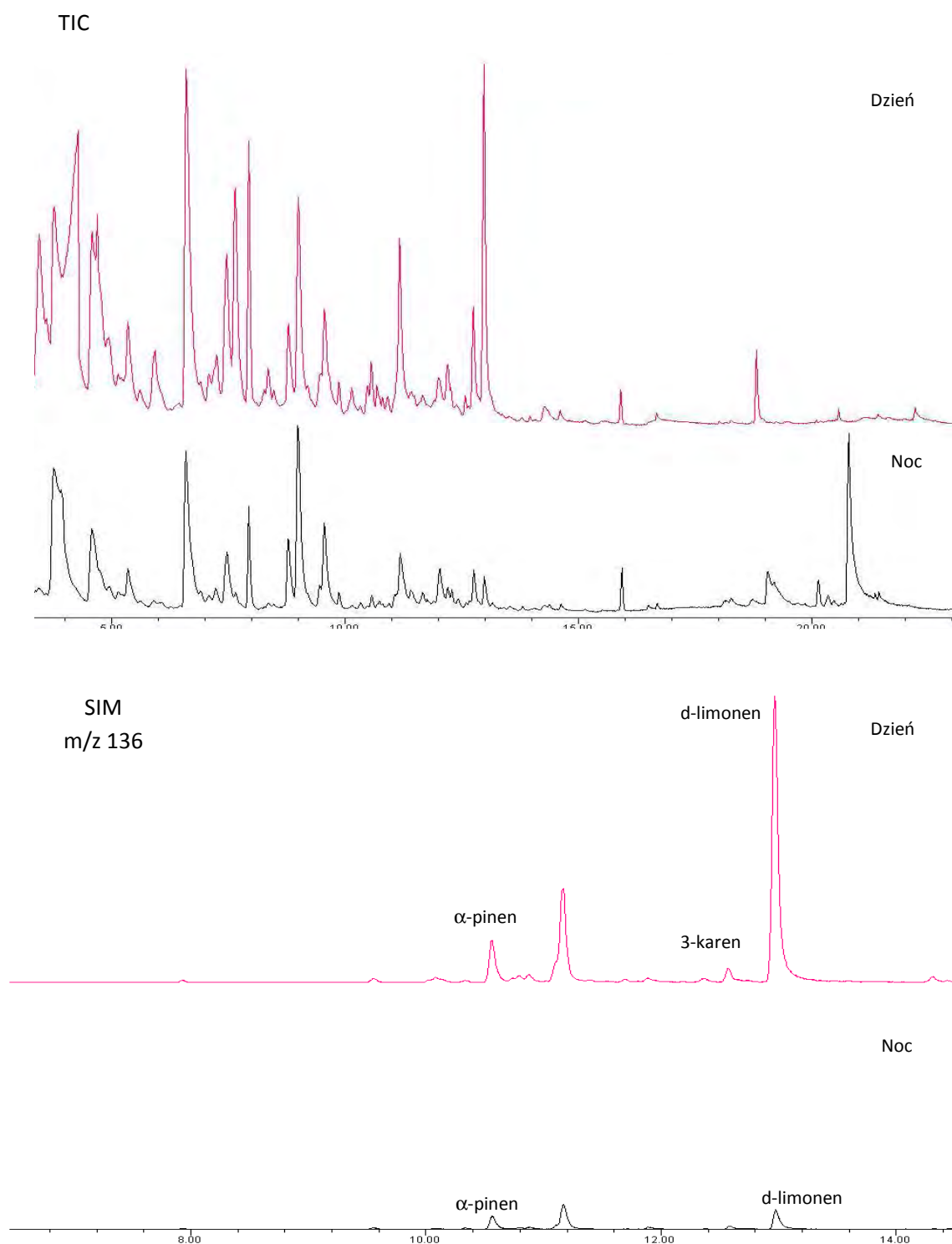
Pomimo widocznych różnic w poziomach zawartości d-limonenu i 3-karenu można zaobserwować, że gwałtowny wzrost stężenia chwilowego obydwu związków następował najczęściej w tych samych punktach czasowych kampanii pomiarowej (np. 21 dzień ekspozycji w pomieszczeniu A2, 20 dzień ekspozycji w pomieszczeniu A4), co może świadczyć o istnieniu

dotychczas, chwilowych źródeł emisji tych związków w powietrzu wewnętrznym. Porównując profile stężeń uzyskane dla 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym w pomieszczeniach A2 i A4 uwagę zwraca większa dobową zmienność stężeń d-limonenu w porównaniu do 3-karenu, co może wskazywać na większy, w przypadku d-limonenu, udział chwilowych źródeł emisji, związanych z aktywnością człowieka, w całkowitej emisji tego związku do powietrza wewnętrznego.

Większą dobową zmienność poziomów zawartości d-limonenu w powietrzu wewnętrznym, w porównaniu do 3-karenu można również tłumaczyć większą reaktywnością tego związku w reakcjach z utleniaczami obecnymi w powietrzu wewnętrznym. Potwierdzają to m.in. wartości liczbowe stałych szybkości reakcji d-limonenu z ozonem ($2,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i rodnikiem hydroksylowym ($1,71 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), które zgodnie z informacjami zawartymi w dostępnych źródłach literaturowych są odpowiedni dwu- i trzykrotnie większe niż stałe szybkości reakcji 3-karenu, co potwierdza większą reaktywność d-limonenu w porównaniu do 3-karenu i może być powodem większej dobowej amplitudy stężeń tego związku w powietrzu wewnętrznym.

Potwierdzeniem dla tezy mówiącej o tym, że reaktywność związków zaliczanych do grupy monoterpenów może w podobnym stopniu jak aktywność użytkowników wpływać na dobową amplitudę poziomów zawartości tych związków w powietrzu wewnętrznym mogą być również wartości liczbowe odchylenia standardowego, które dla stężeń trzech monoterpenów w pomieszczeniu A5 stanowiły od 50 do 60% wartości średniej, pomimo że pomieszczenie A5 pozostało niezamieszkałe przez cały okres ekspozycji próbników pasywnych, co zapewniło możliwość eliminacji udziału chwilowych źródeł emisji związków zaliczanych do grupy monoterpenów, a wynikających z aktywności użytkowników pomieszczeń.

Dobową zmienność w składzie powietrza wewnętrznego w sposób obrazowy przedstawiają chromatogramy uzyskane dla próbek pobranych w ciągu dnia i w ciągu nocy w pomieszczeniu mieszkalnym A4 (Rysunek 16). Porównując uzyskane chromatogramy (detektor MS pracujący w trybie TIC) można zaobserwować, że skład powietrza wewnętrznego był różny w zależności od pory dnia.



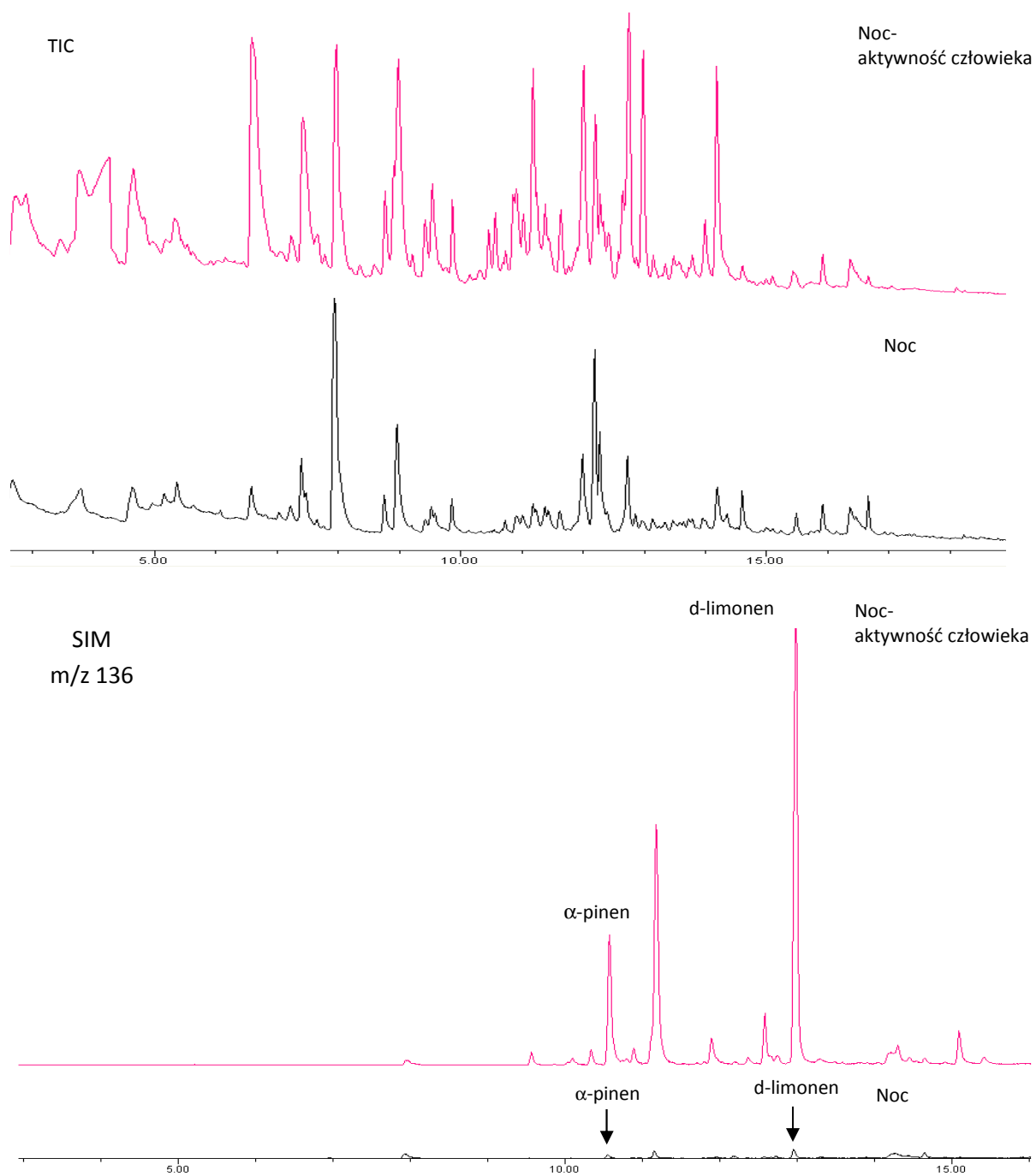
Rys. 16. Przykładowe chromatogramy uzyskane w trybie monitorowania całkowitego prądu jonowego (TIC) oraz w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM) w trakcie analizy próbek analitów zebranych w trakcie dnia i nocy w pomieszczeniu mieszkalnym A4.

Większe poziomy zawartości większości zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego odnotowano w ciągu dnia. Analogicznie większe stężenia związków zaliczanych do grupy monoterpenów zaobserwowano dla okresu od 6:00 do 18:00 (chromatogram uzyskany w trybie pracy detektora EIMS - monitorowania wybranych jonów SIM).

Porównując uzyskane chromatogramy na uwagę zasługuje przede wszystkim duża różnica pomiędzy poziomami zawartości d-limonenu odnotowanymi w ciągu dnia i w ciągu nocy, co może potwierdzać sugestię na temat większego udziału chwilowych źródeł emisji związanych z aktywnością człowieka w całkowitej emisji tego związku w powietrzu wewnętrznym oraz większej reaktywności d-limonenu w porównaniu do pozostałych związków zaliczanych do grupy monoterpenów.

Wpływ określonych zachowań człowieka na skład powietrza wewnętrznego ilustrują chromatogramy uzyskane podczas analizy próbek analitów pobranych w pomieszczeniu A4 w ciągu dwóch kolejnych nocy, charakteryzujących się różnym stopniem aktywności użytkowników pomieszczeń. Na podstawie informacji zawartych w kwestionariuszu osobowym wiadomym jest, że w 8 dobie ekspozycji próbników pasywnych w pomieszczeniu mieszkalnym A4 odnotowano wzrost zużycia produktów zawierających w swoim składzie związki zaliczane do grupy monoterpenów. Porównując chromatogramy uzyskane w trybie monitorowania całkowitego prądu jonowego (TIC) można zaobserwować dużo bardziej skomplikowany skład powietrza wewnętrznego w nocy w trakcie, gdy w monitorowanym pomieszczeniu odbywało się suszenie odzieży. Natomiast, porównując chromatogramy uzyskane w trybie pracy SIM spektrometru mas można zaobserwować wzrost poziomów zawartości trzech monitorowanych monoterpenów w powietrzu wewnętrznym w trakcie suszenia odzieży w stosunku do nocy poprzedniej. Przykładowo średnie ważone w czasie stężenia dwunastogodzinne d-limonenu ($542 \mu\text{g m}^{-3}$) odnotowane w 8 dobie ekspozycji próbników pasywnych ponad 2-krotnie przekraczało dwunastogodzinne średnie ważone w czasie stężenie tego związku odnotowane w powietrzu wewnętrznym w ciągu poprzedniej nocy ($220 \mu\text{g m}^{-3}$).

Uzyskane wyniki mogą być podstawą do stwierdzenia, że aktywność człowieka związana z użyciem produktów zawierających w swoim składzie związki zaliczane z grupy monoterpenów może wpływać na poziom stężenia chwilowego tych związków w powietrzu wewnętrznym.



Rys. 17. Przykładowe chromatogramy uzyskane w trybie monitorowania prądu stałego (TIC) oraz w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM) wyniku analizy próbek pobranych w trakcie dwóch kolejnych nocy w pomieszczeniu mieszkalnym A4.

Ma to istotne znaczenie szczególnie w przypadku d-limonenu, który zgodnie z informacjami zawartymi na etykietach produktów dostępnych komercyjnie wchodzi w skład licznych kompozycji zapachowych stosowanych w różnego rodzaju odświeżaczach do powietrza, świecach zapachowych, środkach czystości i kosmetykach.

4.1.2 Ocena korelacji pomiędzy stężeniami związków zaliczanych do grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym wybranych pomieszczeń mieszkalnych

Zależność pomiędzy stężeniami α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym wybranych do badań pomieszczeń mieszkalnych zbadano wykorzystując korelację Pearsona. Wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona (r) dla stężeń α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu przedstawiono w Tabeli 10.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że wartości liczbowe współczynników korelacji pomiędzy stężeniami 3-karenu i d-limonenu w pomieszczeniach A1-A4 były w zakresie 0,66-0,70, co świadczy o silnej, dodatniej korelacji i może sugerować, że związki te pochodzą z tych samych endogennych źródeł emisji. Z kolei w pomieszczeniach A3, A5 i A7 stwierdzono występowanie silnej korelacji pomiędzy stężeniami α -pinenu i 3-karenu (r : 0,81-0,92). Różnice w wartościach liczbowych współczynników korelacji r pomiędzy stężeniami α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w wybranych pomieszczeniach mieszkalnych nie wykluczają faktu że związki te mogą być emitowane do powietrza wewnętrznego na skutek tych samych czynności wykonywanych przez użytkowników, mogą natomiast wynikać z dużej, różnorodności stosowanych przez użytkowników kosmetyków, środków czystości i odświeżaczy do powietrza, które różnią się między sobą składem i zawartością związków zaliczanych do grupy monoterpenów. W przypadku odświeżaczy do powietrza, w skład określonej kompozycji zapachowej wchodzi zwykle grupa 4-6 związków zmieszanych w odpowiednich proporcjach, wśród których jeden związek jest składnikiem dominującym i odpowiedzialnym za uzyskanie charakterystycznej nuty zapachowej. W przypadku odświeżaczy do powietrza o zapachu owoców cytrusowych np. składnikiem dominującym jest najczęściej d-limonen, jednak związek ten jest również obecny w innych kompozycjach zapachowych np. kwiatowych z tym, że w odpowiednio zmienionych proporcjach.

Tabela 10. Wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona (r) wyznaczone w celu oceny stopnia zależności pomiędzy stężeniami α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym siedmiu pomieszczeń mieszkalnych wybranych do badań

A1			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	0,23	1,00	
d-limonen	0,28	0,69	1,00
A2			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	-	1,00	
d-limonen	-	0,66	1,00
A3			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	0,92	1,00	
d-limonen	-0,01	0,70	1,00
A4			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	0,11	1,00	
d-limonen	0,56	0,67	1,00
A5			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	0,92	1,00	
d-limonen	0,24	0,45	1,00
A6			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	0,25	1,00	
d-limonen	0,04	0,33	1,00
A7			
	α -pinen	3-karen	d-limonen
α -pinen	1,00		
3-karen	0,81	1,00	
d-limonen	0,005	-0,15	1,00

4.1.3 Podsumowanie

Wyniki badań uzyskane w ramach realizacji pracy doktorskiej ukierunkowane na oszacowanie stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez związki zaliczane do grupy monoterpenu mogą być podstawą do sformułowania następujących wniosków:

- poziomy zawartości związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym zależą od rodzaju oraz stopnia wysycenia pomieszczenia zamkniętego

materiałami wewnętrznymi i są zwykle większe w nowo wybudowanych i nowo umeblowanych pomieszczeniach.

- obecność związków z grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym, jak również dobową zmienność stężeń tych związków są wynikiem procesów i przemian, którym związki te ulegają w powietrzu wewnętrznym, jak również charakterystycznej dla danego pomieszczenia zamkniętego aktywności użytkowników.
- rutynowe czynności związane z użyciem produktów zawierających w swoim składzie związki zaliczane do grupy monoterpenów, takich jak odświeżacze do powietrza, środki czystości, świece zapachowe i kosmetyki oraz częstotliwość wentylacji pomieszczeń mogą znacząco wpływać na chwilowe podniesienie poziomów zawartości związków z grupy monoterpenów w powietrzu wewnętrznym.
- silna dodatnia korelacja odnotowana pomiędzy stężeniami 3-karenu i d-limonenu oraz 3-karenu i α -pinenu w powietrzu wewnętrznym sugeruje, że związki te pochodzą z tych samych endogennych źródeł emisji.

4.2 Ocena poziomów zawartości związków z grupy średniolotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym

Istotnym parametrem w ocenie jakości środowiska wewnętrznego jest obecność w nim związków z grupy średniolotnych związków organicznych, przede wszystkim związków z grupy PBDE. Związki te są emitowane do powietrza wewnętrznego przez elementy wyposażenia pomieszczeń, takie jak meble, dlatego nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie ich obecności ze środowiska wewnętrznego. Według informacji opublikowanych w dostępnych źródłach literaturowych każdego dnia człowiek może mieć styczność z blisko 100 przedmiotami, zawierającymi w swoim składzie związki z grupy PBDE.

Lipofilowy charakter związków z grupy PBDE sprawia, że wykazują one tendencję do bioakumulacji w tkankach organizmów żywych. Wiedza na temat mechanizmów działania związków z grupy PBDE w organizmie człowieka w dalszym ciągu pozostaje niepełna i wymaga uzupełnienia, jednak wyniki badań, które można znaleźć w literaturze naukowej

sugerują że ekspozycja organizmu na związki z grupy PBDE może stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia.

W ramach realizacji pracy doktorskiej podjęto próbę oszacowania stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez związki z grupy PBDE.

