

Małgorzata Szewczyńska

Małgorzata Pośniak

Joanna Kowalska

BADANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH WE FRAKCJACH PYŁÓW EMITOWANYCH Z DRUKAREK I KSEROKOPIAREK BIUROWYCH

THE STUDY OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN PARTICULATE FRACTIONS EMITTED BY OFFICE PRINTERS AND COPIERS

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute, Warszawa, Poland
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemicals, Aerosols and Biological Hazards

STRESZCZENIE

Wstęp: W artykule przedstawiono wyniki badań wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) zaadsorbowanych na cząstkach drobnym emitowanych podczas pracy urządzeń powielających. **Materiał i metody:** Do badań wytypowano 3 rodzaje drukarek i 4 rodzaje kserokopiarek. Pomiarów prowadzono w zamkniętej komorze pomiarowej, którą dodatkowo umieszczono pod wyciągiem laboratoryjnym. W komorze umieszczano urządzenia drukujące lub kopiujące oraz aspiratory połączone z próbnikami. Próbki powietrza pobierano na filtry teflonowe, umieszczone w próbnikach do pobierania frakcji pyłu drobnego (particulate matter – PM) PM₁₀ i PM_{2,5}. Analizę WWA osadzonych na cząstkach stałych, emitowanych z urządzeń powielających, prowadzono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (high pressure liquid chromatography with fluorescence detection – HPLC/FL). **Wyniki:** Wyniki analizy jakościowej wykazały obecność większości 10–14 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Największe stężenie sumy WWA (36,52 µg×g⁻¹) oznaczono we frakcji PM₁₀ w powietrzu podczas pracy kserokopiarki. Sumaryczną zawartość WWA oznaczoną we frakcji cząstek drobnym < 2,5 µm stanowiła 48–84% zawartości WWA we frakcji < 10 µm w przypadku drukarek i 63–89% w przypadku kserokopiarek. Zarówno podczas pracy urządzeń drukujących, jak i powielających w obydwu frakcjach PM_{2,5} oraz PM₁₀ zidentyfikowano benzo(a)piren (BaP). Maksymalne stężenie BaP we frakcji cząstek < 10 µm emitowanych z drukarki wynosiło 3,29±0,2 µg×g⁻¹. **Wnioski:** Badania wykazały, że stężenie emitowanych substancji zaadsorbowanych na PM₁₀ i PM_{2,5} oraz stężenie tych cząstek w powietrzu nie jest stałe i zależy od rodzaju stosowanego urządzenia, rodzaju tonera i szybkości powielania. Emitowane do środowiska pracy cząstki drobne oraz osadzone na nich WWA mogą stanowić zagrożenie dla osób pracujących w ich otoczeniu. Med. Pr. 2014;65(6):733–741

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, emisja z drukarek, emisja z kserokopiarek, frakcja PM₁₀, frakcja PM_{2,5}

ABSTRACT

Background: This article presents the study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed on fine particles emitted during the simulated operation of office printers and copiers. **Material and Methods:** In the study three types of printers, and four types of office copiers were used. Measurements were carried out in a closed measuring chamber. Air samples (fractions of particulate matter, PM₁₀ and PM_{2,5}) were collected on Teflon filters. The analysis of PAHs was carried out according HPLC/FL. **Results:** The results of qualitative analysis of filters from PM_{2,5} and PM₁₀ type samplers indicated the presence of the majority (10–14) of PAH congeners. The highest concentration of total PAHs was determined in the PM₁₀ fraction in the air during the operation of a copier, and amounted to 36.52 µg×g⁻¹. The total content of PAHs as determined in the fraction of fine particulates, size of < 2.5 µm, accounts for 48–84% of the PAH content in the < 10 µm fraction for printers and 63–89% for copiers. During the operation of both printers and copiers, benzo(a)pirene (BaP) was identified in both fractions, PM_{2,5} and PM₁₀. The maximum concentration of BaP in the fraction of < 10 µm particles emitted by a printer amounted to 3.29±0.2 µg×g⁻¹. **Conclusions:** The studies showed that the composition of emitted substances and fine particles depends on the type of equipment and technology used. Fine particles emitted to the environment and organic compounds, including PAHs adsorbed on them may pose a threat to people working in such an environment. Med Pr 2014;65(6):733–741