Zdolność kurzu do pochłaniania związków organicznych, w tym także związków z grupy PBDE sprawia, że kurz domowy może stanowić istotne źródło informacji na temat narażenia człowieka na te związki w środowisku wewnętrznym. W tym celu opracowano procedurę analityczną, która umożliwiła wykrycie i oznaczenie związków z grupy PBDE w próbkach kurzu, co na dalszym etapie pozwoliło na oszacowania wielkości ekspozycji organizmu człowieka na związki z grupy PBDE obecne w środowisku wewnętrznym.

4.2.1 Porównanie przydatności wybranych technik ekstrakcji analitów z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) z próbek kurzu

Proces ekstrakcji analitów z próbek kurzu z wykorzystaniem odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych jest kluczowym etapem przenoszenia zanieczyszczeń z matrycy pierwotnej do matrycy wtórnej. Zarówno wybór odpowiedniej techniki ekstrakcji, jak i rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników organicznych są kluczowymi etapami procedury analitycznej, od których zależy uzyskanie wiarygodnej informacji analitycznej.

W ramach realizacji pracy doktorskiej zweryfikowano przydatność trzech wybranych technik izolacji związków z grupy PBDE z próbek kurzu:

- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE),
- ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami.

Porównano również przydatność wybranych rozpuszczalników i mieszanin rozpuszczalników organicznych zastosowanych w charakterze ekstrahenta:

- n-Heksan,
- DCM-n-heksan (1:1 v/v),
- n-Heksan-aceton (3:1 v/v)
- toluen

Zapewniło to możliwość wyboru szybkiej i uniwersalnej techniki izolacji analitów, charakteryzującej się największą efektywnością ekstrakcji związków z grupy PBDE z próbek kurzu, przy niewielkim zużyciu rozpuszczalników organicznych.

Wyniki uzyskane w trakcie badań, których celem było porównanie przydatności trzech wybranych technik ekstrakcji analitów z grupy PBDE z próbek kurzu zestawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Informacje na temat odzysku oraz parametrów prowadzenia procesu izolacji analitów z grupy PBDE z próbek kurzu z wykorzystaniem trzech technik ekstrakcji

Technika ekstrakcji	Parametr			
	% Odzysk analitów z grupy PBDE		Czas procesu ekstrakcji	Zużycie rozpuszczalników organicznych
	F-BDE-47	F-BDE-183		
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta	80-83	76-82	24h	250 ml
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu	77-97	124-132	16 minut	30 ml
Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami	50-60	62-82	60 minut	100 ml

Analizując wyniki przedstawione w Tabeli 11 można zaobserwować, że największy odzysk analitów z grupy PBDE uzyskano z zastosowaniem techniki ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE):

- 77-97% dla związku F-BDE-47
- 124-132% dla związku F-BDE-183.

Tylko nieznacznie większy odzysk związków F-BDE-47 i F-BDE-183 uzyskano w przypadku zastosowania tej techniki, gdy ekstrahentem była mieszanina rozpuszczalników n-heksan-DCM (1:1, v/v) 97-132%, niż gdy w charakterze ekstrahenta zastosowano n-heksan 77-124%. Duży odzysk analitów z grupy PBDE (76-83%) uzyskano także z zastosowaniem mieszaniny rozpuszczalników n-Heksan-aceton (3:1, v/v) w aparacie Soxhleta, przy czym odnotowany odzysk dla związku F-BDE-183 był znacznie mniejszy w porównaniu do odzysku uzyskanego z zastosowaniem techniki ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE). Szczegółowe informacje na temat odzysku związków F-BDE-47 i F-BDE-183 z wykorzystaniem wybranych technik ekstrakcji oraz rozpuszczalników i mieszanin rozpuszczalników organicznych przedstawiono na Rysunku 18.

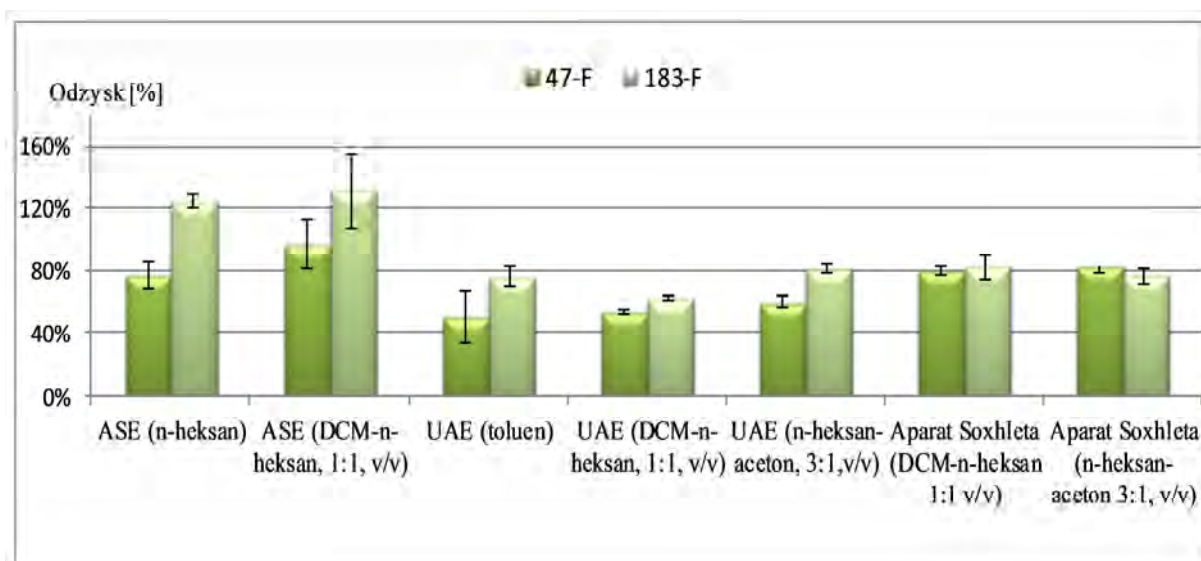
Oceniając chromatogramy otrzymane w trakcie analizy chromatograficznej próbek ekstraktów uzyskanych z wykorzystaniem ekstrakcji mieszaniną rozpuszczalników n-heksan-aceton (3:1, v/v) w charakterze ekstrahenta i wspomaganą ultradźwiękami, zaobserwowano

podniesienie linii podstawowej na chromatogramie, w czasie retencji pomiędzy 6 a 12 minutą, co znacznie utrudniło proces wykrycia i niekorzystnie wpłynęło na czułość oznaczenia związków z grupy PBDE, zawierających od trzech do pięciu atomów bromu w cząsteczce.

W przypadku zastosowania toluenu w charakterze ekstrahenta wysoka temperatura wrzenia (111°C) utrudniła odparowanie nadmiaru rozpuszczalnika na dalszych etapach procedury analitycznej. Odnotowany mniejszy odzysk analitów z grupy PBDE w porównaniu do pozostałych rozpuszczalników organicznych ostatecznie przesądził o nieprzydatności toluenu jako rozpuszczalnika na etapie izolacji związków z grupy PBDE z próbek kurzu.

Porównanie wybranych technik ekstrakcji pod względem czasochłonności i zużycia rozpuszczalników organicznych jednoznacznie potwierdziło, że w porównaniu do ekstrakcji rozpuszczalnikiem w aparacie Soxhleta, ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE) jest znacznie mniej czasochłonna i nie wymaga zużycia dużych ilości rozpuszczalników.

Ponadto ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu (ASE) jest techniką charakteryzującą się wysokim stopniem automatyzacji, co w istotny sposób zmniejsza ryzyko popełnienia błędu na etapie przygotowania próbek do analizy.



Rys. 18. Odzysk związków F-BDE-47 i F-BDE-183 z wykorzystaniem porównywanych technik ekstrakcji oraz różnych rozpuszczalników i ich mieszanin

4.2.2 Ocena przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych

Próbki kurzu, ze względu na skomplikowaną strukturę fizykochemiczną matrycy wymagają zastosowania dodatkowego etapu oczyszczania otrzymanego ekstraktu rozpuszczalnikowego. Oczyszczanie ekstraktu rozpuszczalnikowego pozwala na usunięcie składników niepożądanych, które mogłyby powodować utrudnienia na dalszych etapach procedury analitycznej, przede wszystkim na etapie wykrycia i oznaczania ilościowego z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej sprzężonej z różnymi technikami detekcji.

Wyniki uzyskane w trakcie badań modelowych, mających na celu zweryfikowanie przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych zestawiono w Tabeli 12. Największy odzysk dla związków z grupy PBDE zawierających od trzech do czterech atomów bromu w cząsteczce (BDE-28 i BDE-47) uzyskano dla kolumnienek wypełnionych złożem sorbentu typu *Florisil* oraz kombinacji sorbentów *Florisil*-tlenek glinu (III) i żel krzemionkowy-H₂SO₄-tlenek glinu (III). Jednocześnie najmniejszy odzysk dla związków zawierających powyżej 7 atomów bromu w cząsteczce: BDE-183 i eteru dekabromodifenylowego (BDE-209) uzyskano dla kolumnienek wypełnionych złożem sorbentu typu *Florisil* oraz kombinacji sorbentów *Florisil*-tlenek glinu (III).

Ze względu na skomplikowaną strukturę fizyko-chemiczną matrycy, jaką jest kurz, przydatność wytypowanych do badań modelowych sorbentów i kombinacji sorbentów do usuwania związków przeszkadzających zweryfikowano również w oparciu o wyniki badań próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych uzyskanych z próbek rzeczywistych.

Porównanie chromatogramów uzyskanych w trakcie analizy chromatograficznej próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych z próbek kurzu, oczyszczonych z wykorzystaniem wybranych materiałów sorpcyjnych wykazały, że stopień oczyszczenia ekstraktów z wykorzystaniem kolumnienek wypełnionych złożem sorpcyjnym typu *Florisil* oraz kombinacji sorbentów *Florisil*-tlenek glinu (III) był niewystarczający, co ostatecznie potwierdziło konkurencyjność kolumnienek wypełnionych kombinacją sorbentów żel krzemionkowy-H₂SO₄-tlenek glinu (III) w stosunku do pozostałych materiałów sorpcyjnych.

Tabela 12. Odzysk analitów w trakcie badań modelowych przeprowadzonych w celu zweryfikowania przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania i frakcjonowania ekstraktów.

Anality z grupy PBDE	Odzysk [%]					
	Złoże sorpcyjne kolumnienki SPE do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych					
	¹⁾ 1	2	3	4	5	6
BDE-28	105	99	85	106	103	94
BDE-47	89	90	71	98	100	89
BDE-99	75	84	63	84	93	78
BDE-100	82	87	67	91	98	88
BDE-153	66	76	55	72	90	80
BDE-154	73	83	63	86	87	76
BDE-183	64	87	72	77	88	85
BDE-209	75	80	89	63	78	80

¹⁾1-Złoże sorpcyjne typu *Florisil*

2-Złoże sorpcyjne typu *Alumina* (tlenek glinu III)

3- Kombinacja sorbentów: kwaśny żel krzemionkowy żel krzemionkowy

4- Kombinacja sorbentów *Florisil-Alumina*

5-Kombinacja sorbentów: kwaśny żel krzemionkowy-*Alumina*

6- Wielowarstwowe złoże sorbenta; -żel krzemionkowy modyfikowany 10% AgNO₃ - żel krzemionkowy - 3% H₂O - żel krzemionkowy- H₂SO₄ - żel krzemionkowy - 3% H₂O.

4.2.3 Walidacja procedury analitycznej oznaczania zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

4.2.3.1 Wyznaczanie krzywych kalibracyjnych

W trakcie prowadzenia badań jako jedną z metod oznaczenia ilościowego zastosowano technikę wzorca wewnętrznego. Wyznaczono zależność pomiędzy stosunkiem powierzchni piku analitu do powierzchni piku wzorca, a stosunkiem stężenia analitu do stężenia wzorca w roztworach kalibracyjnych. Na podstawie uzyskanych punktów pomiarowych (z których każdy był średnią z dwóch równoległych oznaczeń) sporządzono krzywe kalibracyjne.

W przypadku związków z grupy PBDE zawierających od trzech do ośmiu atomów bromu w cząsteczce (BDE-28,-47,-99,-100,-153,-154 i-183) krzywe kalibracyjne dla układu, w którym oznaczenie końcowe prowadzono z wykorzystaniem detektora μ ECD obejmowały następujący zakres:

- 0,025-0,200 ng μ l⁻¹

W charakterze wzorców wewnętrznych zastosowano mieszaninę dwóch związków znaczonego atomem fluoru (F-BDE-47, F-BDE-183).

W przypadku związków z grupy PBDE zawierających od trzech do siedmiu atomów bromu w cząsteczce (BDE-28,-47,-99,-100,-153,-154) krzywe kalibracyjne dla układu w

którym oznaczenie końcowe prowadzono z wykorzystaniem spektrometru mas (MS) obejmowały następujący zakres:

- 0,020-0,200 ng μl^{-1}

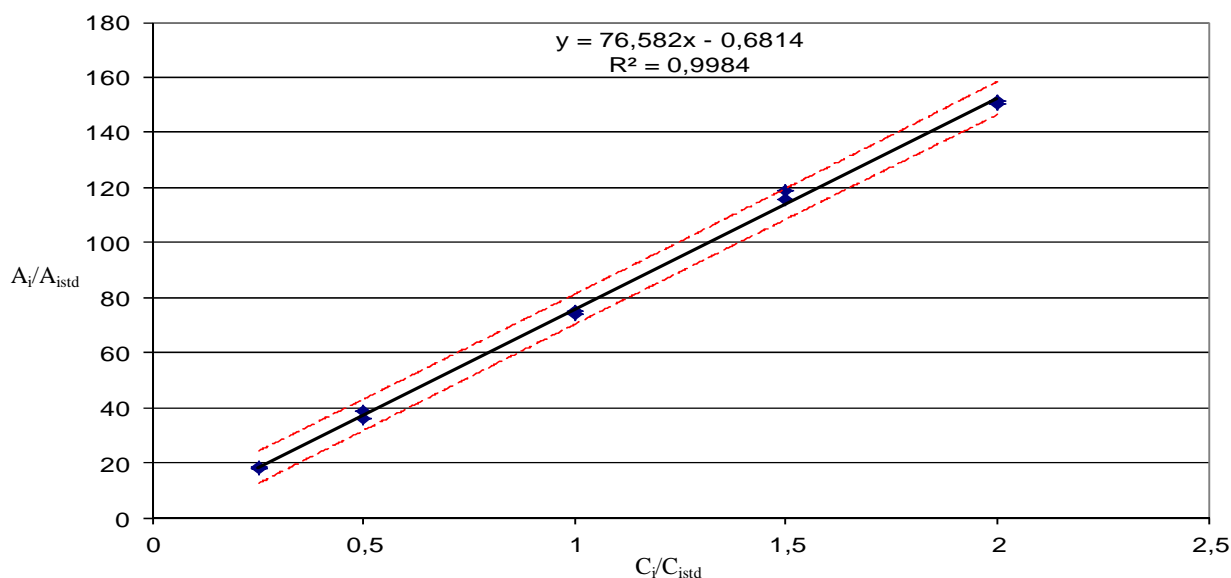
W charakterze wzorców wewnętrznych zastosowano mieszaninę 8 związków znaczonego izotopem węgla ^{13}C .

W przypadku eteru dekabromodifenyłowego (BDE-209) jako metodę oznaczenia ilościowego zastosowano technikę wzorca zewnętrznego. Ze względu na fakt, iż wyznaczona krzywa kalibracyjna nie była linią prostą w całym zakresie stężeń analitów, konieczny okazał się podział na dwa zakresy pomiarowe, które można było opisać przy pomocy liniowych równań regresji.

Dla eteru dekabromodifenyłowego (BDE-209) krzywe kalibracyjne obejmowały następujące zakresy:

- 0,1-0,5 ng μl^{-1}
- 0,5-4 ng μl^{-1}

Na Rysunku 19 przedstawiono przebieg przykładowej krzywej kalibracyjnej, którą sporządzono w oparciu o wyniki analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających anality z grupy PBDE, w układzie pomiarowym GC- μECD . Podstawowe parametry krzywych kalibracyjnych zestawiono natomiast w Tabeli 13.



Rys. 19. Przykładowa krzywa kalibracyjna uzyskana w układzie pomiarowym GC- μECD w trakcie analizy próbek roztworów wzorcowych zawierających związki BDE-28

4.2.3.2 Wyznaczanie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności dla układów pomiarowych GC-EIMS i GC- μ ECD

Wartość liczbową granicy wykrywalności dla układów pomiarowych GC-EIMS i GC- μ ECD została wyznaczona na podstawie oznaczenia zawartości analitów w próbkach roztworów wzorcowych i wynosiła dla różnych przedstawicieli związków z grupy PBDE od 0,0050 do 0,011 ng μ l⁻¹ (GC-EIMS) oraz 0,0013 do 0,014 ng μ l⁻¹ (GC- μ ECD) (Tabela 13). Wartość liczbową granicy wykrywalności dla układów pomiarowych GC - EIMS i GC- μ ECD, dla różnych przedstawicieli związków z grupy PBDE była w zakresie od 0,015 do 0,035 (GC- μ ECD) oraz od 0,0045 do 0,097 (GC-EIMS) ng μ l⁻¹.

W celu sprawdzenia poprawności wyznaczonej granicy oznaczalności zbadano czy spełnione są dwa warunki:

$$10 \text{ LOD} > C_{\min}$$

$$\text{LOD} < C_{\min}$$

gdzie:

C_{\min} - najmniejsze stężenie związków z grupy PBDE w roztworze wzorcowym.

Warunki te zostały spełnione dla każdego z badanych związków, czyli można stwierdzić, że granice oznaczalności zostały wyznaczone prawidłowo.

4.2.3.3. Wyznaczenie wartości liczbowej granicy wykrywalności i oznaczalności dla procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

W Tabeli 13 zestawiono wyznaczone wartości liczbowe podstawowych parametrów metrologicznych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu. Wartość granicy wykrywalności procedury analitycznej (MDL) wynosiła dla różnych przedstawicieli związków z grupy PBDE od 0,007 do 0,010 (GC-EIMS) i od 0,0038 do 0,011 ng μ l⁻¹ (GC- μ ECD), natomiast wartość granicy oznaczalności procedury analitycznej (MQL)

była dla różnych przedstawicieli z grupy PBDE w zakresie od 0,021 do 0,030 (GC-EIMS) oraz od 0,012 ng μl^{-1} do 0,067 ng μl^{-1} (GC- μ ECD).

4.2.3.4 Zakres pomiarowy procedury analitycznej

Wartości liczbowe współczynników regresji (R) były w zakresie 0,991 - 0,996 dla krzywych kalibracyjnej sporządzonych w układzie pomiarowym GC-EIMS natomiast w zakresie 0,997 - 0,998 dla krzywych kalibracyjnej sporządzonej w układzie GC- μ ECD, co w obu przypadkach świadczy o liniowości wskazań detektora w badanym zakresie stężeń analitów (Tabela 13).

4.2.3.5 Weryfikacja przydatności procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

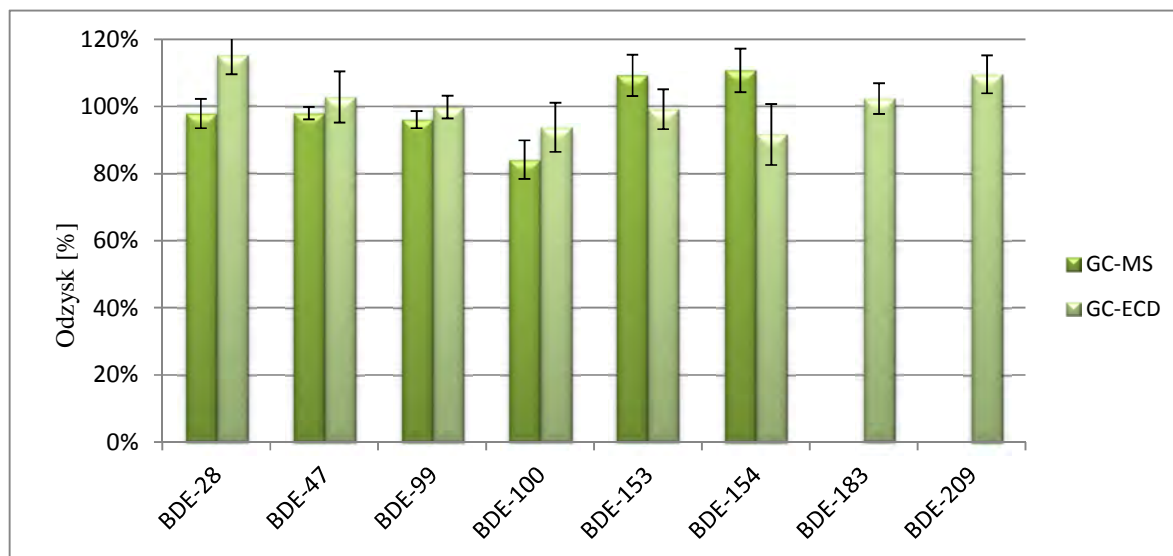
Wstępnie wyniki porównania efektywności wybranych technik ekstrakcji związków z grupy PBDE z próbek kurzu oraz badań modelowych przydatności wybranych materiałów sorpcyjnych do oczyszczania ekstraktów rozpuszczalnikowych pozwoliły na wytypowanie ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (dichlorometan- n- heksan 1:1 (v/v) w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia jako najbardziej optymalnej techniki izolacji związków z grupy PBDE z próbek kurzu oraz układu dwóch sorbentów: warstwa kwaśny żel krzemionkowy + warstwa *Alumina* (tlenek glinu III) zastosowanej do usuwania związków przeszkadzających.

Przydatność opracowanej procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu zweryfikowano następnie oznaczając zawartość wybranych przedstawicieli związków z grupy PBDE w próbkach materiału odniesienia SRM 2585. Wyniki oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach materiału odniesienia oraz wybrane parametry walidacyjne procedury analitycznej oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu zestawiono w Tabeli 14

Porównanie odzysku uzyskanego w trakcie analizy próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych z próbek materiału odniesienia SRM2585 w dwóch układach pomiarowych GC-MS i GC- μ ECD przedstawiono natomiast na Rysunku 20.

Tabela 13. Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury oznaczania zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

GC-EIMS														
Analit	Kalibracja						Liniowość		LOD [ng]	LOQ [ng]	MDL [ng g]	MQL [ng g]	Powtarzalność	
	Zakres stężeń krzywej kalibracyjnej [ng µl]		Równanie regresji liniowej (y=ax+b)				Współczynnik regresji R	CV [%]						
			A	B										
BDE-28	0,02-0,2		114	17			0,994	0,011	0,035	0,008	0,024	0,67-3,4		
BDE-47			50	29			0,993	0,0075	0,022	0,009	0,027	1,2-4,7		
BDE-99			56	-3,6			0,991	0,011	0,033	0,010	0,030	0,68-1,9		
BDE-100			48	11			0,993	0,0050	0,015	0,009	0,027	1,1-1,7		
BDE-153			45	7,6			0,995	0,011	0,033	0,007	0,021	1,9-4,3		
BDE-154			49	4,6			0,996	0,0064	0,019	0,007	0,021	2,6-11,1		
GC-µECD														
Analit	Kalibracja						Liniowość		LOD [ng]	LOQ [ng]	MDL [ng g]	MQL [ng g]	CV [%]	
	Zakres stężeń krzywej kalibracyjnej [ng µl]		Równanie regresji liniowej (y=ax+b)				Współczynnik regresji R							
			A	B										
BDE-28	0,025-0,2		76	-0,68			0,998	0,0039	0,011	0,0076	0,023	0,44-4,6		
BDE-47			83	-2,7			0,998	0,0015	0,0045	0,0038	0,012	0,11-2,6		
BDE-99			89	-2,7			0,997	0,0038	0,011	0,0097	0,029	0,18-2,5		
BDE-100			87	-0,47			0,997	0,0032	0,0097	0,011	0,033	0,31-7,1		
BDE-153			76	-2,3			0,998	0,0013	0,040	0,0081	0,025	0,16-2,4		
BDE-154			92	-6,1			0,998	0,0043	0,013	0,065	0,020	0,090-0,78		
BDE-183			74	-4,6			0,997	0,0090	0,027	0,008	0,024	1,5-1,9		
BDE-209	I zakres	II zakres	I		II		I zakres	II zakres					I	II
	0,1-0,5	0,5-4	A	b	A	b	0,997	0,998	0,0014	0,042	0,022	0,067	0,058-3,9	0,49-3,2



Rys. 20. Odzysk wybranych przedstawicieli związków z grupy PBDE z próbek materiału odniesienia w dwóch układach pomiarowych GC-MS i GC- μ ECD przy zastosowaniu opracowanej procedury analitycznej

4.2.4 Ocena przydatności techniki dodatku wzorca na etapie oznaczania związków grupy PBDE w próbkach kurzu

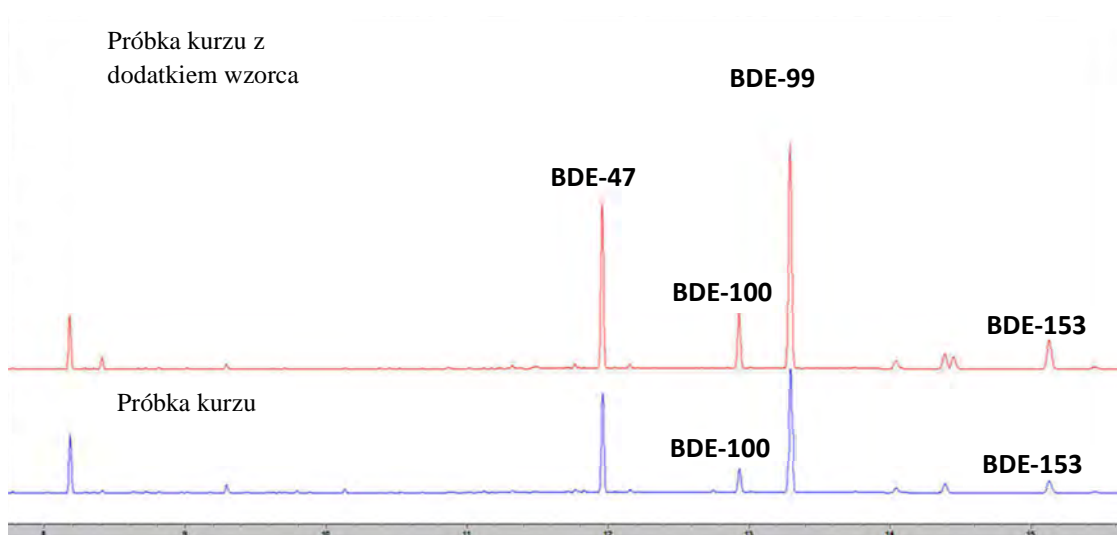
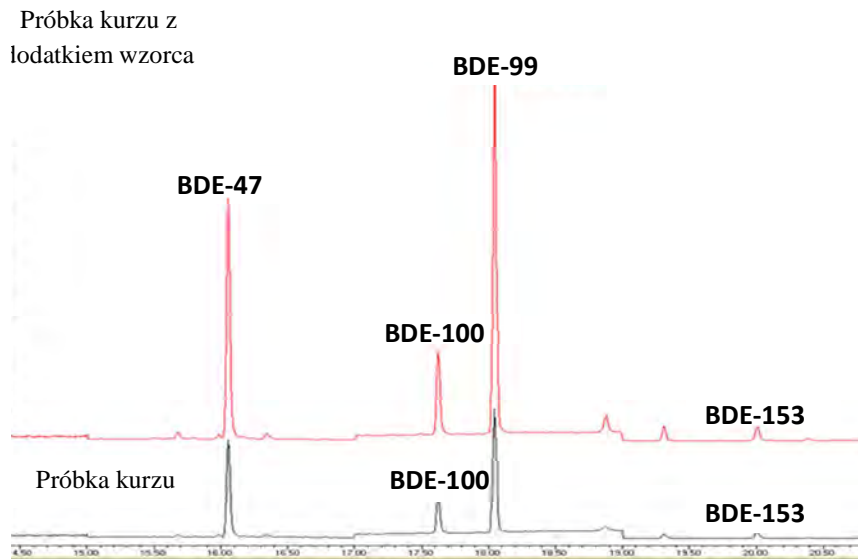
Jednym z celów realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej była próba oceny przydatności techniki dodatku wzorca jako metody stosowanej w celu potwierdzenia obecności oraz wstępnego oznaczenia ilościowego związków z grupy PBDE w próbkach charakteryzujących się złożonym składem matrycy. Wyniki badań uzyskane w trakcie analizy próbek kurzu potwierdziły przydatność metody dodatku wzorca do oznaczania związków z grupy PBDE wchodzących w skład tej samej mieszaniny handlowej; pentaBDE (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153), których zawartość w próbkach kurzu poddanych analizie była na zbliżonym poziomie. Porównując chromatogramy uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych z kurzu domowego, z dodatkiem i bez dodatku wzorca, z wykorzystaniem dwóch układów pomiarowych to znaczy;

- GC-EIMS,
- GC- μ ECD

Tabela 14. Wyniki weryfikacji przydatności procedury oznaczania zawartości związków z grupy PBDE w próbkach materiału odniesienia SRM 2585

Analit	Wartość certyfikowana ± rozszerzona niepewność (NIST SRM 2585)	Wartość oznaczona ± rozszerzona niepewność [ng g ⁻¹]	Poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	X _{ozn} - X _{odn}	$2 \times \sqrt{u_{ozn}^2 + u_{odn}^2}$	$ X_{ozn} - X_{odn} < 2 \times \sqrt{u_{ozn}^2 + u_{odn}^2}$	CV [%]	Wartość oznaczona ± rozszerzona niepewność [ng g ⁻¹]	Poprawność ± rozszerzona niepewność [%]	X _{ozn} - X _{odn}	$2 \times \sqrt{u_{ozn}^2 + u_{odn}^2}$	$ X_{ozn} - X_{odn} < 2 \times \sqrt{u_{ozn}^2 + u_{odn}^2}$	CV [%]
		GC-EIMS						GC-μECD					
BDE-28	47±4,4	46 ±14	98±8,8	1	29	+	4,3	53 ± 4,7	113 ± 9,6	6	11	+	5,6
BDE-47	497±46	487 ± 25	98± 9,4	10	109	+	1,8	511 ± 11,6	103 ± 10,2	14	47	+	7,7
BDE-99	892±53	857±71	96±6,2	42	177	+	2,7	890 ± 27	100 ± 6,2	2	180	+	3,3
BDE-100	145±11	122 ±5,8	84± 8,6	23	25	+	5,7	136 ± 8,1	94 ± 8,2	9	23	+	7,3
BDE-153	119±1	130 ±9,7	109± 4	11	20	+	6,2	118 ± 8,7	99 ± 3,8	1	9	+	6,3
BDE-154	84±2	93 ±3,7	111± 3,4	9	11	+	6,4	77 ± 8,4	83 ±5	7	9	+	7,6
BDE-183	43±3,5	Nie oznaczono	-	-	-	-	-	42 ± 12	102 ±10,4	1	19	+	11
BDE-209	2510±190	Nie oznaczono	-	-	-	-	-	2750 ± 165	110 ± 7	240	330	+	5,7

można uznać że technika dodatku wzorca może w przyszłości znaleźć szersze zastosowanie do badań wstępnych, mających na celu potwierdzenie obecności oraz oszacowanie zawartości określonych grup związków (np. zawierających określoną ilość atomów bromu w cząsteczce) zaliczanych do PBDE w próbkach środowiskowych.



Rys. 21. Przykładowe chromatogramy uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych z kurzu domowego, z dodatkiem i bez dodatku wzorca z wykorzystaniem dwóch układów pomiarowych GC-MS-SIM i GC- μ ECD

Uzyskane wyniki badań wskazują również na pewne ograniczenia techniki dodatku wzorca, których wyeliminowanie będzie wymagało prowadzenia dodatkowych badań uzupełniających. Utrudnienia te wynikały przede wszystkim z trudności w prawidłowym oszacowania ilości dodanego wzorca, która była bezpośrednio związana z poziomem zawartości oznaczanych związków w próbkach kurzu.

W trakcie prowadzenia badań dodatek wzorca oszacowano na podstawie danych dostępnych w opublikowanych źródłach literaturowych, co dla związków zawierających od jednego do trzech atomów bromu w cząsteczce okazało się trudne do zrealizowania ze względu na bardzo niski poziom zawartości tych związków w analizowanych próbkach kurzu. Trudności w prawidłowym oszacowaniu wielkości dodatku wzorca wynikały ponadto z dużo mniejszych stężeń związków z grupy PBDE (tri-heptaBDE) w próbkach kurzu, zebranego z powierzchni urządzeń elektronicznych w porównaniu do próbek kurzu domowego, jak również z dużej rozbieżności poziomów zawartości związków z grupy PBDE, w zależności od liczby atomów bromu w cząsteczce. Oszacowanie optymalnej wielkości dodatku wzorca dla oznaczanych analitów z grupy PBDE utrudnił ponadto fakt, iż stosowana w badaniach mieszanina wzorcowa zawierała wszystkie związki z grupy PBDE na tym samym poziomie zawartości ($10 \mu\text{g ml}^{-1}$), co uniemożliwiło w tym przypadku zróżnicowanie dodatku wzorca dla oznaczanych związków.

Reasumując, uzyskane wyniki badań potwierdziły przydatność techniki dodatku wzorca na etapie wstępnego szacowania poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu. W porównaniu do stosowanych powszechnie metody wzorca wewnętrznego oraz metody rozcieńczenia izotopowego, technika dodatku wzorca nie wymaga zastosowania drogich, niekiedy trudno dostępnych roztworów izotopowo znaczonej substancji wzorcowych. Ponadto możliwość zastosowania metody dodatku wzorca w warunkach pracy w układzie kontrolno-pomiarowym GC- μ ECD, jak również brak konieczności wyznaczenia odzysku oznaczanych związków z grupy PBDE z próbek kurzu, czyni ją konkurencyjną w stosunku do techniki rozcieńczenia izotopowego. Jeżeli natomiast uzyskana informacja analityczna okazałaby się niewystarczająca, z punktu widzenia postawionych celów badawczych, należy zastosować inną, bardziej dokładną technikę oznaczeń ilościowych.

4.2.5 Porównanie przydatności dwóch systemów detekcji μ ECD i EIMS-SIM na etapie wykrycia i oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Jednym z celów realizowanych w ramach pracy doktorskiej było porównanie przydatności dwóch systemów detekcji ECD i EI-MS na etapie wykrycia i oznaczenia wybranych związków z grupy PBDE w próbkach kurzu. Zastosowanie dwóch różnych systemów detekcji umotywowano możliwością uzyskania szerokiego spektrum informacji analitycznej o poziomach zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu. Ponadto ograniczona zdolność spektrometru mas o niskiej rozdzielczości (LRMS) z jonizacją pod wpływem strumienia elektronów (EI) do zbierania jonów o masie wyższej niż 750 m/z stanowiła poważne utrudnienie na etapie wykrycia i oznaczenia ilościowego wybranych przedstawicieli z grupy PBDE o liczbie atomów bromu w cząsteczce większej niż siedem. Dlatego też podjęto próbę zweryfikowania przydatności detektora μ ECD do oznaczania związków z grupy okta-dekaBDE w próbkach charakteryzujących się złożonym składem matrycy.

Analiza porównawcza wyników uzyskanych z zastosowaniem dwóch układów chromatograficznych; GC-EIMS oraz GC- μ ECD może stanowić podstawę do potwierdzenia konkurencyjności niskorozdzielczego spektrometru mas w stosunku do detektora wychwytu elektronów pod względem selektywności oznaczenia związków z grupy PBDE zawierających do 7 atomów bromu w cząsteczce. Wyniki uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych w układzie GC- μ ECD dostarczyły z kolei dodatkowych informacji na temat obecności w otrzymanych ekstraktach rozpuszczalnikowych związków zawierających w swojej strukturze atomy chlorowca. Uzyskane informacje pozwoliły tym samym na zweryfikowanie zdolności wybranych do badań materiałów sorpcyjnych do usuwania związków przeszkadzających na etapie oczyszczania ekstraktów, bezpośrednio przed etapem oznaczeń końcowych.

W przypadku spektrometru mas pracującego w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM), monitorowanie większej liczby jonów skutkuje utratą czułości, co ma bardzo duże znaczenie w przypadku oznaczania związków występujących na poziomie ultra-śladowych, dlatego też tego rodzaju dodatkowe informacje analityczne na temat obecności związków przeszkadzających są zazwyczaj tracone. Z kolei chromatogramy uzyskane w układzie GC-EIMS z zastosowaniem

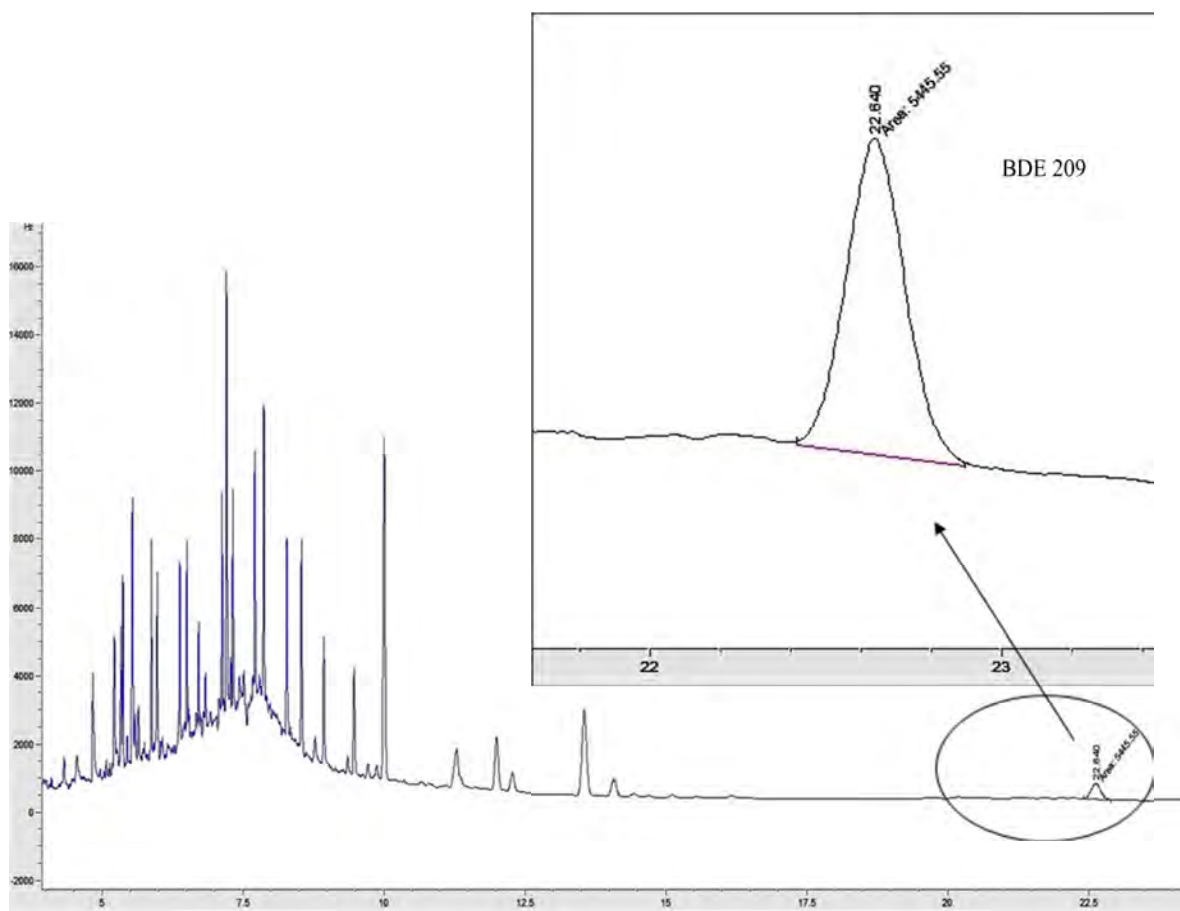
trybu pracy całkowitego prądu jonowego (TIC), ze względu na zbyt niskie poziomy zawartości oznaczanych związków, nie dają możliwości zidentyfikowania w sposób jednoznaczny wszystkich związków z grupy PBDE obecnych na chromatogramie.