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, emission from printers, emission from copiers, fraction PM₁₀, fraction PM_{2,5}

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Małgorzata Szewczyńska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: mapol@ciop.pl
Nadesłano: 11 września 2014, zatwierdzono: 22 grudnia 2014

WSTĘP

Obecnie laserowe urządzenia drukujące są powszechnie stosowane w miejscach pracy, w bibliotekach i domach. Od kilku lat tego typu urządzenia powielające stały się interesującym obiektem badawczym ze względu na wytwarzanie ultradrobnych cząstek stałych podczas procesu drukowania i związanymi z tym skutkami zdrowotnymi dla osób pracujących w ich otoczeniu. Wiele badań ukierunkowano przede wszystkim na mierzenie stężenia cząstek stałych wytwarzanych przez drukarki laserowe (1–4) i ocenę ryzyka (5).

Kompleksowe badanie prowadzone przez He i wsp. (6) dowiodły, że duża część handlowo dostępnych drukarek laserowych generuje ultradrobne cząstki stałe w wysokich stężeniach. Emisja ultradrobnych cząstek z pracujących drukarek stanowi potencjalnie zagrożenie dla zdrowia, ponieważ istnieje coraz więcej dowodów, że nanocząstki węgla, a takie generowane są w wyniku ogrzewania tonera w procesie drukowania, są istotnym czynnikiem z punktu widzenia toksykologicznego (7). Wyniki przedstawione w pracach Gminskiego (8), Tanga (9) i Könzcöla (10) wskazują, że drukarki tonerowe oraz emisja cząstek drobnych z tych urządzeń działają genotoksycznie. Badania prowadzone na hodowlach komórek ludzkich płuc wykazały, że powodują je zarówno substancje wchodzące w skład tonera, jak i emitowane z drukarki.

W skład tonera drukarki wchodzi wiele substancji i w zależności od temperatury uzyskiwanej w czasie procesu drukowania mogą być uwalniane takie substancje, jak lotne związki organiczne (LZO), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i ozon (4,11). Ponadto cząstki emitowane podczas procesu drukowania zawierają również składniki nieorganiczne – żelazo, krzem i brom (12). Nie wiadomo więc, który składnik wpływa genotoksycznie na komórki. Obecność w tonerach i emisja LZO oraz WWA z drukarek podczas ich pracy jest o tyle ważna, że duża liczba policyklicznych węglowodorów aromatycznych jest klasyfikowana jako rakotwórcze i prawdopodobnie rakotwórcze substancje (13). W ramach niniejszej pracy zbadano, czy WWA adsorbują się na cząstkach emitowanych podczas pracy urządzeń powielających i czy ich emisja zależy od rodzaju tych urządzeń.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zaadsorbowanych na cząstkach drobnych, emitowanych podczas symulowanej pracy drukarek biurowych i urządzeń powielających.

MATERIAŁY I METODY

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: acetonitryl, dichlorometan (prod. J.T. Baker, USA), wodę MilliQ oraz zestaw certyfikowanych wzorców wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix 100–2000 µg/ml MEOH:CH₂Cl₂ (1:1) (prod. Sigma – Aldich Supelco, USA).

Stanowisko do pobierania próbek

W celu odizolowania urządzeń drukujących od czynników zewnętrznych zbudowano zamykaną komorę pomiarową z płyt PLEXIGLAS® (prod. Evonik Röhm GmbH Darmstadt – Niemcy wymiarach 68×60×67 cm, którą ustawiono pod wyciągiem laboratoryjnym. W komorze umieszczano urządzenia drukujące lub kopiujące objęte badaniami oraz aspiratory, połączone z próbnikami (fot. 1).



Fot. 1. Komora pomiarowa z drukarką
Photo 1. The measuring chamber with office printer

Biurowe urządzenia powielające objęte badaniami

Do badań wytypowano 3 rodzaje drukarek i 4 rodzaje biurowych urządzeń powielających (kserokopiarek), powszechnie występujących i ogólnie dostępnych na stanowiskach pracy biurowej. Podstawowe informacje o wykorzystywanych urządzeniach powielających przedstawiono w tabeli 1. Do drukowania i powielania stosowano papier biały formatu A4 o gramaturze 80 g i tonery firmowe, zalecane przez producenta urządzenia.

Warunki pobierania cząstek drobnych emitowanych z drukarek i ksero

Próbki powietrza pobierano na zważone wcześniej filtry teflonowe (37 mm PTFE) umieszczone w próbnikach Personal Environmental Monitor (PEM) do izolowania frakcji cząstek pyłu drobnego (particulate

Tabela 1. Charakterystyka badanych biurowych urządzeń
Table 1. Characteristics of the office devices tested

Urządzenie powielające Printer / copier	Rok zakupu Year of purchase	Prędkość kopiowania (wg danych producenta) [strona A4/min] Copying speed (based on manufacturer's data) [A4 page/min]
Drukarka / Printer (DL)		
DLC	1998	maks. / max 6
DLK	2007	> 10
DA	2003	≤ 12
Kserokopiarka / Copier (C)		
CA	2007	15
CB	2011	20
CC	2003	10–12
CD*	2004	19

DLC – drukarka laserowa, druk czarny / laser printer, black printing, DLK – drukarka laserowa, druk kolorowy / laser printer, color printing, DA – drukarka atramentowa, druk kolorowy / laser printer, color printing, CA–CD – kserokopiarka A–D / copier A–D.

* Urządzenie D to tzw. urządzenie wielofunkcyjne, czyli spełnia w biurze funkcje kopiarki, drukarki, faksu i skanera / device D is the so-called Multifunction Printer that serves in an office as a copier, printer, fax and scanner.

matter – PM) – PM₁₀ i PM_{2,5}. Próbkę pobierano podczas pracy urządzeń przez ok. 20 godz., stosując aspiratory o przepływie 10 l×min⁻¹. Próbkę powietrza do badań ilościowych pobierano podczas pracy wytypowanych urządzeń drukujących i powielających w temperaturze pokojowej 20–25°C i wilgotności względnej otoczenia wynoszącej 30–80%. Próbniki ustawione były w odległości ok. 15–20 cm od badanego urządzenia w zamkniętej pod wyciągiem komorze. Ustalono cykle drukowania lub kopiowania na 30 min pracy urządzenia i 30-minutowe przerwy w celu uniknięcia przegrzewania się sprzętu. Po pobraniu filtry do czasu analizy przechowywano w temperaturze 4°C.

Do ważenia filtrów wykorzystano ultramikrowagę XP2U/M (zakres ważenia do 2 g z działką odczytowaną 0,0001 mg). Wielopięścieniowe węglowodory aromatyczne z filtrów teflonowych ekstrahowano dichlormetanem (10 ml) w łaźni ultradźwiękowej przez 30 min w temperaturze ok. 5°C. Ekstrakty powoli zatężano do sucha w atmosferze azotu, a następnie suchą pozostałość rozpuszczano w 1 ml acetonitrylu. Próbkę, po przesączeniu przez filtr strzykawkowy (0,45 µm), przenoszono do fiolek i poddawano analizie chromatograficznej.

Do oznaczania WWA zastosowano metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną (high pressure liquid chromatography with fluorescence detection – HPLC/FL) i chromatograf EliteLaChrom (prod. Merck Hitachi, Niemcy). Analizę prowadzono zgodnie z warunkami opisanymi w PN-Z-04240-5: 2006 (14). Kalibrację na 7 filtrach teflonowych w zakresie 0,0025–1,00 mg×l⁻¹ przygotowano, dodając na filtrach znane ilości mieszaniny EPA 16PAHs (prod. Sigma – Aldrich Supelco, USA). Kalibracyjne filtry poddano całej procedurze analitycznej, takiej samej jak pobierane próbki. Współczynnik korelacji krzywej kalibracji wynosił 0,98–0,99. Wyniki granicy detekcji (limit of detection – LOD) dla wybranych wielopięścieniowych węglowodorów aromatycznych, określone w oparciu o stosunek sygnału do szumu, nie przekraczały 0,1 ng×m⁻³. Względne odchylenie standardowe (relative standard deviation – RSD) obliczono dla 6 próbek.