Porównanie wyników uzyskanych z zastosowaniem dwóch układów chromatograficznych; GC-EIMS oraz GC- μ ECD potwierdziło natomiast konkurencyjność detektora μ ECD w stosunku do niskorozdzielczego spektrometru mas pod względem czułości oznaczeń. W trakcie pracy z wykorzystaniem spektrometru mas pracującego w trybie monitorowania wybranych jonów SIM potwierdzenie identyfikacji interesującego nas związku (oprócz potwierdzenia poprzez porównanie czasu retencji badanej substancji z czasem retencji wzorca) przeprowadza się w oparciu o obecność w uzyskanym widmie mas jonu wybranego z wzorcowego widma mas, najczęściej jonu masowego (jon którego m/z odpowiada masie cząsteczkowej danego związku). Dodatkowo, w celu potwierdzenia identyfikacji badanego związku wybiera się dodatkowy jon/jony charakterystyczny dla danego związku i obecny w jego widmie wzorcowym (jony o dużej intensywności), oraz ocenia się względne intensywności jonu masowego oraz dodatkowego jonu w otrzymanym widmie. Określone w bibliotece widm stosunki jonów o zdefiniowanych masach potwierdzają lub nie identyfikację badanego związku. Ograniczona zdolność spektrometru mas o niskiej rozdzielczości z jonizacją pod wpływem strumienia elektronów (EI) do zbierania jonów o masie większej niż 750 m/z w praktyce uniemożliwiła wykrycie i oznaczenie ilościowe przedstawiciela PBDE z największą liczbą atomów bromu w cząsteczce (BDE-209), którego jony o największej intensywności w widmie mas to jony: 800 m/z i 960 m/z . Jednocześnie uzyskane wyniki badań wykazały niską powtarzalność wyników z wykorzystaniem EI-MS, jeżeli oznaczenie ilościowe było wykonywane jedynie na podstawie obecności jonu o masie 400 m/z . Wynika to z faktu, iż jon o masie 400 m/z był najprawdopodobniej obecny także w widmach związków przeszkadzających (np. PCB lub PBB). Dodatkowo, oznaczenie ilościowe wykonane w oparciu o jon o najniższej intensywności wiąże się z utratą czułości oznaczeń, co wpływa na podniesienie granicy oznaczalności (LOQ) stosowanego detektora, a w konsekwencji i MLOQ. Ma to kluczowe znaczenie w przypadku oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach o złożonym składzie matrycy, w których związki te występują na bardzo niskim poziomie zawartości, rzędu pg g^{-1} .

Z kolei porównując chromatogramy uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej próbek roztworów wzorcowych oraz próbek ekstraktów rozpuszczalnikowych z próbek kurzu w

układzie GC- μ ECD można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, iż w czasie retencji charakterystycznym dla BDE-209, w zastosowanych warunkach rozdzielania chromatograficznego, nie eluowały związki przeszkadzające, co umożliwiło dokonanie identyfikacji i oznaczenia zawartości związku BDE-209 w próbkach kurzu.

Na Rysunku 22 przedstawiono przykładowy chromatogram uzyskany w trakcie analizy chromatograficznej próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego z próbki kurzu w układzie GC- μ ECD

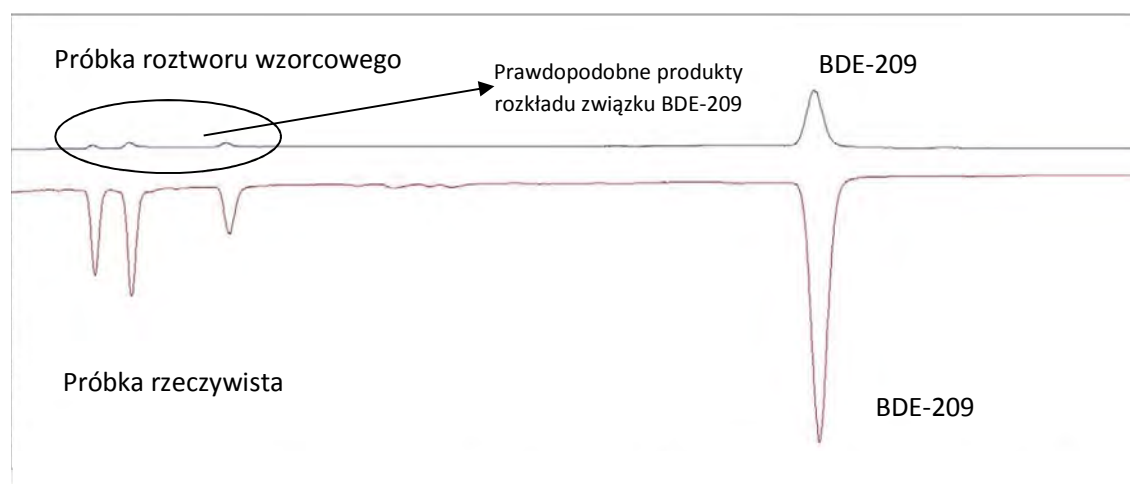


Rys. 22. Przykładowy chromatogram uzyskany w trakcie analizy chromatograficznej próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego z próbki kurzu w układzie GC- μ ECD

Dużym utrudnieniem na etapie wykrywania i oznaczania eteru dekabromodifenylowego (BDE-209) w próbkach środowiskowych, niezależnie od zastosowanego układu pomiarowego, jest jego nietrwałość i wynikająca częściowo z budowy cząsteczkowej tego przedstawiciela PBDE,

podatność na rozkład w warunkach wysokiej temperatury zarówno w systemie dozowania próbki jak i na skutek długiego przebywania w kolumnie chromatograficznej. To z kolei może niekorzystnie wpływać na precyzję oznaczeń związku BDE-209 na dalszym etapie procedury analitycznej. Według danych literaturowych zastosowanie kolumny chromatograficznej o długości 15 m zapewnia możliwość skutecznego wyeliminowania tego zjawiska.

Oceniając przykładowe chromatogramy, uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej próbki roztworu wzorcowego i próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego z próbki kurzu, w układzie GC- μ ECD, które przedstawiono na Rysunku 24 można zaobserwować, iż zjawisko rozkładu związku BDE-209 zachodzi, pomimo zastosowania kolumny chromatograficznej o wymiarach 15m x 0,25 mm x 0,25 μ m, która powoduje znaczne skrócenie czasu przebywania BDE-209 w układzie chromatograficznym.



Rys. 23. Przykładowe chromatogramy uzyskane w trakcie analizy chromatograficznej próbki roztworu wzorcowego oraz próbki ekstraktu rozpuszczalnikowego w układzie GC- μ ECD

Porównując uzyskane chromatogramy, które dla ułatwienia przedstawiono w pozycji odwróconej o 180°C, można zauważyć obecność związków będących najprawdopodobniej produktami rozkładu związku BDE-209, o czym może świadczyć obecność dodatkowych pików na chromatogramie uzyskanym w trakcie analizy chromatograficznej próbki roztworu wzorcowego.

W tym przypadku uwzględnienie zjawiska degradacji związku BDE-209 już na etapie kalibracji układu kontrolno-pomiarowego GC- μ ECD pozwoliło skutecznie zminimalizować jego wpływ na dokładność oznaczeń.

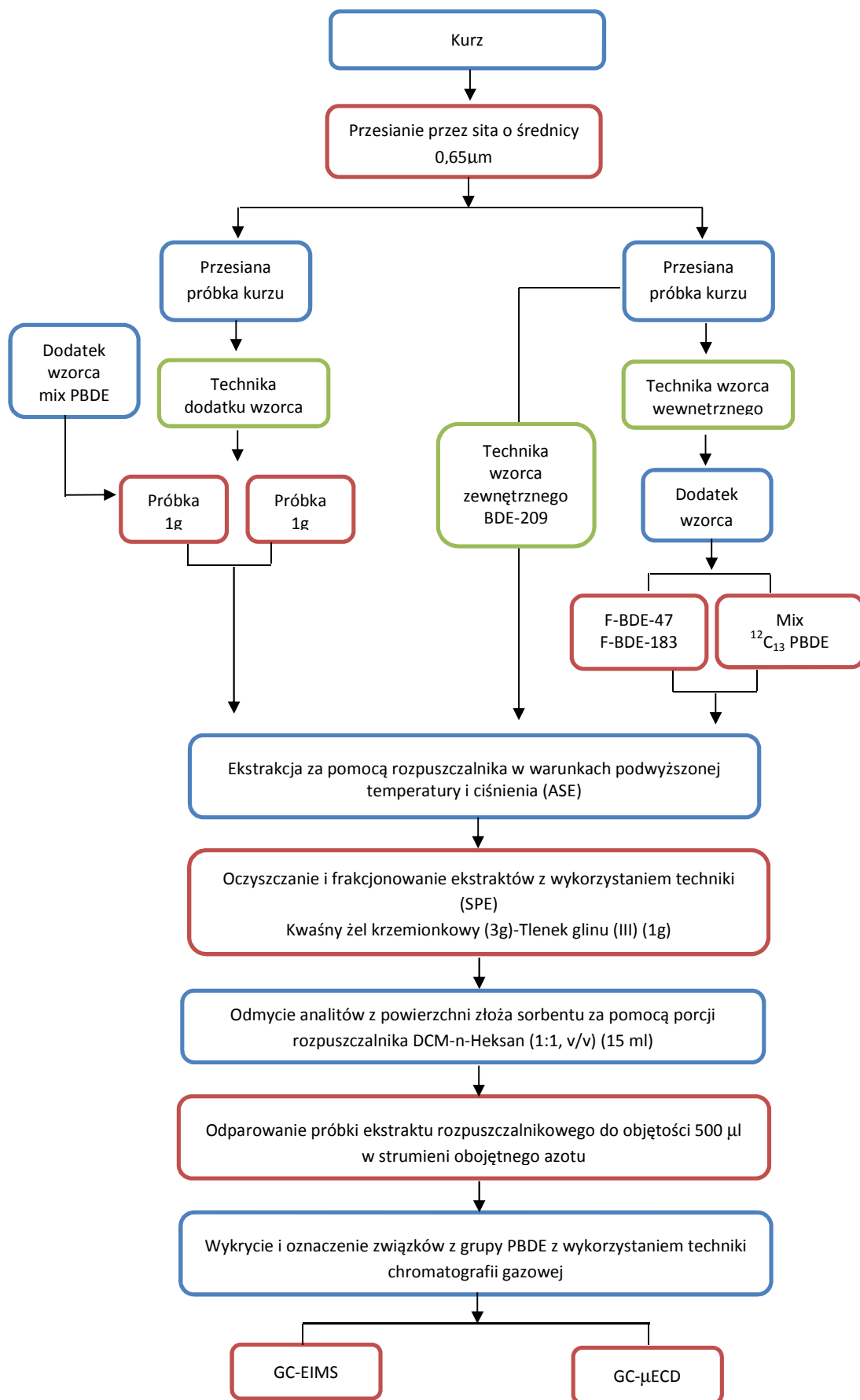
4.2.6 Analiza próbek rzeczywistych

4.2.6.1 Poziomy zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Jednym z celów realizowanych w ramach rozprawy doktorskiej było zweryfikowanie przydatności opracowanej procedury analitycznej do badania i oceny poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach rzeczywistych. W tym celu zebrano próbki kurzu z powierzchni poziomych wybranych pomieszczeń mieszkalnych zlokalizowanych na terenie Trójmiasta i okolic oraz Mławy w województwie Mazowieckim. W celu porównania poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu pochodzących z różnego rodzaju pomieszczeń zamkniętych, do badań zebrano również próbki kurzu z powierzchni poziomych w laboratorium chemicznym oraz z powierzchni obudowy oraz wnętrza wybranych urządzeń elektronicznych i komputerów.

Procedurę analityczną, którą zastosowano na etapie wykrycia i oznaczenia związków grupy PBDE w próbkach kurzu w sposób schematyczny przedstawiono na Rysunku 24. Natomiast stężenia związków z grupy PBDE oznaczone w próbkach kurzu zebranych w wybranych do badań pomieszczeniach mieszkalnych, laboratorium chemicznym i laboratorium komputerowym przedstawiono w Tabeli 15.

Porównując uzyskane wyniki można zaobserwować, iż największe stężenia we wszystkich próbkach kurzu (bez uwzględnienia obecności BDE-209) odnotowano dla związków z grupy PBDE zawierających od 4 do 5 atomów bromu w cząsteczce (tetraBDE i pentaBDE). Większe stężenia związków BDE-47, BDE-99 i BDE-100 w stosunku do pozostałych przedstawicieli związków z grupy PBDE w próbkach kurzu może tłumaczyć fakt, iż stanowią one główny składnik mieszaniny handlowej pentaBDE (80% m/m), która była dotychczas powszechnie stosowana jako dodatek do pianek poliuretanowych, wykorzystywanych w przemyśle meblarskim do produkcji elementów wyposażenia pomieszczeń mieszkalnych, takich jak elementy mebli tapicerowanych, materace, poduszki.



Rys.24. Schemat procedury analitycznej zastosowanej do oznaczenia poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu

Tabela 15. Stężenia związków z grupy PBDE w próbkach kurzu zebranych z powierzchni poziomych w pomieszczeniach mieszkalnych oraz z wnętrza i obudowy urządzeń elektronicznych

Rodzaj pomieszczenia	Związki z grupy PBDE														
	BDE-28 [ngg ⁻¹]		BDE-47 [ngg ⁻¹]		BDE-99 [ngg ⁻¹]		BDE-100 [ngg ⁻¹]		BDE-153 [ngg ⁻¹]		BDE-154 [ngg ⁻¹]		BDE-183 [ngg ⁻¹]	BDE-209 [ngg ⁻¹]	
Pomieszczenia mieszkalne	μECD	MS	μECD	MS	μECD	MS	μECD	MS	μECD	MS	μECD	MS	μECD	μECD	
A1	68 ²⁾ (1,8)	-	58(3)	-	9,5(0,7)	-	43,5(12)	-	¹⁾ <LOD		<LOD		<LOD	1825(21)	
A2	<LOD		17(1,4)	-	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	922(37)	
A3	-		45(2)	-	11(1,4)	-	77(1,4)	-	<LOD		<LOD		<LOD	-	
A4	18(0,4)	-	19(2)	-	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	382(22)	
A5	<LOD				-	15(2)	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	481(28)	
A6	<LOD		-	66(8)			154(20)	-	21(0,5)	<LOD		-	11(0,1)	<LOD	225(13)
A7	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	63(2)	
A8	<LOD		<LOD		-	18(3)	-	326(3)	-	16(5)	<LOD		<LOD	551(16)	
A9	<LOD		-	41(3)	-	72(2)	-	410(88)	<LOD		<LOD		<LOD	535(7)	
A10	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	37(13)	
A11	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	730(5)	
A12	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	621(13)	
A13	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	1857(29)	
A14	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	248(10)	
A15	<LOD		<LOD		-	15(2)	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	307(20)	

Tabela 15. c.d.

A16	10 (0,5)	-	8,2 (2)	-		27 (8)	<LOD	<LOD	<LOD	21,6 (3,4)	70 (15)			
A17	<LOD		8 (1)	-	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	10 (0,8)	615 (25)			
A18	<LOD		8 (0,3)	10 (0,5)	-	10 (0,6)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	404 (16)			
A19	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	160 (14)			
A20	10 (0,9)	-	13 (0,7)	-	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	234 (21)			
A21	<LOD		<LOD		<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD			
A22	51 (4)	-	14 (5)	-	<LOD		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	173 (19)			
Laboratorium chemiczne														
Urządzenia i aparatura	1185 (7,8)		31 (0,7)	-	<LOD		17 (1,4)	-	10 (0,7)		<LOD	<LOD	7033 (103)	
Szafki i regały	<LOD		-	20 (0,7)		53 (10)	<LOD				<LOD	<LOD	241 (20)	
Laboratorium komputerowe	<LOD	-	1443 (4)	-	174 (12)	-	444 (3)	-	99 (1)	-	31 (7)	-	25 (0,8)	6519 (93)

¹⁾<LOD- poniżej granicy wykrywalności procedury analitycznej

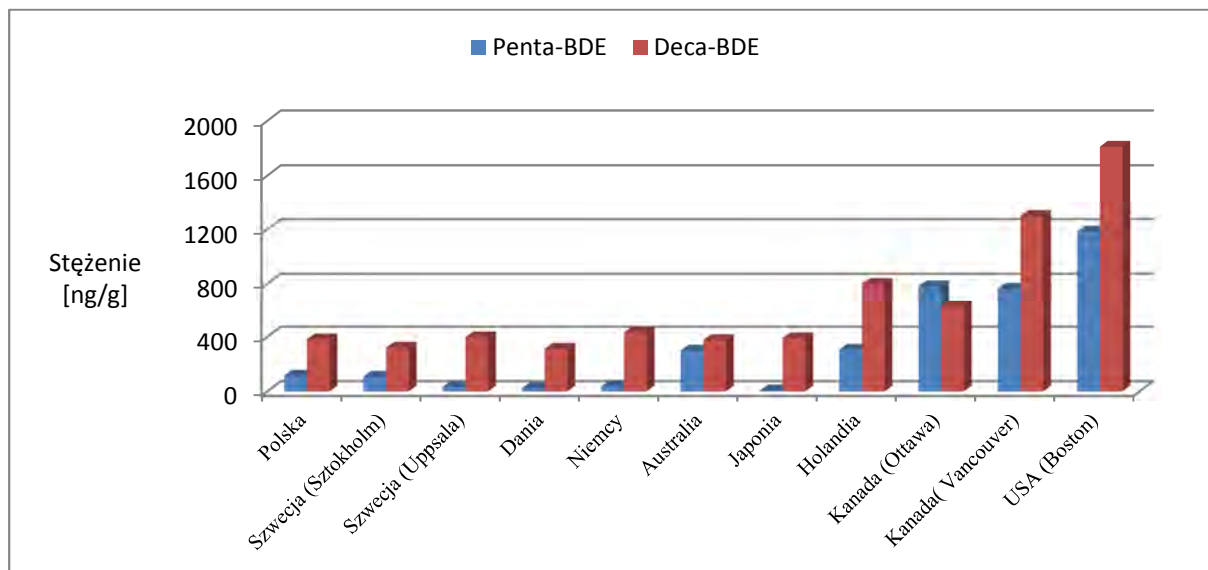
²⁾wartość odchylenia standardowego stężenia związków z grupy PBDE

Większe stężenia związków zawierających od 4 do 5 atomów bromu w cząsteczce, w porównaniu do pozostałych przedstawicieli związków z grupy PBDE w próbkach kurzu są zgodne z kolejnością z jaką poszczególne związki są uwalniane z powierzchni elementów wyposażenia:

BDE47 > BDE 99 > BDE 209 > BDE 28 > BDE 100 > BDE 66 > BDE 153 > BDE 138/154. Mniejsze stężenia związków z grupy tri-BDE (BDE-28), hepta-BDE: (BDE-153, BDE-154) i okta-BDE (BDE-183) odnotowane w próbkach kurzu są zgodne z wynikami badań dotyczącymi poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu i uzyskanymi przez zespoły z innych ośrodków naukowych zajmujących się tą tematyką badawczą, co sugeruje niewielki udział tych związków, jako dodatków zwiększających ognioodporność elementów wyposażenia pomieszczeń mieszkalnych. Potwierdzeniem dla tej tezy mogą być również informacje literaturowe na temat składu mieszaniny handlowej pentaBDE, która zawiera w swoim składzie jedynie śladowe ilości związków z grupy tri-BDE (BDE-28) i heptaBDE (BDE-153 i BDE-154). Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić, że eter dekabromodifenyłowy (BDE-209) był najczęściej wykrywanym i oznaczanym związkiem spośród wszystkich przedstawicieli zaliczanych do grupy PBDE. Związek ten oznaczono w próbkach kurzu zebranych w 21 spośród 22 pomieszczeń mieszkalnych (95%). Dla porównania BDE-47 oznaczono w próbkach kurzu zebranych z 68% pomieszczeń mieszkalnych, natomiast BDE-99 i BDE-100 w odpowiednio 50% i 22% pomieszczeń mieszkalnych. W 21 z 22 pomieszczeń mieszkalnych stężenie związku BDE-209 w próbkach kurzu wielokrotnie przewyższało stężenia pozostałych związków zaliczanych do tej grupy (Tabela 15). Warto zauważyć, iż kilkukrotnie większe stężenia związku BDE-209 odnotowano dla próbek kurzu zebranych z wnętrza oraz powierzchni obudowy urządzeń elektronicznych. Średnie stężenie związku BDE-209 (6776 ng g^{-1}) w próbkach kurzu zebranych z wnętrza aparatury i urządzeń elektronicznych ponad 13-sto krotnie przewyższało średnie stężenie związku BDE-209 odnotowane w próbkach kurzu zebranego w pomieszczeniach mieszkalnych (506 ng g^{-1}). Podobną tendencję można zaobserwować analizując wyniki badań próbek kurzu w celu oznaczenia zawartości analitów z grupy PBDE prowadzonych przez inne zespoły badawcze w Europie i w USA.

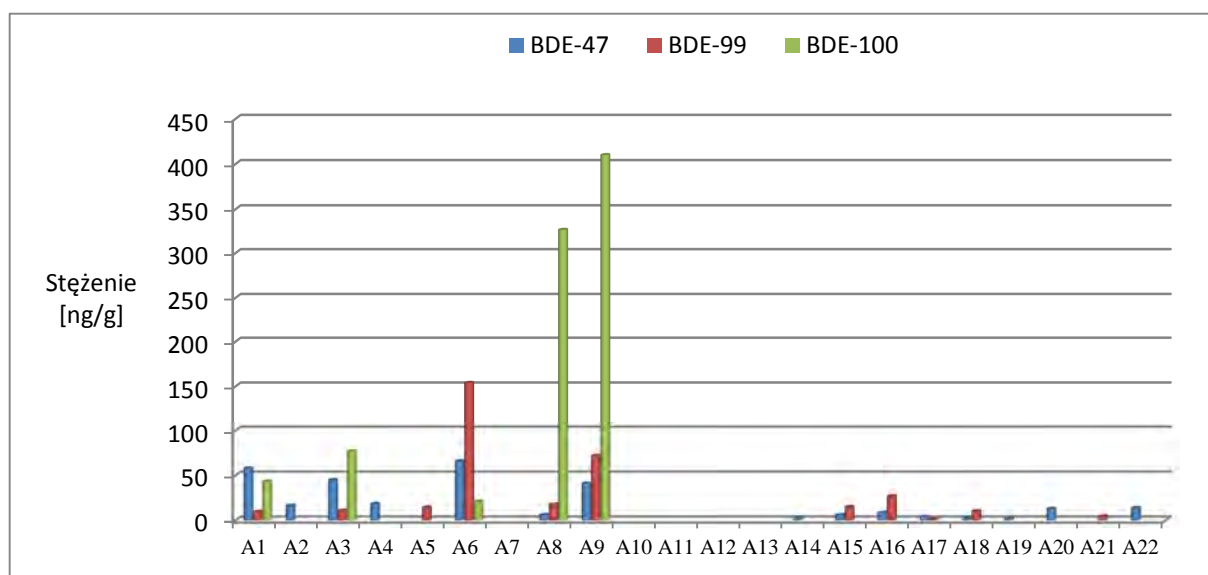
Poziomy zawartości wybranych przedstawicieli związków z grupy PBDE; BDE-47,-99,-100,-209 wchodzących w skład dwóch mieszanin handlowych pentaBDE i dekaBDE i

oznaczonych w próbkach kurzu przez wybrane ośrodki badawcze w Europie i USA w sposób graficznie zobrazowano na Rysunku 25.

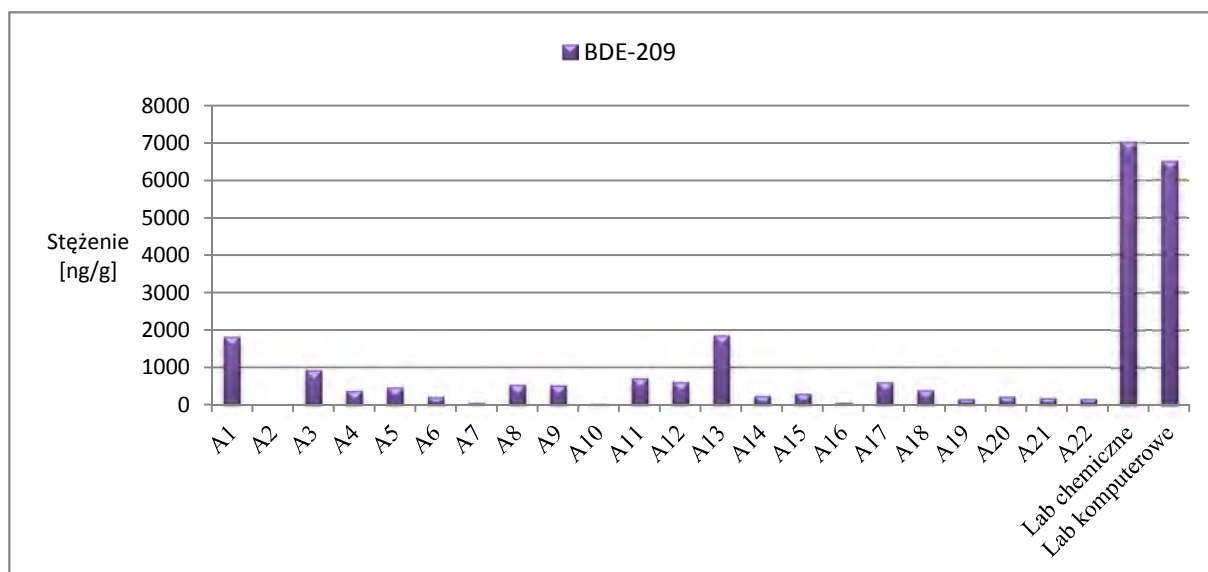


Rys. 25. Graficzne przedstawienie poziomów zawartości związków wchodzących w skład dwóch mieszanin handlowych pentaBDE (BDE-28,-47,-99,-100,-153,-154) i dekaBDE oznaczonych w próbkach kurzu przez wybrane ośrodki badawcze w krajach Europy i USA [92,96,118 120-122,]

Z kolei informacje o poziomach zawartości związków BDE-47,-99,-100 i-209, oznaczonych w próbkach kurzu zebranych w pomieszczeniach mieszkalnych, laboratorium chemicznym i laboratorium komputerowym, w trakcie badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej przedstawiono na Rysunku 26.



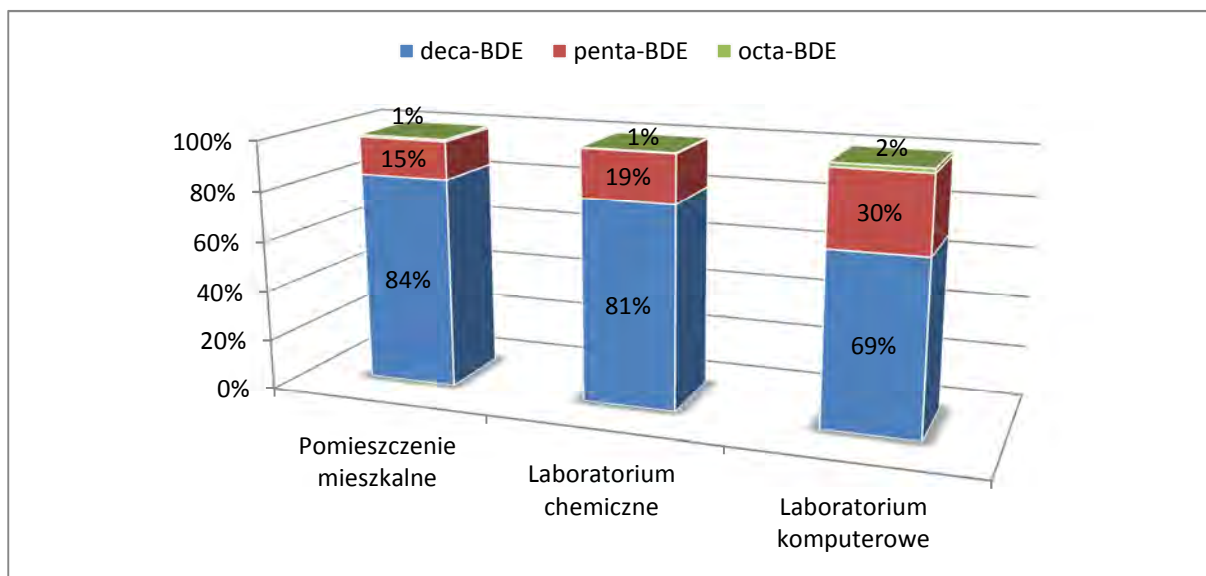
a)



b)

Rys. 26. Poziomy zawartości a) związków BDE-47, BDE-99, BDE-100 oraz b) związku BDE-209 oznaczone w próbkach kurzu zebranych w pomieszczeniach mieszkalnych, laboratorium chemicznym i laboratorium komputerowym

Duże różnice w poziomach zawartości związku BDE-209, w zależności od rodzaju pomieszczeń, w których zebrano próbki kurzu mogą wynikać z faktu, iż BDE-209 był głównym składnikiem (97-99%) mieszaniny handlowej deca-BDE, stosowanej przede wszystkim jako dodatek zwiększający ognioodporność polimerów, wykorzystywanych do produkcji obudowy urządzeń elektronicznych. Sugeruje to obecność BDE-209 w kurzu zebranym w pomieszczeniach biurowych lub laboratoriach dysponujących specjalistyczną aparaturą. Większe stężenia związku BDE-209, w porównaniu do pozostałych przedstawicieli z grupy PBDE w pomieszczeniach mieszkalnych mogą również wynikać z dużego w skali międzynarodowej zużycia mieszaniny handlowej decaBDE. Według danych opracowanych przez specjalistów z Bromine Science and Environmental Forum (BSEF), zużycie mieszaniny handlowej decaBDE w Europie, w 2001 roku przekroczyło 7500 ton, podczas gdy zużycie pozostałych mieszanin handlowych wyniosło odpowiednio dla pentaBDE - 150 000 ton oraz dla oktaBDE - 610 000 ton [65]. Graficzne porównanie procentowej zawartości trzech dostępnych mieszanin handlowych; pentaBDE, oktaBDE i decaBDE w próbkach kurzu zebranych w pomieszczeniach mieszkalnych, laboratorium chemicznym i laboratorium komputerowym w sposób schematyczny przedstawiono na Rysunku 27.



Rys. 27. Informacje o procentowej zawartości trzech dostępnych mieszanin handlowych; pentaBDE (BDE-47,-99,-100 i-153), oktaBDE (BDE-183) i dekaBDE (BDE-209) w próbkach kurzu zebranych w pomieszczeniach mieszkalnych, laboratorium chemicznym i komputerowym

Uzyskane wyniki badań sugerują, iż obecność poszczególnych związków z grupy PBDE w środowisku wewnętrznym w znacznej mierze zależy od charakteru pomieszczeń zamkniętych oraz rodzaju i ilości elementów wyposażenia. Większe stężenia wszystkich związków z grupy PBDE odnotowano w próbkach kurzu pochodzących z pomieszczeń, w których stwierdzono obecność komputerów oraz w laboratorium chemicznych, w którym elementy wyposażenia, takie jak meble pochodziły z okresu, w którym związki z grupy PBDE były stosowane jako środki opóźniające proces palenia. Związek BDE-28 z kolei był przede wszystkim obecny w kurzu domowym, zebrany w 'klasycznych' pomieszczeniach mieszkalnych (sypialnia, pokój dzienny).

4.2.6.2 Próba oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) w środowisku wewnętrznym

Kilkukrotnie większe stężenia związków grupy PBDE charakterystyczne dla próbek kurzu zebranych w pomieszczeniach zamkniętych, niż dla próbek aerozoli atmosferycznych mogą być podstawą do stwierdzenia, że absorpcja kurzu w środowisku wewnętrznym może stanowić główne źródło narażenia organizmu człowieka na związki z grupy PBDE.

W Tabeli 15 przedstawiono informacje o wielkości ekspozycji na związki z grupy PBDE, wchodzące w skład dwóch mieszanin handlowych pentaBDE i dekaBDE, wyznaczonej w trakcie prowadzonych badań dzieci (w wieku 12-24 miesięcy) oraz osób dorosłych (>18 lat) w oparciu o średnie i maksymalne stężenie związków z grupy PBDE.

Tabela 15. Informacje o wielkości ekspozycji [ng dzień^{-1}] i [$\text{ng kg}^{-1} \text{dzień}^{-1}$] na związki z grupy PBDE wchodzące w skład dwóch mieszanin handlowych pentaBDE i dekaBDE dla dzieci w wieku 12-24 miesięcy oraz osób dorosłych wyznaczonej w oparciu o średnią i maksymalną wartość liczbową stężenia tych związków w próbkach kurzu.

Rodzaj pomieszczenia		¹⁾ Dorośli		Dzieci w wieku 12-24 miesięcy	
		²⁾ C _{śr}	C _{max}	C _{śr}	C _{max}
Pomieszczenie mieszkalne	Penta-BDE	3,9	17	4.2	18
	Deca-BDE	22	72	24	87
	³⁾ Penta-BDE	0,052	0,22	0,28	1,2
	Deca-BDE	0,29	0,96	1,6	5,8

*wartość liczbowa współczynnika IEF: 0,79 (dzieci w wieku 12-24 miesięcy) oraz 0,88 (osoby dorosłe) wartość liczbowa współczynnika DIR: 60 mg/dzień (dzieci w wieku 12-24 miesięcy) oraz 50 mg/dzień (osoby dorosłe)

¹⁾ w przeliczeniu na kg masy ciała, średnia masa ciała w kg: osoby dorosłe 75kg, dzieci w wieku 12-24 miesięcy: 15kg

²⁾ C_{śr} -średnia wartość stężenia związków z grupy PBDE, C_{max}- maksymalna wartość stężenia związków z grupy PBDE

³⁾ pentaBDE (BDE-47,-99,-100,-153), dekaBDE (BDE-209)

Analizując uzyskane wyniki można zaobserwować, iż wyznaczona wielkość ekspozycji na wybrane związki z grupy PBDE, wchodzące w skład dwóch mieszanin handlowych pentaBDE i dekaBDE była większa dla dzieci w wieku 12-24 miesięcy, niż dla osób dorosłych, co jest zgodne z informacjami opublikowanymi w dostępnych źródłach literaturowych, mówiącymi o tym, iż stopień narażenia organizmu człowieka na zanieczyszczenia środowiskowe maleje wraz z wiekiem [92,97]. Porównując wartości liczbowe opisujące wielkość ekspozycji na związki wchodzące w skład dwóch mieszanin handlowych pentaBDE i dekaBDE, uzyskane dla dwóch grup wiekowych można zaobserwować, iż w obydwu przypadkach udział mieszaniny dekaBDE w całkowitej wielkości ekspozycji był dominujący.

Porównując uzyskane wyniki badań z danymi literaturowymi dotyczącymi wielkości narażenia człowieka na związki grupy PBDE można zaobserwować, iż wyniki uzyskane w ramach realizacji programu badawczego pracy doktorskiej były zbliżone do wyników uzyskanych przez zespoły badawcze w innych krajach Europejskich, takich jak Szwecja i Belgia [97,123-126] (Rysunek 28). Znacznie odbiegająca od pozostałych wielkość ekspozycji

na związki z grupy PBDE poprzez kurz, odnotowana dla obywateli Stanach Zjednoczonych jest najprawdopodobniej wynikiem kilkukrotnie większych poziomów zawartości tych związków odnotowanych w próbkach kurzu domowego. Wynika to z faktu, iż w przeciwieństwie do krajów należących do Unii Europejskiej, gdzie związki z grupy PBDE zostały na mocy postanowień prawnych wycofane z użytku (pentaBDE w 2004 i dekaBDE w 2009), w USA związki te nadal pozostają w użyciu.