Do rozdzielania w WWA w wysokosprawnej chromatografii cieczowej (high pressure liquid chromatography – HPLC) w układzie faz odwróconych zastosowano kolumnę analityczną Pinnacle II PAH (150×32 mm, 5 µm, prod. Restek, USA) wraz z kolumną wstępną (20×3,2 mm). Następnie prowadzono elucję gradientową, zaczynając od składu eluenta 50% acetonitrylu w wodzie przez 5 min. Stężenie acetonitrylu zwiększono do 100% w ciągu 25 min, a następnie utrzymywano 100% acetonitrylu przez 5 min. Szybkość przepływu wynosiła 0,97 ml×min⁻¹. Objętość nastrzyku wynosiła 10 µl.

Poszczególne WWA monitorowano w odpowiednich zakresach fali detektora fluorescencji Ex/Em: naftalen (NA), acenaften (AC), fluoren (FL) (280/330), fenantren (PH) (246/370), antracen (AN) (250/406), fluoranten (FLR) (280/450), piren (PY) (270/390), chryzen (CH), benzo(a)antracen (BaA) (265/380), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP) (290/430), dibenzo(a,h)antracen (DBA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP) (290/410), indeno(1,2,3-cd)piren (I123-cdP) (300/500) (15). Dane gromadzone i przetwarzane były za pomocą oprogramowania HP ChemStation.

WYNIKI

Do oznaczania stężeń drobnych cząstek wykorzystano próbniki Personal Environmental Monitor typu PEM2,5 oraz PEM10 (prod. SKC, USA), w których drobne cząstki osadzały się na filtrach teflonowych. Różnice mas filtrów przed pomiarami i po pomiarach pozwoliły ilościowo ocenić udział drobnych cząstek

o średnicy aerodynamicznej poniżej 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) i 10 μm (PM_{10}). Wyniki pomiarów stężeń masowych cząstek drobnych z drukarek i urządzeń powielających przedstawiono w tabeli 2.

Stężenie drobnych cząstek $\text{PM}_{2,5}$ stanowiło średnio od 40% (dla drukarek o wydruku kolorowym) do ponad 65% (dla drukarek laserowych drukujących czarnym tonerem) w stosunku do stężenia cząstek o średnicy aerodynamicznej poniżej 10 μm . Średnio najwięcej cząstek drobnych o średnicy 10 μm emitowały drukarki laserowe (DL): czarno-białe (DLC) – $0,1032 \pm 0,004 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$

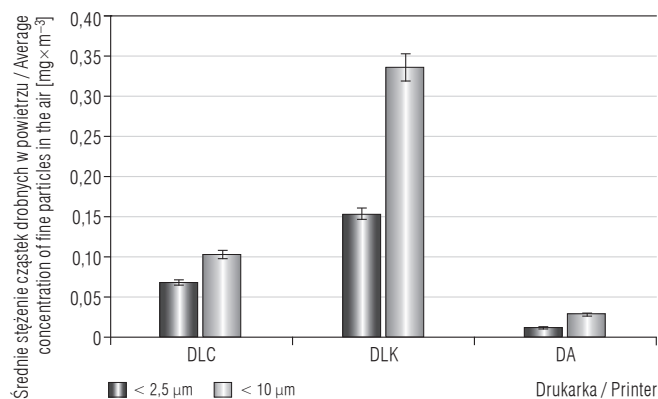
Tabela 2. Stężenie drobnych cząstek emitowanych do powietrza z biurowych urządzeń drukujących i powielających
Table 2. Concentrations of fine particles emitted by office printers and copiers