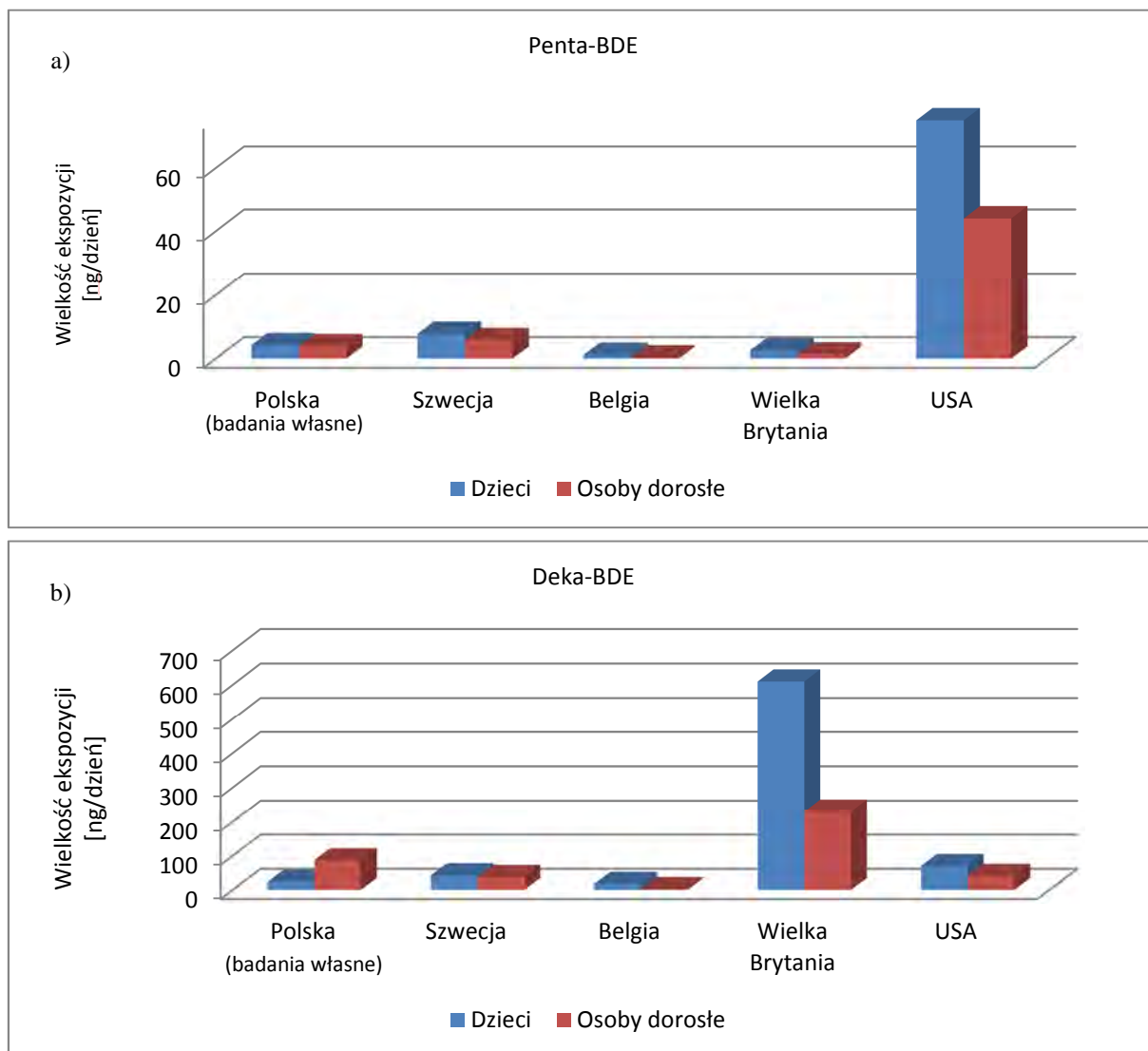
Porównując uzyskane wartości liczbowe, które opisują wielkość ekspozycji człowieka na wybrane związki z grupy PBDE, w przeliczeniu na kg masy ciała (osoby dorosłe; 0,052-0,96 ng/kg/dzień, dzieci 0,28-5,8 ng/kg/dzień) z opublikowanymi w literaturze maksymalnymi dziennymi dawkami związków przypadającymi na kg masy ciała: BDE-47 (100 ng/kg/dzień), BDE-99 (100 ng/kg/dzień), BDE-153 (200 ng/kg/dzień) i BDE-209 (7000 ng/kg/dzień) (RfD) można zaobserwować, że wartości te są o kilka rzędów wielkości mniejsze, nawet w przypadku, gdy w obliczeniach zastosowano maksymalne stężenia związków z grupy PBDE [127-129].

Ponadto uzyskane wartości liczbowe opisujące wielkość ekspozycji wyznaczono przy założeniu, że całkowita biodostępność związków z grupy PBDE wynosi 100%, co najprawdopodobniej, biorąc pod uwagę najnowsze doniesienia literaturowe, mogło skutkować przeszacowaniem rzeczywistej wielkości narażenia. Najnowsze, wstępne wyniki badań nad biodostępnością związków z grupy PBDE prowadzonych w oparciu o modele przewodu pokarmowego *in vitro* wskazują, że rzeczywista biodostępność wybranych związków z grupy tri-heptaBDE wynosi od 27% do 42%. Nie odnotowano zależności pomiędzy biodostępnością wybranych związków z grupy tri-heptaBDE, a liczbą atomów bromu w cząsteczce. Natomiast związek BDE-209 uważany jest za najmniej biodostępny spośród wszystkich związków z grupy PBDE (7-14%) [130-131].

W tym miejscu należy jednak podkreślić, że wyznaczona w ramach prezentowanej pracy doktorskiej wielkość ekspozycji na związki z grupy PBDE dotyczy jednej z trzech głównych dróg narażenia na zanieczyszczenia środowiskowe, bez uwzględnienia dwóch pozostałych:

- diety oraz
- inhalacji zanieczyszczonego powietrza.

O ile w przypadku inhalacji zanieczyszczonego powietrza udział w całkowitej wielkości ekspozycji jest niewielki, o tyle spożywanie żywności zanieczyszczonej przez związki z grupy PBDE może stanowić nawet 95% całkowitego narażenia osoby dorosłej na związki z grupy PBDE.



Rys. 28. Informacje o wielkości ekspozycji człowieka na związki wchodzące w skład mieszanin handlowych pentaBDE i dekaBDE wyznaczonej dla dzieci w wieku 12-24 miesięcy i osób dorosłych []

4.2.6.3. Ocena poziomów zawartości związków z grupy polibromowanych eterów difenyłowych (PBDE) w próbkach włosów ludzkich

Rosnące zainteresowanie włosami ludzkimi w kontekście wyboru odpowiedniego materiału biologicznego do oceny stopnia narażenia organizmu na związki z grupy trwałych

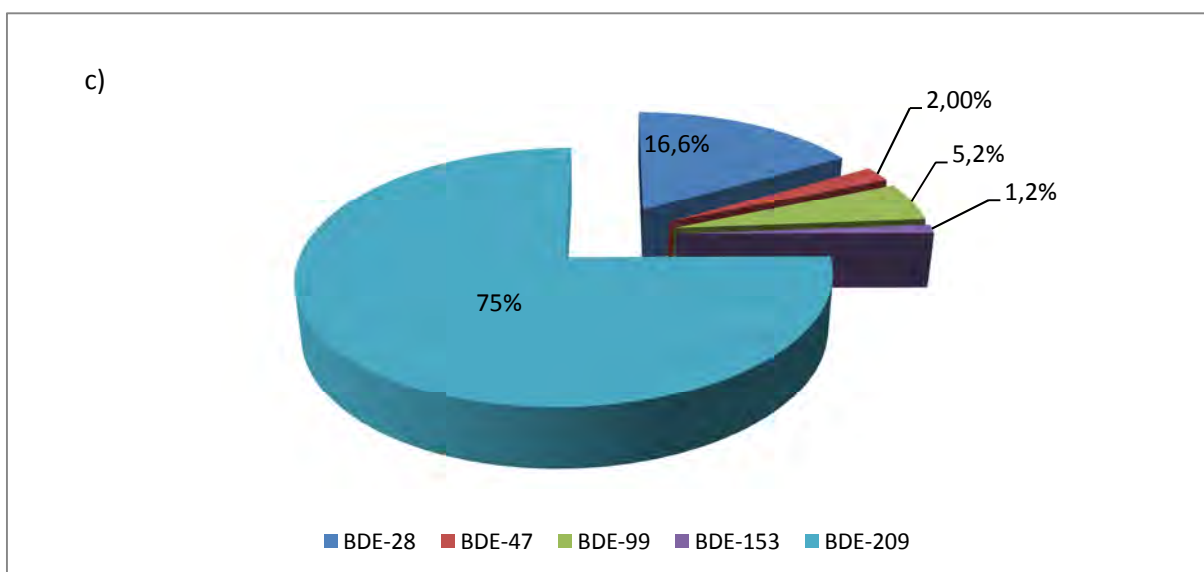
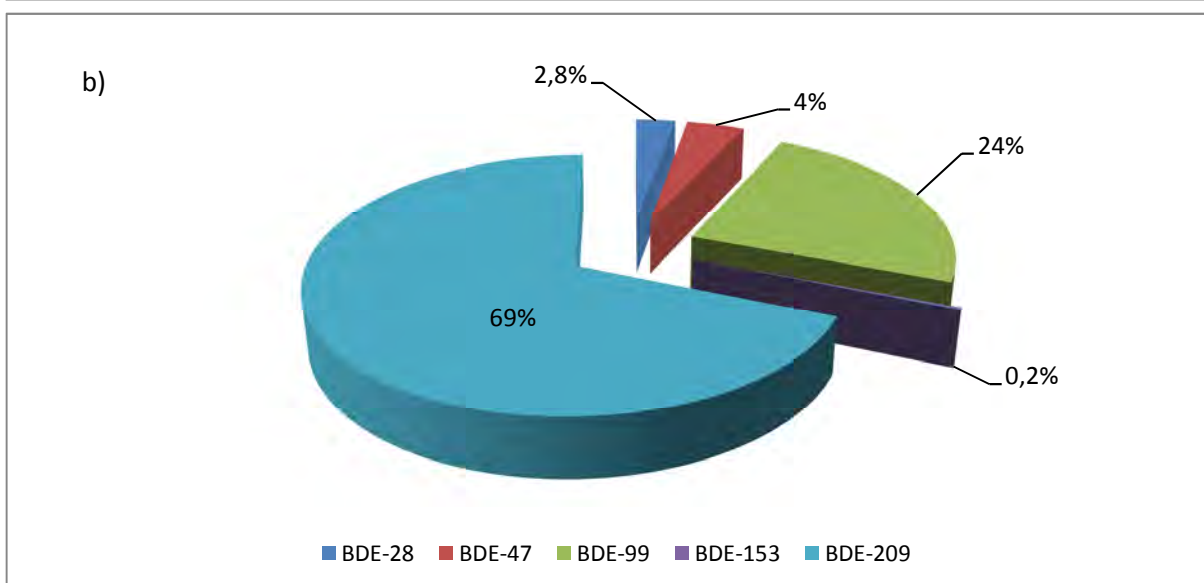
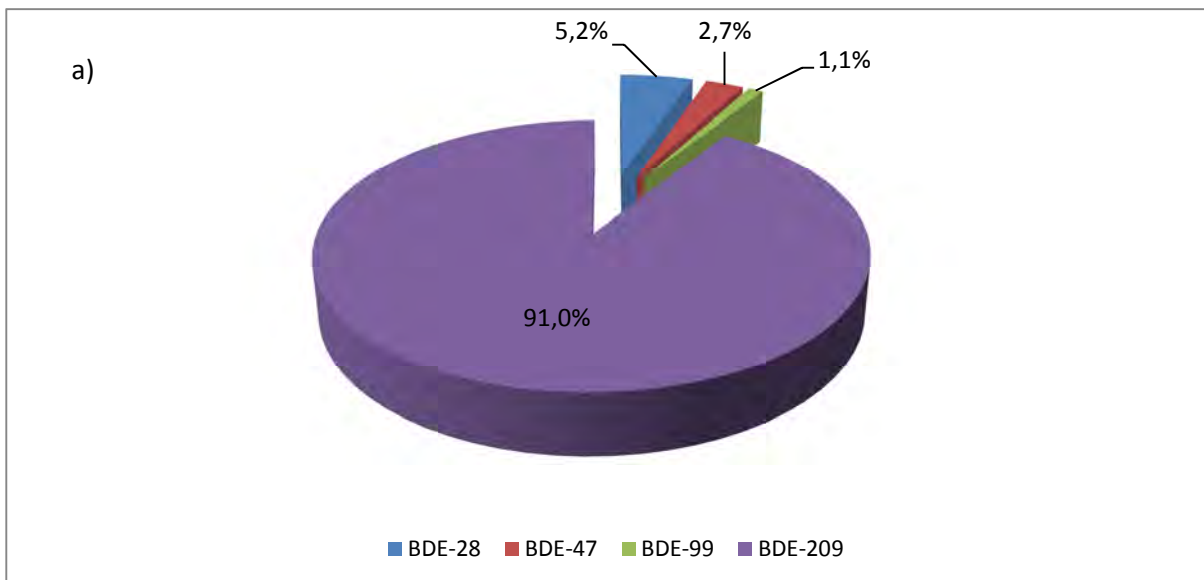
zanieczyszczeń organicznych (TZO) sprawia, iż włosy ludzkie są coraz częściej wykorzystywane jako bioindykator stopnia narażenia człowieka na wybrane zanieczyszczenia środowiskowe.

Wyniki oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich uzyskane w ramach pracy doktorskiej potwierdziły obecność wybranych związków z tej grupy w próbkach włosów ludzkich. Niestety, ze względu na słabo rozpoznany w literaturze i trudny do odtworzenia mechanizm oddziaływania związków z grupy PBDE ze składnikami matrycy uzyskane wyniki mają charakter wyników wstępnych.

W celu zbadania zależności pomiędzy stężeniami związków z grupy PBDE, które oznaczono w próbkach kurzu i próbkach włosów ludzkich, próbki włosów ludzkich pobrano od mieszkańców pomieszczeń mieszkalnych, w których zebrano również próbki kurzu. Porównując uzyskane wyniki badań można zaobserwować, iż średnie stężenia związków z grupy PBDE oznaczone w próbkach włosów ludzkich ($0,11-25 \text{ ng g}^{-1}$) były znacznie mniejsze niż średnie stężenia tych związków odnotowane w próbkach kurzu w pomieszczeniach mieszkalnych ($< \text{LOD}-506 \text{ ng g}^{-1}$). Szczegółowe informacje o stężeniach związków BDE-28,-47 i-209 oznaczonych w próbkach włosów ludzkich przedstawiono w Załączniku 2.

Porównując procentowy udział związków z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich i próbkach kurzu (Rysunek 29) można zauważyć, iż w obu przypadkach, wśród najczęściej wykrywanych i oznaczanych związków były związki: BDE-28,-47,-99,-153 i BDE-209. Podobnie jak w przypadku wyników uzyskanych dla próbek kurzu, dominującym związkiem oznaczonym w próbkach włosów ludzkich był związek BDE-209, którego procentowa zawartość wynosiła od 69 do 91% całkowitej zawartości związków z grupy PBDE.

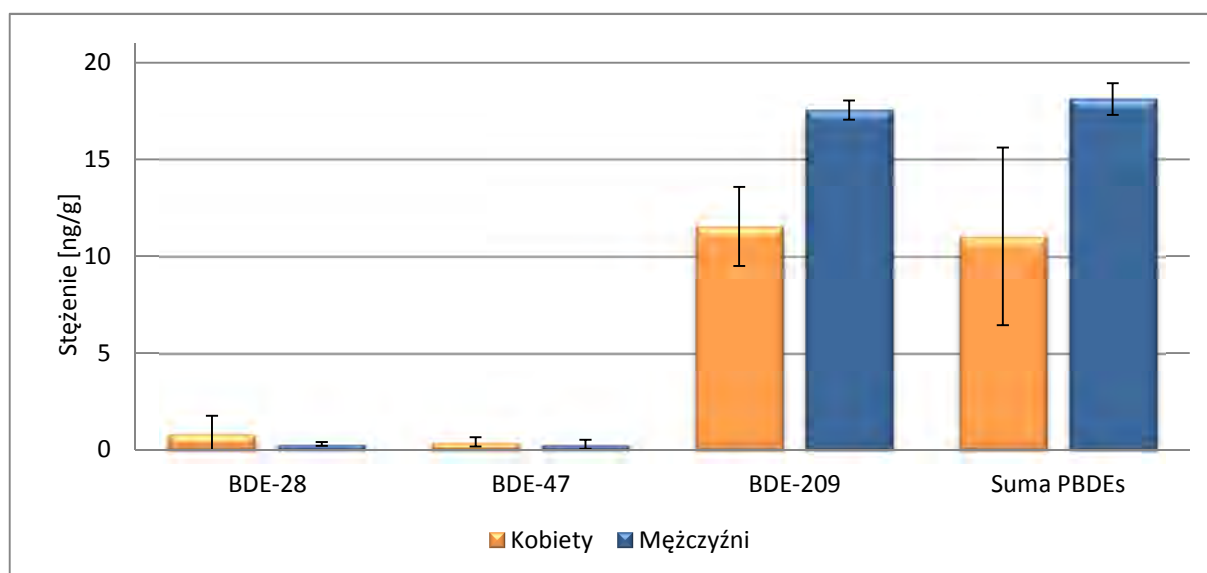
Porównując uśrednione stężenia związków z grupy PBDE oznaczone w badanych próbkach włosów ludzkich ze względu na płeć osób od których zebrano próbki włosów można zaobserwować, iż nieznacznie większe średnie stężenie wybranych związków z grupy PBDE oraz sumy trzech związków BDE-28,-47 i -209 odnotowano w próbkach włosów zebranych od kobiet (Rysunek 30). W tym miejscu należy jednak zwrócić uwagę na dużą wartość liczbową odchylenia standardowego, co sugeruje dużą zmienność uzyskanych wyników, w szczególności dla próbek włosów ludzkich zebranych od kobiet.



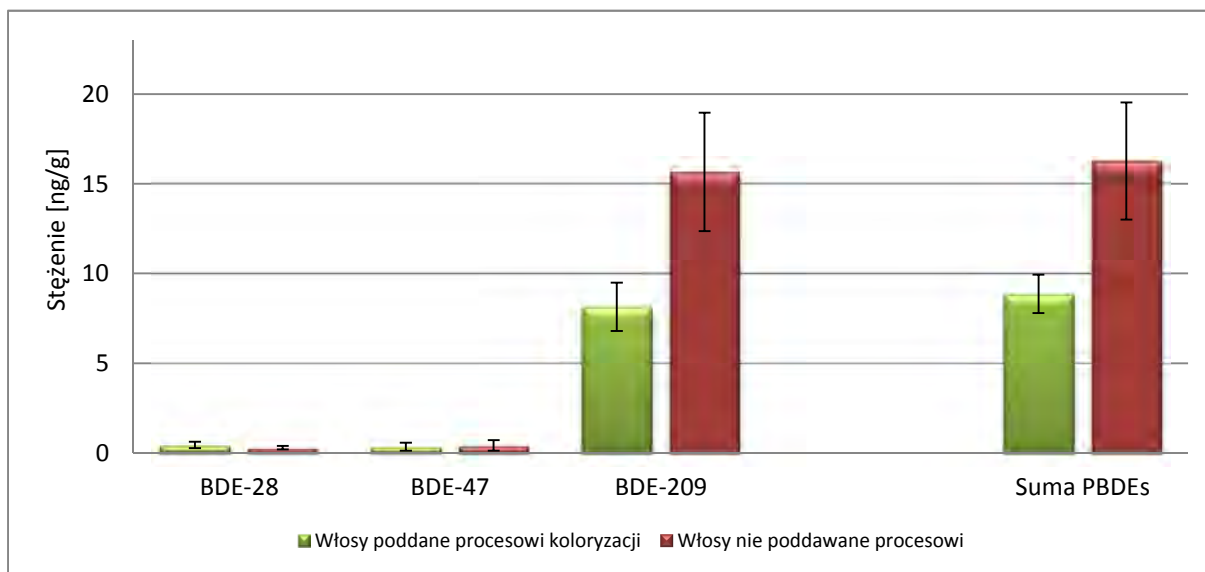
Rys. 29. Procentowy udział wybranych przedstawicieli z grupy PBDE w całkowitej zawartości związków z grupy PBDE a) w próbkach włosów ludzkich b) próbkach kurzu zebranego w pomieszczeniach mieszkalnych c) próbkach kurzu zebranego z wnętrza i obudowy urządzeń elektronicznych

Porównując wyniki uzyskane dla próbek włosów ludzkich i biorąc pod uwagę to, czy włosy poddawano uprzednio zabiegom pielęgnacyjnym, takim jak koloryzacja można zaobserwować, iż nieznacznie większe stężenia dla wybranych przedstawicieli z grupy PBDE oraz sumy trzech związków BDE-28,-47 i -209 odnotowano dla próbek włosów nie poddawanych procesowi koloryzacji (Rysunek 31). W literaturze można znaleźć informacje, że procesy chemiczne zachodzące wewnątrz struktury włosa w trakcie procesu koloryzacji najprawdopodobniej mają wpływ na zmniejszenie jego zdolność do absorpcji związków organicznych oraz mogą dodatkowo powodować degradację oznaczanych związków [132].

Wyniki uzyskane w trakcie badań mogą być źródłem interesujących informacji na temat obecności wybranych przedstawicieli z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich oraz rodzaju zabiegów pielęgnacyjnych, takich jak koloryzacja. Dużym utrudnieniem w prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników w dalszym ciągu pozostaje brak możliwości dokładnego określenia udziału poszczególnych dróg migracji związków z grupy PBDE do wnętrza struktury włosa. W tym miejscu należy jednak zwrócić uwagę na podobieństwo procentowych udziałów wybranych przedstawicieli z grupy PBDE w całkowitej zawartości tych związków w próbkach włosów ludzkich do procentowych udziałów tych związków w próbkach kurzu.



Rys. 30. Uśrednione poziomy zawartości wybranych związków z grupy PBDE oznaczone w próbkach włosów ludzkich zebranych od kobiet i mężczyzn



Rys. 31. *Uśrednione poziomy zawartości wybranych związków z grupy PBDE oznaczone w próbkach włosów poddanych procesowi koloryzacji i próbkach włosów, które nie były poddawane procesowi koloryzacji*

4.2.6.4 Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań próbek kurzu w celu oszacowanie stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez związki z grupy PBDE mogą być podstawą do sformułowania następujących wniosków:

- technika ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia (ASE) to najbardziej efektywną techniką izolacji związków z grupy PBDE z próbek kurzu spośród trzech porównywanych technik ekstrakcji.
- najbardziej odpowiednim rozpuszczalnikiem do ekstrakcji związków z grupy PBDE z próbek kurzu jest mieszanina rozpuszczalników DCM-n-heksan (1:1 v/v)
- kombinacja sorbentów kwaśny żel krzemionkowy-*Alumina* (tlenek glinu III) umożliwi uzyskanie dużego odzysku analitów oraz oczyszczenia otrzymanego ekstraktu rozpuszczalnikowego w stopniu umożliwiającym wykrycie i oznaczenie wybranych przedstawicieli z grupy PBDE
- technika dodatku wzorca może dostarczyć istotnych informacji na temat stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez związki z grupy PBDE i może być stosowana do wstępnego wykrycia i oznaczenia wybranych grup związków zaliczanych do grupy PBDE w próbkach kurzu.

- detektor wychwytu elektronów (μ ECD) może być z powodzeniem stosowany w rutynowej kontroli poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu, przede wszystkim na etapie wykrycia i oznaczenia tych przedstawicieli z grupy PBDE, które w swojej strukturze zawierają powyżej ośmiu atomów bromu w cząsteczce, i dla których czułość oznaczenia w układzie pomiarowym LREI-MS-SIM jest niewystarczająca (np. BDE-183,-209).

W wyniku przeprowadzonych oznaczeń zawartości związków z grupy PBDE w próbkach rzeczywistych stwierdzono, iż:

- związki wchodzące w skład dwóch mieszanin handlowych penta-BDE (BDE-47,-99,-100,-153) i dekaBDE (BDE-209) są najczęściej wykrywaną i oznaczaną grupą związków z grupy PBDE w próbkach kurzu,
- skład kurzu pod względem zawartości związków z grupy PBDE jest różny w zależności od charakteru pomieszczenia zamkniętego oraz rodzaju elementów wyposażenia pomieszczenia, w którym jest zbierany,
- wartości liczbowe opisujące wielkość ekspozycji człowieka na związki z grupy PBDE są znacznie poniżej maksymalnych dziennych dawek związków z grupy PBDE przypadających na kg masy ciała,
- istotnym etapem w procesie szacowania wielkości ekspozycji człowieka na zanieczyszczenia środowiskowe, w tym także związki z grupy PBDE, jest uwzględnienie niepewności wielkości składowych, takich jak:
 - ✓ wartość liczbową współczynników DIR i IEF
 - ✓ czas spędzony w pomieszczeniach zamkniętych, które wpływają na ostateczną wartość wyniku końcowego,

które mogą mieć wpływ na końcowe niedoszacowanie lub przeszacowanie rzeczywistej wielkości ekspozycji. Jest to szczególnie istotne, biorąc pod uwagę fakt, iż uzyskane wyniki mogą stanowić uzupełnienie istniejących baz danych, które na dalszym etapie postępowania mogą stanowić podstawą do tworzenia norm i uregulowań prawnych z zakresu oceny stopnia ryzyka związanego z narażeniem organizmu na zanieczyszczenia środowiskowe.

- próbki włosów ludzkich mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie jako materiał biologiczny na etapie wstępnego rozpoznania problematyki związanej z oceną stopnia narażenia człowieka na związki z grupy PBDE w środowisku wewnętrznym.

5. WNIOSKI

Kompleksowa ocena jakości środowiska wewnętrznego w pierwszej kolejności wymaga dokładnego rozpoznania zanieczyszczeń, które są w nim obecne, jak również ich źródeł emisji do powietrza wewnętrznego. Jest to bardzo istotne biorąc pod uwagę fakt, że w przypadku większości endogennych źródeł emisji, takich jak elementy wyposażenia pomieszczeń, nie jest możliwe wyeliminowanie ich obecności ze środowiska wewnętrznego. W tym miejscu nie należy również pomijać aktywności użytkowników, która w znacznym stopniu kształtuje jakość powietrza wewnętrznego.

Z punktu widzenia badań monitoringowych niezwykle istotny jest rodzaj uzyskanej informacji analitycznej. Bardzo często uzyskane informacje o stężeniach zanieczyszczeń nie odzwierciedlają w pełni rzeczywistej sytuacji, która ma miejsce w środowisku wewnętrznym. Przykładowo, uzyskane informacje o stężeniu chwilowym danego związku w powietrzu wewnętrznym nic nie mówią o rzeczywistych dobowych wahaniami stężenia tego związku, związanych np. z aktywnością człowieka.

Dlatego też, aby wyniki badań prowadzonych w ramach oceny jakości środowiska wewnętrznego były pełne, niezbędne jest uzyskanie dodatkowych informacji, pozwalających na wcześniejsze, dokładne rozpoznanie monitorowanego środowiska. Informacje te są najczęściej zawarte w kwestionariuszu osobowym i dotyczą charakterystyki pomieszczeń zamkniętych (np. wiek budynku, czy materiał z którego wykonane są elementy wyposażeniowe). Niemniej istotne są informacje na temat zwyczajów oraz indywidualnego modelu zachowań użytkowników, takich jak np. częstotliwość wentylacji pomieszczeń. Informacje te stanowią pewnego rodzaju uzupełnienie charakterystyki pomieszczenia zamkniętego.

Z punktu widzenia pracy analityka dopiero tego rodzaju kompleksowe działania prowadzone w ramach oceny jakości środowiska wewnętrznego dają możliwość poprawnej interpretacji uzyskanych wyników. Natomiast z punktu widzenia użytkowników pomieszczeń niosą istotne informacje na temat świadomego użytkowania środowiska wewnętrznego oraz zachowań,

prowadzących do poprawy jego jakości poprzez obniżenie poziomów zawartości zanieczyszczeń w powietrzu wewnętrznym.

LITERATURA

- [1] S.O. Baek, Assessing Indoor Air Quality. W: Indoor Air Pollution: Health Effects, Encyclopedia of Environmental Health, Ed. Jerome O. Nriagu, Wydawnictwo Elsevier, 2011, pp. 213-220.
- [2] B. Zabiegała, Narzędzia do kontroli jakości powietrza wewnętrznego. Rozprawa habilitacyjna. Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2009.
- [3] B. Zabiegała, M. Partyka, J. Namieśnik, Jakość powietrza wewnętrznego. W: Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym (Praca zbiorowa pod redakcją J. Namieśnika, W. Chrzanowskiego i P. Szpinek, Wydawca: Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CREAM), Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2003, str. 539-56.
- [4] A.P. Jones, Atmos. Environ. 33, 4535, 1999.
- [5] P. Wolkoff, G.D Nielsen, Atmos. Environ. 35, 4407, 2001.
- [6] C.J. Weschler, W.W. Nazaroff, Atmos. Environ. 44, 3609, 2010.
- [7] C.J. Weschler, W.W. Nazaroff, Atmos. Environ. 42, 9018, 2008.
- [8] N. Bonvallot, C. Mandin, F. Mercier, B. Le Bot, P. Glorennec, Indoor air 20, 458, 2010.
- [9] R.A. Rudel, D. Camann, J.D. Spengler, L.R. Korn, J.G. Brody, Environ. Sci. Technol. 37, 4543, 2003.
- [10] W. Butte, B. Heinzow, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 175, 1, 2002.
- [11] C.J. Weschler, Indoor Air 21, 205, 2011.
- [12] P. J. Franklin, Pediatr. Res. Rev. 8, 281, 2007
- [13] S. Burgos, P. Ruiz, R. Kaufmann, Atmos. Environ. 70, 179, 2013.
- [14] B. Lévesque, S. Allaire, D. Gauvin P. Koutrakis, S. Gingras, M. Rhainds, H. Prud'Homme, JF. Duchesne, Sci. Total Environ. 281, 1, 2001.
- [15] J. K. Peat, J. Dickerson, J. Li, Allergy 53, 120, 1998.
- [16] Europejska Federacja Chorych na Astmę i Choroby Alergiczne; Alergie: <http://www.efanet.org/food-allergies/>
- [17] World Health Organization, Indoor air pollutants: exposure and health effect EURO Reports and Studies, 1989.
- [18] B. Zabiegała, M. Partyka, J. Namieśnik, J Toxicol. Environ. Chem. 87, 529, 2005.
- [19] Organic Indoor Air Pollutants Occurrence- Measurement- Evaluation. Ed. T. Salthammer, Wiley-VCH, Germany, 1999.
- [20] J. C. D'Souza, C. Jia, B. Mukherjee, S. Batterman, Atmos. Environ. 43, 2884, 2009.
- [21] M.R. Ashmore, C. Dimitroulopoulou, Atmos. Environ. 43, 128, 2009.
- [22] Agencja ds. Rejestru Substancji Toksycznych i Chorób <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
- [23] Bi-L. Wang, T. Takigawa, Y. Yamasaki, N. Sakano, D-H. Wang, K. Ogino, Int. J Hyg. Environ. Heal. 211, 114, 2008.

- [24] L. Mølhave Volatile Organic Compounds and Sick Building Syndrome, in Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects, Third Edition Ed. M. Lippmann, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [25] T. Takigawa, Y. Saijo, K. Morimoto, K. Nakayama, E. Shibata, M. Tanaka, T. Yoshimura, H. Chikara, R. Kishi, *Sci. Total. Environ.* 417-418, 61, 2012.
- [26] Integrated Risk Information System, US EPA, <http://www.epa.gov/iris/subst/0276.htm>.
- [27] Ch. Jia, S. Batterman, Ch. Godwin. *Atmos. Environ.* 42, 2083,2008.
- [28] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, M.C. Gomez, J. Iza, *Sci. Total Environ.* 426,327,2012.
- [29] D.A. Missia, E. Demetriou, N. Michael, E.I. Tolis , J.G. Bartzis, *Atmos. Environ.*44, 4388, 2010.
- [30] C. Weschler, *Atmos. Environ.* 43, 153, 2009.
- [31] O. Wilke, O. Jann, D. Brödner *Indoor air*, 14, 98, 2004.
- [32] S.K. Brown, *Indoor air*, 12, 55, 2002.
- [33] M.S. Zuraimi, K.W. Tham, S.C. Sekhar, *Build. Environ.* 39, 165, 2004.
- [34] A.T. Hodgson,D. Beal, J.E.R. McIlvaine, *Indoor air* 12, 235, 2002.
- [35] T. Salthammer, C. Boehme, B. Meyer, N. Siwinski, Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB). In: *Proceedings of Healthy Buildings 03*, Singapore, vol. 1, 2003. pp. 160–165.
- [36] C.G. Bornehag, B. Lundgren, C.J. Weschler, T. Sigsgaard, L. Hagerhed-Engman, J. Sundell, *Environ. Health Perspect.* 113,1399, 2005a.
- [37] R.A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* 38, 945,204.
- [38] L. Mølhave, G.D. Nielsen, *Indoor air* 2, 65, 1992.
- [39] O. Geiss, G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B. R. Larsen, D. Kotzias, *Atmos. Environ.*45, 3676, 2011.
- [40] T. Ohura, T. Amagai, X. Shen, S. Li, P. Zhang, L. Zhu, *Atmos Environ.*45, 6352, 2009.
- [41] P. Wolkoff, C.K. Willkins, P.A. Clausen, G.D. Nielsen, *Indoor Air*, 16, 7, 2006.
- [42] H.Wang, G.C Morrison, *Environ. Sci. Technol.* 40, 5263, 2006.
- [43] G.C. Morrison, W.W. Nazaroff, *Environ. Sci. Technol.*36, 2185, 2002.
- [44] A. Lee, A.H. Goldstein, J. H. Kroll, N.L Ng, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *J Geohys. Res.* 111, 1, 2006.
- [45] W.W. Nazaroff, C.J. Weschler, *Atmos. Environ.*38, 2841, 2004.
- [46] M. Trytek, R. Paduch, J. Fiedurek, M. Kandefers-Szerszeń, *Biotechnologia* 1 (76), 135,2007.
- [47] B.C. Singer, B.K. Coleman, H. Destailats, A.T. Hodgson, M.M. Lunden, C.J. Weschler, *Atmos. Environ.* 40,6696, 2006.
- [48] P. Wolkoff, T. Schneider, J. Kildesø, R. Degerth, M. Jaroszewski,H. Schunk, *Sci. Total. Environ.*215, 135, 1998.
- [49] R.B. Lamorena, S.G. Jung, G.N. Bae,W. Lee, *J Hazard. Material.* 141, 245, 2007.
- [50] M.E. Jenkin, *Atmos. Chem. Phys* 4, 1741, 2004.
- [51] J.K. Nøjgaard, M. Bilde, C. Stenby, O.J Nielsen, P. Wolkoff, *Atmos. Environ.* 40, 1030, 2006.
- [52] J.H Seinfeld, J.F. Pankow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54, 121, 2004.

- [53] Hazard Prevention and Control in the Work Environment: Airborne Dust WHO/SDE/OEH/99.14
http://www.who.int/occupational_health/publications/en/oehairbornedust3.pdf
- [54] J. J. Davis, B. L. Gulson, *Environ. Res.* 99, 177, 2005.
- [55] US EPA Exposure Factors Handbook, National Center for environmental Assessment, Washington DC, 1997.
- [56] L. Morawska, T. Salthammer, *Fundamentals of indoor particles and settled dust*. W: *Indoor Environment- Airborne Particles and Settled Dust*. Red L. Morawska, T. Salthammer, Weinheim-VCH 2004, pp. 3-46.
- [57] L. Knobeloch, M. Turyk, P. Imm, H. Anderson, *Chemosphere* 86, 735, 2012.
- [58] N.C. Deziel, J.R. Nuckols, J.S. Colt, A.J. De Roos, A. Pronk, C. Gourley, R.K. Severson, W. Cozen, J.R. Cerhan, P. Hartge, M.H. Ward, *Sci. Total Environ.* 433, 516, 2012.
- [59] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *J. Chromatogr A*, 1249, 201, 2012.
- [60] A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, *Chemosphere* 53, 1137, 2003.
- [61] M. Peck, J. Molnar, D. Swart, *Bull. World Health Organ.* 87, 2009.
- [62] European Flame Retardants Association, <http://www.cefic-efra.com>.
- [63] Bromine Science and Environmental Forum, <http://www.bromine-info.org>.
- [64] Amelia Staszowska, Bromoorganiczne antypireny jako chemiczne zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego. W: *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*. (Praca zbiorowa pod redakcją J. Ozonka, A. Pawłowskiego), Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska, 59, 2009, s. 205-212.
- [65] C. de Witt, *Chemosphere* 46, 583, 2002
- [66] Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) Report, 2007
<http://www.amap.no/documents/doc/final-report-of-phase-i-of-the-acap-project-on-brominated-flame-retardants-bfrs/745>
- [67] W. D'Hollander, L. Roosens, A. Covaci, C. Cornelis, H. Reynders, K. Van Campenhout, P. de Voogt, L. Bervoets, *Chemosphere* 81, 478, 2010.
- [68] H. Takigami, G. Suzuki, Y. Hirai, Y. Ishikawa, M. Sunami, S. Sakai, *Environ. Inter.* 35, 688, 2009.
- [69] K. Kalachova, P. Hradkova, D. Lankova, J. Hajslova, J. Pulkrabova, *Sci. Total Environ.* 441, 182, 2012.
- [70] A. Basis, C. Samara, *Environ. Pollut.* 169, 217, 2012.
- [71] F. Rahman, K. H. Langford, M. D Scrimshaw, J. N. Lester, *Sci. Total Environ.* 275, 1, 2001.
- [72] A. Malmvärn, Y. Zebühr, L. Kautsky, A. Bergman, L. Asplund, *Chemosphere* 72, 210, 2008.
- [73] Y. Wan, S. Wiseman, H. Chang, X. Zhang, P.D. Jones, M. Hecker, K. Kannan, S. Tanabe, J. Hu, M.H.W. Lam, J.P. Giesy, *Environ. Sci. Technol.* 43, 7536, 2009.
- [74] B. Clarke, N. Porter, R. Symons, P. Marriott, P. Ades, G. Stevenson, J. Blackbeard, *Chemosphere*, 73, 980, 2008.
- [75] M. Gorga, E. Martínez, A. Ginebreda, E. Eljarrat, D. Barceló, *Sci. Total Environ.* 444, 51, 2013.
- [76] P.O. Darnerud, M. Aune, L. Larsson, S. Hallgren, *Chemosphere* 67, 386, 2007.