Średnica aerodynamiczna rozkładu masowego cząstek Aerodynamic diameter of the particle mass distribution [μm]	Stężenie cząstek Particles concentration [$\text{mg} \times \text{m}^{-3}$]		
	min.	maks. max	M
DLC			
2,5	0,0544	0,0943	0,0681
10	0,0688	0,1639	0,1032
DLK			
2,5	0,1471	0,1651	0,1539
10	0,2923	0,4185	0,3368
DA			
2,5	n.d.	0,0147	0,0117
10	0,0104	0,0396	0,0290
CA			
2,5	0,0161	0,0331	0,0273
10	0,0308	0,0519	0,0405
CB			
2,5	0,0214	0,0219	0,0217
10	0,0246	0,0349	0,0310
CC			
2,5	0,0249	0,0278	0,0261
10	0,0352	0,0513	0,0429
CD			
2,5	0,0025	0,0148	0,0083
10	0,0254	0,0267	0,0260

Min. – wartość minimalna / minimal value, maks. – wartość maksymalna / max – maximal value, M – średnia / mean, n.d. – nie dotyczy / not applicable.
Inne skróty jak w tabeli 1 / Other abbreviations as in Table 1.

i kolorowe (DLK) – $0,4185 \pm 0,09 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$ (ryc. 1). Dla kserokopiarek (C) cząstki $\text{PM}_{2,5}$ stanowiły średnio 65% (dla ksero oznaczonego CA, CB i CC), a w przypadku urządzenia wielofunkcyjnego oznaczonego jako CD – 31% cząstek o średnicy aerodynamicznej poniżej 10 μm . Średnio najwięcej cząstek drobnych o średnicy 10 μm emitowały urządzenia powielające CA ($0,040 \pm 0,01 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$) i CC ($0,043 \pm 0,01 \text{ mg} \times \text{m}^{-3}$) (ryc. 2).

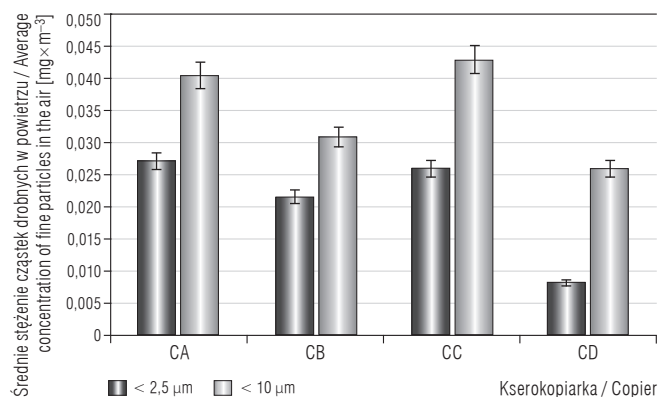
Wyniki analizy jakościowej filtrów z próbników typu $\text{PEM}_{2,5}$ oraz PEM_{10} , wykazały obecność większości (10–14 kongenerów) wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W tabeli 3. przedstawiono średnie stężenia WWA, oznaczone we frakcjach 2,5 μm i 10 μm pyłów drobnych emitowanych z badanych typów drukarek i urządzeń powielających.



Skróty jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.

Ryc. 1. Średnie stężenie cząstek drobnych w powietrzu emitowanych podczas pracy drukarek

Fig. 1. Average concentration of fine particles in the air emitted by printers



Skróty jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.

Ryc. 2. Średnie stężenie cząstek drobnych w powietrzu emitowanych podczas pracy kserokopiarek

Fig. 2. Average concentration of fine particles in the air emitted by copiers

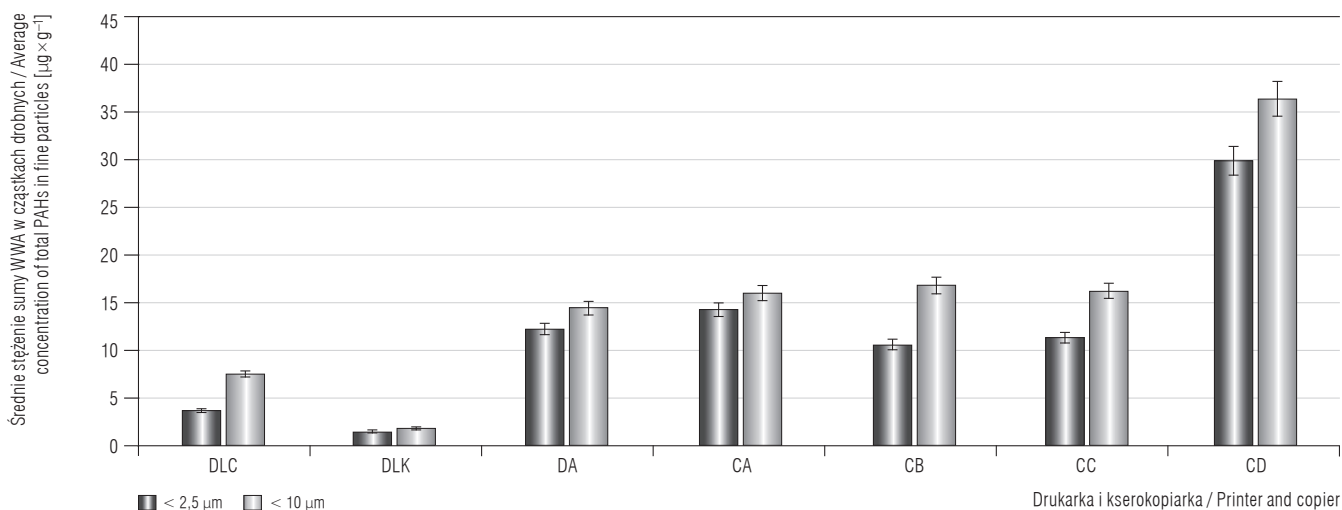
Tabela 3. Średnie stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oznaczone we frakcjach 2,5 µm i 10 µm cząstek drobnych emitowanych z 3 biurowych urządzeń drukujących i powielających w przeliczeniu na masę pyłu
Table 3. Average concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as determined in 2.5 µm and 10 µm fractions of fine particles emitted by 3 office printers and copiers converted into the weight of particulate matter

PAHs	Średnie stężenie WWA Average concentration of PAHs [µg×g ⁻¹]						
	DLC	DLK	DA	CA	CB	CC	CD
PM_{2,5}							
NA	-	-	-	-		0,31	3,03
AC	0,30	-	2,11	-	1,84	2,01	1,62
FL	0,00	0,18	0,26	1,90		0,81	2,47
PH	0,57	0,62	1,08	-	3,45	1,43	1,49
AN	-	0,02	0,23	0,28	0,04	0,16	0,79
FLR	-	-	-	0,53	1,27	0,70	2,38
PY	0,73	0,51	1,64	4,45	0,78	1,70	2,78
BaA	0,43	-	-	-	0,97	1,66	3,56
CH	0,26	0,02	1,24	0,74	0,00	0,08	1,14
BbF	0,64	-	2,56	3,23	0,84	1,76	4,19
BkF	0,19	0,02	1,05	0,95		0,39	3,91
BaP	0,13	-	1,46	0,14	1,28	0,29	1,40
DBA	0,39	-	-	-	0,07	0,05	0,70
BghiP	0,00	0,06	0,60	2,08	0,13	-	0,52
PM₁₀							
NA	-	-	-	-		1,23	2,65
AC	0,61	0,18	2,31	-	3,30	2,80	4,92
FL	0,00	0,30	0,24	-	1,09	1,07	2,12
PH	0,76	0,53	2,77	-	5,83	2,79	12,26
AN	0,19	0,02	0,12	0,36	0,21	0,16	0,47
FLR	0,68	-	-	0,02	1,47	0,52	4,00
PY	0,92	0,76	3,52	11,30	2,16	2,16	4,06
BaA	0,26	-	-	-	1,06	2,98	2,07
CH	0,46	-	0,62	0,83	0,09	0,24	0,63
BbF	0,90	-	0,72	2,28	0,61	1,62	1,60
BkF	0,34	0,02	0,44	0,64	0,00	0,44	0,82
BaP	0,29	-	3,29	0,06	0,71	-	0,27
DBA	1,53	-	-	0,31	0,12	0,10	0,21
BghiP	0,62	-	0,43	0,25	0,20	0,18	0,44