- [77] A. Kortenkamp, M. Faust, M. Evans, R. McKinlay F. Orton, State of the Art Assessment of Endocrine Disruptors; Final Report of European Commission. 1-135, 2011.
- [78] K. Noren, D. Meironyte, *Chemosphere* 40,1111, 2000.
- [79] Y. Lind, P.O Darnerud, S. Atuma, M. Aune, W. Becker, R. Bjerselius, S. Cnattingius, A. Glynn, *Environ. Res.* 93, 186, 2003.
- [80] Directive 2003/11/Ec of The European Parliament And Of The Council of February 6 2003 amending for the 24th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (pentabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether).
- [81] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
- [82] N.E. Klepeis, W.C. Nelson, W.R. Ott , The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): A Resource for Assessing Exposure to Environmental Pollutants. *J Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 11, 231, 2001.
- [83] J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa, 1995.
- [84] N. Carslaw, *Atmos. Environ.* 41, 1164, 2007.
- [85] J. Xiong, C. Liu, Y. Zhang, *Atmos. Environ.* 47, 288, 2012.
- [86] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.* 29, 1101, 2010.
- [87] Zygmunt Jamrógiewicz, J. Namieśnik, *Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska*. Wydawnictwa Naukowe PWN, 1998.
- [88] A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namieśnik, *Anal Chim Acta.* 602, 141, 2007.
- [89] B. Zabiegała A. Kot-Wasik M. Urbanowicz J. Namieśnik, *Anal. Bioanal. Chem.* 396, 273, 2010.
- [90] J. Angerer, U. Ewers, M. Wilhelm, *Int. J Hyg. Environ. Heal.* 210, 201, 2007
- [91] J. Angerer, L. L. Aylward, S. M. Hays, B. Heinzow, M. Wilhelm, *Int. J Hyg. Environ.. Heal.* 214, 348, 2011.
- [92] H. Fromme, W. Körner, N. Shahin, A. Wanner, M. Albrecht, S. Boehmer, H. Parlar, R. Mayer, B. Liebl, G. Bolte, *Environ. Inter.* 35, 1125, 2009.
- [93] B. Johnson-Restrepo, K. Kannan, *Chemosphere* 76, 542, 2009.
- [94] S. Harrad, S. Hazrati, C. Ibarra, *Environ. Sci. Technol.* 40, 4633, 2006.
- [95] M. Frederiksen, K. Vorkamp, M. Thomsen, L.E. Knudsen, *Int. J Hyg. Environ. Heal.* 212, 109, 2012.
- [96] K. Thuresson, J. A. Björklund, C. A. de Wit, *Sci. Total. Environ.* 414, 713, 2012.
- [97] C. A. de Wit, J. A. Björklund, K. Thuresson, *Environ. Inter.* 39, 141, 2012.
- [98] M. Shoeib, T. Harner, Glenys M. Webster, Ed. Sverko, Y. Cheng, *Environ. Pollut.* 169,175, 2012.
- [99] L. Quirós-Alcalá, A. Bradman, M. Nishioka, M. E. Harnly, A. Hubbard, T. E. McKone, B. Eskenazi, *Environ. Inter.* 37, 592, 2011.
- [100] H. A. Jones-Otazo, J. P. Clarke, M. L. Diamond, J. A. Archbold, G Ferguson, T. Harner, G. M. Richardson, J. J. Ryan, B. Wilford, *Environ. Sci. Technol.* 39, 5121, 2005.
- [101] J.L.Domingo, R. Marti-Cid, V. Castell, J.M. Llobet, *Toxicology* 28, 25, 2008.
- [102] A. Tornkvist, A. Glynn, M. Aune, P.O. Darnerud, E.H. Ankarberg, *Chemosphere* 83, 193, 2011.
- [103] S. Voorspoels, A. Covaci, H. Neels, P. Schepens, *Environ Inter.* 33, 93, 2007.
- [104] M. Esteban, A. Castaño, *Environ. Inter.* 35, 438, 2009.
- [105] B. M.R. Appenzeller, A. M. Tsatsakis, *Toxicol. Lett.* 210, 119, 2012.

- [106] K.-W. Schramm, *Chemosphere* 72, 1103, 2011.
- [107] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *Trends Anal. Chem.* 47, 84, 2013.
- [108] K. Aleksa, J. Liesivuori, G. Koren *Toxicol. Lett.* 210, 198, 2012.
- [109] G. Malarvannan, T. Isobe, A. Covaci, M. Prudente, S. Tanabe, *Sci. Total Environ.* 442, 366, 2013.
- [110] Y. Kang, H. S. Wang, K. Chung Cheung, M. H. Wong, *Atmos. Environ.* 14, 2386, 2011.
- [111] J. L. Tadeo, C. Sánchez-Brunete, E. Miguel, *Talanta* 78, 139, 2009.
- [112] J. Zheng, X-J. Luo, J-G. Yuan, J. Wang, Y-T. Wang, S-J. Chen, B-X. Mai, Z-Y. Yang, *Environ. Pollut.* 159 3706, 2011.
- [113] G. Zhao, Z. Wang, M. H. Dong, K. Rao, J. Luo, D. Wang, J. Zha, S. Huang, Y. Xu, M. Ma, *Sci. Total Environ.* 397, 46, 2008.
- [114] J. Ma, J. Cheng, W. Wang, T. Kunisue, M. Wu, K. Kannan, *J Hazard, Mat.* 186, 1966, 2011.
- [115] U. Gill, A. Covaci, J.J. Ryan, A. Emond, *Anal. Bioanal. Chem.* 380, 924 2004.
- [116] A.O.W. Leung, J.K.Y. Chan, G.H. Xing, Y. Xu, S.C. Wu, C.K.C. Wong, C.K.M. Leung, M.H. Wong, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 1300, 2010.
- [117] S.C. Cunha, K. Kalachova, J. Pulkrabova, J.O. Fernandes, M.B.P.P. Oliveira, A. Alves, J. Hajslova, *Chemosphere* 78, 1263, 2010.
- [118] H. Takigami, G. Suzuki, Y. Hirai, S. Sakai, *Chemosphere* 76 290, 2009.
- [119] C. Marlet, G. Lognay, *Talanta* 82, 1230, 2010.
- [120] B.H. Wilford, M. Shoeib, T. Harner, J.P. Zhu, K.C. Jones, *Environ. Sci. Technol.* 39, 7027, 2005.
- [121] K. Vorkamp, M. Thomsem, M. Frederiksen, M. Pederson, L.E Knudsen, *Environ. Inter.* 37, 1, 2011.
- [122] L.M.L. Toms, L. Hearn, K. Kennedy, F. Harden, M. Bartkow, C. Temme, J.F. Mueller, *Environ. Inter.* 35, 864, 2009b.
- [123] M.A.E Abdallah, S. Harrad, A. Covaci, *Environ. Sci. Technol.* 42, 6855, 2008a.
- [124] J.G. Allen, M.D. Stapleton, T.F. Webster, *Environ. Sci. Technol.* 41, 4574, 2007.
- [125] S. Harrad, C. Ibarra, M.A.E Abdallah, R. Boon, H. Neels, A. Covaci, *Environ. Int.* 34, 1170, 2008.
- [126] L. Roosens, C. Cornelis, W. D' Hollander, L. Bervoets, H. Reynders, K. Van Campenhout, R. Van Den Heuvel, H. Neels, A. Covaci, *Environ. Int.* 36, 368, 2010a.
- [127] US EPA Toxicology Review of 2,2',4,4'Tetrabromodiphenyl ether (BDE-47) <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/1010tr.pdf>
- [128] US EPA Toxicology Review of 2,2',4,4'5Pentabromodiphenyl ether (BDE-99) <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/1008tr.pdf>
- [129] US EPA Toxicology Review of Decabromodiphenyl ether (BDE-99) <http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0035tr.pdf>
- [130] Y.X Yu, Y.P Pang, C. Li, J. L. Li, X. Y Zhang, Z.Q Yu, J.L. Feng, M.H. Wu, G.Y. Sheng, J.M. Fu, *Environ. Inter.* 42, 124, 2012.
- [131] P. Lepom, M. Berndt, A. Duffek, E. Warmbrunn-Suckrow, Sixth International Symposium on Brominated Flame Retardants, San Francisco, 7-10th of April, 2013.
- [132] A. Covaci, M. Tutudaki, A. M Tsatsakis, P. Schepens, *Chemosphere*, 46, 413, 2002.

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska wewnętrznego przez związki z grupy lotnych i średniolotnych związków organicznych.

W trakcie realizacji programu badawczego pracy doktorskiej:

- oznaczono stężenia trzech związków zaliczanych do grupy monoterpenu (α -pinen, 3-karen, d-limonen) w fazie gazowej wybranych pomieszczeń mieszkalnych,
- dokonano oceny wpływu czynności związanych z aktywnością człowieka na poziomy zawartości wybranych związków zaliczanych do grupy monoterpenu w powietrzu wewnętrznym,
- podjęto próbę identyfikacji potencjalnych źródeł emisji α -pinenu, 3-karenu i d-limonenu w powietrzu wewnętrznym.

W pracy przedstawiono również wyniki uzyskane w trakcie badań nad dobraniem odpowiednich warunków oznaczania związków z grupy PBDE w próbkach kurzu wykorzystując:

- techniki ekstrakcji związków z grupy PBDE z próbek kurzu, różniące się m.in czasem ekstrakcji oraz „czynnikiem” wspomagającym ekstrakcję:
 - ✓ ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu,
 - ✓ ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika w aparacie Soxhleta,
 - ✓ ekstrakcję za pomocą rozpuszczalnika wspomaganą ultradźwiękami.
- rozpuszczalniki różniące się siłą elucji, polarnością, temperaturą wrzenia oraz toksycznością: aceton, dichlorometan, n-heksan i toluen.
- trzy metody oznaczenia ilościowego związków z grupy PBDE w próbkach kurzu:
 - ✓ metodę dodatku wzorca
 - ✓ metodę wzorca wewnętrznego (wzorce znaczone fluorem i/lub wzorce izotopowo znaczone węglem)
 - ✓ metodę krzywej kalibracyjnej.
- dwie techniki detekcji:
 - ✓ spektrometrię mas pracującą w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM)
 - ✓ detektor wychwytu elektronów (μ ECD)

Opracowany tok postępowania analitycznego wykorzystano do oznaczenia zawartości związków z grupy PBDE w próbkach kurzu zebranych w wybranych pomieszczeniach zamkniętych.

W pracy przedstawiono również wyniki dotyczące oceny stopnia narażenia człowieka na związki z grupy PBDE w środowisku wewnętrznym.

Opracowaną procedurę analityczną wykorzystano także do oszacowania poziomów zawartości związków z grupy PBDE w próbkach włosów ludzkich, co było próbą sprawdzenia przydatności włosów ludzkich jako biowskaźnika w badaniach monitoringowych.

ABSTRACT

The thesis for doctoral degree presents the results on the research conducted within the assessment of contamination of indoor air by volatile and semivolatile organic compounds.

The research project included:

- determination of concentration levels of three monoterpenes (alpha-pinene, 3-carene and d- limonene in the air of selected apartments,
- studies on the influence of human activity on concentration levels of selected monoterpenes,
- an attempt to identify indoor emission sources of three monoterpenes based on the studies on correlation between concentrations of alpha-pinene, 3-carene and d- limonene.

The presented thesis also presents the results obtained during the development of analytical procedure for determination of polybrominated diphenyl ether (PBDEs) in house dust samples using:

- three extraction techniques:
 - ✓ Assisted Solvent Extraction (ASE)
 - ✓ Soxhlet Extraction
 - ✓ Ultrasound assisted extraction.
- organic solvents such as: acetone, dichloromethane, n-hexane and toluene
- three methods for quantitative analysis:
 - ✓ standard addition method,
 - ✓ internal standard method,

- ✓ external standard method.
- two detection techniques
 - ✓ low resolution mass spectrometry (LRMS)
 - ✓ electron capture detector (μ ECD)

The developed analytical procedure was then used for determination of PBDEs in real house dust samples. The presented thesis also shows the results of human exposure to PBDEs via house dust calculated based on the results of PBDE concentration levels in real samples. Finally, the developed analytical procedure was used for determination of PBDEs in human hair samples, which was an attempt to test the usefulness of human hair as biomarker of human exposure to PBDEs in indoor environment.

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje w czasopismach z listy Filadelfijskiej:

1. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Alpha-pinene, 3-carene and d-limonene in indoor air of Polish apartments; the impact on air quality and human exposure. *Sci. Total Environ.* praca przyjęta do druku (sierpień 2013).
2. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Human hair as a biomarker of human exposure to persistent organic pollutants (POPs). *Trends Anal. Chem.* 47:84-98 (2013).
3. M. Słomińska, **S. Król**, J. Namieśnik, Removal of BTEX Compounds From Waste Gases; Destruction and Recovery Techniques. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 43(14):1417-1445 (2013).
4. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Determination of polybrominated diphenyl ethers in house dust using standard addition method and gas chromatography with electron capture and mass spectrometric detection. *J Chromatogr. A* 1249:201-214 (2012) .
5. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, PBDEs in environmental samples: sampling and analysis. *Talanta* 93:1-17 (2012).
6. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Measurement of benzene concentration in urban air using passive sampling. *Anal. Bioanal. Chem.* 403(4):1067-1082 (2012).
7. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Monitoring and analytics of semivolatile organic compounds (SVOCs) in indoor air. *Anal. Bioanal. Chem.* 400: 1751-1769 (2011).
8. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation. *Trends Anal. Chem.* 29 (9): 1092-1100 (2010).
9. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Monitoring VOCs in atmospheric air I. On-line gas analyzers. *Trends Anal. Chem.* 29(9): 1101-1112 (2010).

Publikacje w czasopismach recenzowanych:

1. **S. Król**, B. Zabiegała, Jacek Namieśnik, Monitorowanie lotnych związków organicznych w powietrzu atmosferycznym, *Analityka*, 4: 26-33.

Rozdziały w książkach:

1. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, „Poziomy stężenie benzenu w powietrzu atmosferycznym na terenie aglomeracji Trójmiejskiej i Tczewa w latach 2007-2010” W Jakość powietrza a jakość życia Red. W. Wardencki, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska 2011, 70-76.

Wystąpienia konferencyjne:

1. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, “House dust as a source of analytical information on concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); first approach”, ISEAC -International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-25 maj 2012, Antwerpia, Belgia.

Wystąpienia posterowe:

1. M. Berglund, **S. Król**, A. Glynn, T. Cantillana, P-O. Darnerud, C. Bergkvist, H. Håkansson, “Characterizing children’s exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in diet, dust and air.” Environment and Health-Bridging South, North, East and West, 19-23 sierpnia 2013, Bazylea, Szwajcaria.
2. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, “House dust as a source of analytical information on concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); First approach.” 29th international Symposium on Chromatography, 9-13 września 2012, Toruń.
3. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, “Measurement benzene concentration in urban air using passive samplers.” 29th international Symposium on Chromatography, 9-13 września 2012, Toruń.
4. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, “Polybrominated diphenyl ethers in house dust samples first approach.” EUROanalysis: 16th European Conference on Analytical Chemistry : Challenges in Modern Analytical Chemistry, 11-15 września 2011, Belgrad, Serbia.
5. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik, “Measuring benzene concentration in urban air using passive sampling” EUROanalysis: 16th European Conference on Analytical Chemistry : Challenges in Modern Analytical Chemistry, 11-15 września 2011, Belgrad, Serbia.
6. **S. Król**, M. Marc, B. Zabiegała, J. Namieśnik “ A comparative study of the performance of passive samplers used in atmospheric air quality control.” 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium 11-14 maja 2011, Kraków.
7. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik “ Passive Sampling as a useful tool in indoor air quality assessment.” 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium 11-14 maja 2011, Kraków.

8. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik „, Stężenia związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym.” III Pomorska Konferencja z cyklu Jakości Powietrza 7-8 kwietnia 2011 Gdańsk.
9. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik „,Porównanie pracy trzech dozymetrów pasywnych.” III Pomorska Konferencja z cyklu Jakości Powietrza 7-8 kwietnia 2011, Gdańsk.
10. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik „,Passive Sampling as a useful tool in environmental studies.” European Research Course on Atmospheres, 10.01-11.02. 2011, Grenoble, Francja
11. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik „,Dozymetria pasywna jako przydatne narzędzie w monitorowaniu lotnych związków organicznych w powietrzu atmosferycznym.” VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Kraków 4-9 lipca 2010 „,Analityka dla społeczeństwa” XXI
12. **S. Król**, B. Zabiegała, J. Namieśnik „,Monitorowanie i mapowanie stężeń związków z grupy BTEX w powietrzu atmosferycznym.” VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Kraków 4-9 lipca 2010 „, Analityka dla społeczeństwa” XXI.

Przyznane stypendia:

1. Stypendium doktoranckie za osiągnięcia naukowe przyznane w edycjach 2010/2011, 2011/2012 oraz 2012/2013 ze środków projektu „,Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” w ramach projektu z Funduszy Strukturalnych POKL (POKL.04.01.01-00-368/09).
2. Stypendium naukowe Politechniki Gdańskiej Przyznane w edycjach 2010/2011 i 2012/2013
3. Stypendium z dotacji projakościowej przyznane w edycjach 2011/2012 I 2012/2013
4. Stypendium wyjazdowe ze środków projektu: "Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii" w ramach projektu z Funduszy Strukturalnych POKL (POKL.04.01.01-00- 368/09), 01.04-01.07.2012, Institute of Environmental Medicine (IMM), Karolinska Institute, Sztokholm, Szwecja.
5. Stypendium ze środków projektu: “The Visby Programme - Swedish Institute’s Baltic Sea Region Exchange Programme”, 01.09.2012-15.03.2013, Institute of Environmental Medicine (IMM), Karolinska Institute, Sztokholm, Szwecja.

Załącznik 1.

Kwestionariusz osobowy dotyczący charakterystyki monitorowanych pomieszczeń mieszkalnych

symbol lokalu		
czas ekspozycji		
daty kolejnych pomiarów chwilowych		
usytuowanie budynku	miejsowość	
	dzielnica	
	charakterystyka terenu	
	natężenie ruchu	
zewnętrzne potencjalne źródła zanieczyszczenia		
czynniki związane z trybem życia mieszkańców	liczba mieszkańców	
	liczba osób palących	
	obecność zwierząt domowych	
czy kiedykolwiek mieszkańcy odczuwali bóle głowy, podrażnienie oczu, alergiczny kaszel lub katar		
wiek budynku [lata]		
rodzaj budownictwa (jedno / wielorodzinne)		
ew. ostatnie remonty budynku (kiedy)		
ostatnie remonty mieszkania		
system wentylacyjny		
powierzchnia mieszkalna [m ²]		
kubatura mieszkania [m ³]		
opis wyposażenia mieszkania (podłoga, ściany, wyposażenie mieszkania, rodzaj okna, rodzaj ogrzewania, typ kuchni)		
inne uwagi		

Załącznik 2

¹Tabela. Stężenia związków z grupy PBDE (BDE-28,-47,-209) z grupy PBDE w próbkach włosów oznaczone z wykorzystaniem układu GC- μ ECD

	BDE-28	BDE-47	BDE-209	Suma (BDE-28,-47,-209)
² K1	0,67	0,35	6,2	7,3
K2	0,36	<LOD	25	25
K3	0,28	<LOD	9,1	9,4
K4	0,90	0,24	<LOD	1,1
K5	2,8	0,70	12	15
K6	0,29	<LOD	9,1	9,5
K7	0,62	0,58	8,1	9,3
³ M1	0,22	0,23	17	18
M2	0,36	0,44	18	19
M3	⁴ <LOD	<LOD	<LOD	12

¹ W przypadku próbek włosów ludzkich; masa próbki: (2-5g), objętość końcowa ekstraktu rozpuszczalnikowego: 250 μ l

² Kobieta

³ Mężczyzna

⁴ LOD dla poszczególnych związków z grupy PBDE (0,20-0,80 ng g⁻¹)