NA – naftalen / naphthalene, AC – acenaften / acenaphthene, FL – fluoren / fluorene, PH – fenantren / phenanthrene, AN – antracen / anthracene, FLR – fluoranten / fluoranthene, PY – piren / pyrene, BaA – benzo(a)antracen / benzo(a)anthracene, CH – chryzen / chryzene, BbF – benzo(b)fluoranten / benzo(b)fluoranthene, BkF – benzo(k)fluoranten / benzo(k)fluoranthene, BaP – benzo(a)piren / benzo(a)pyrene, DBA – dibenzo(a,h)antracen / dibenzo(a,h)anthracene, BghiP – benzo(g,h,i)perylene / benzo(g,h,i)perylene.
 Inne skróty jak w tabeli 1 / Other abbreviations as in Table 1.

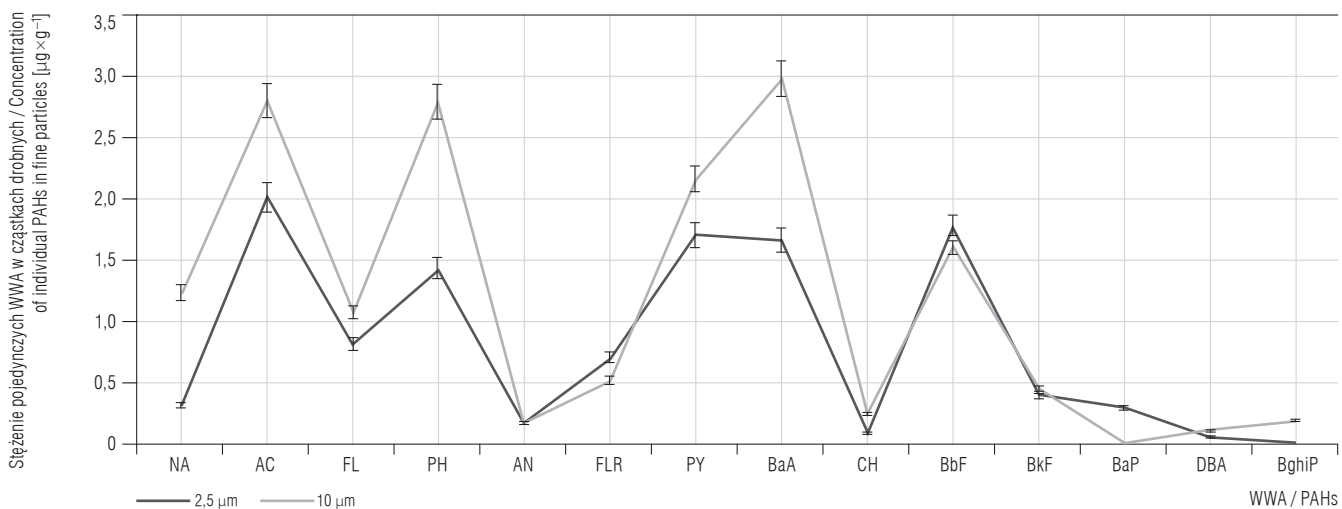
Z zestawienia średnich stężeń sumy WWA (ryc. 3) wynika, że największe stężenie sumy WWA ($36,52 \pm 1,64 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$) oznaczono we frakcji PM_{10} w powietrzu podczas pracy kserokopiarki oznaczonej CD i drukarki atramentowej (DA). Zdecydowanie mniej, bo $1,81 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$ oznaczono we frakcji PM_{10} w powietrzu podczas pracy drukarki DLK. Dla pozostałych urządzeń – tj. drukarki DA oraz kserokopiarek oznaczonych CA, CB i CC – stężenia WWA we frakcji PM_{10} wynosiły $15 \pm 0,63 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$.

Sumaryczna zawartość WWA, oznaczona we frakcji cząstek drobnych poniżej $2,5 \mu\text{m}$, stanowi 48–84% zawartości WWA we frakcji poniżej $10 \mu\text{m}$ w przypadku drukarek i 63–89% w przypadku kserokopiarek. Przykładowy rozkład poszczególnych WWA we frakcji $2,5 \mu\text{m}$ i $10 \mu\text{m}$, oznaczonych w powietrzu podczas pracy kserokopiarki CC, przedstawiono na rycinie 4. Zarówno podczas pracy urządzeń drukujących, jak i powielających w obu frakcjach ($\text{PM}_{2,5}$ oraz PM_{10}) zidentyfikowano benzo(a)piren – związek wskaźni-



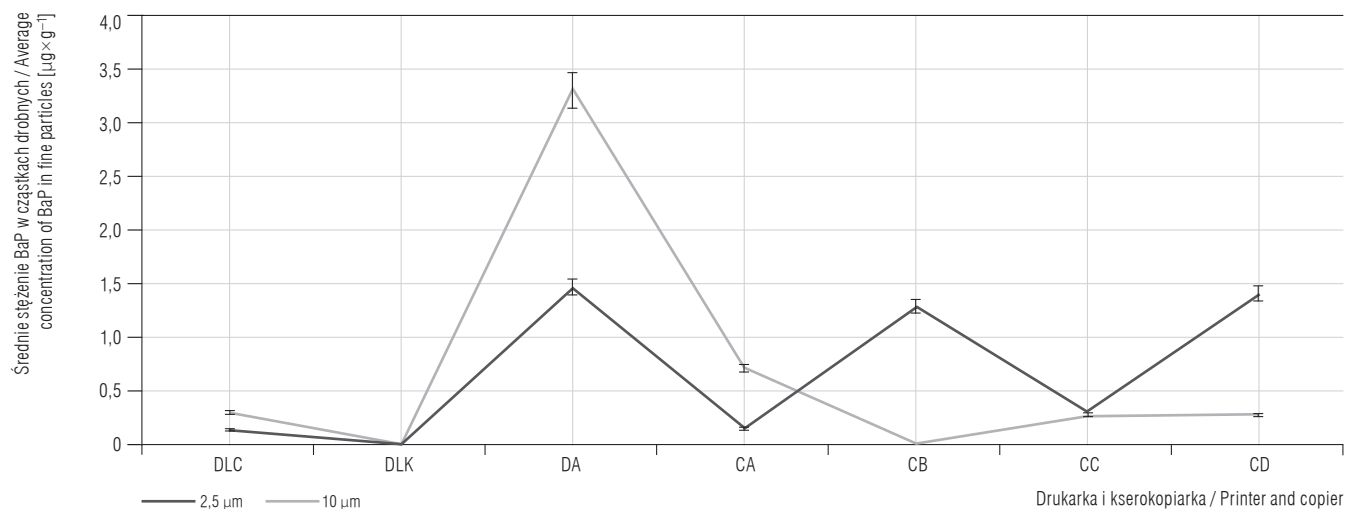
WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne / PAHs – polycyclic aromatic hydrocarbons.
Skróty jak w tabeli 1 / Abbreviations as in Table 1.

Ryc. 3. Średnie stężenie sumy WWA w cząstkach drobnych w przeliczeniu na masę
Fig. 3. Average concentration of total PAHs in fine particles



Skróty jak w tabeli 1 i rycinie 3 / Abbreviations as in Table 1 and Figure 3.

Ryc. 4. Przykładowe stężenie poszczególnych WWA we frakcji $2,5$ i $10 \mu\text{m}$, oznaczonych podczas pracy kserokopiarki CC
Fig. 4. An example of the distribution of individual PAHs in the fraction of $2,5$ and $10 \mu\text{m}$ determined during the operation of photocopier CC



BaP – benzo(a)piren / benzo(a)pirene.

Inne skróty jak w tabeli 1 / Other abbreviations as in Table 1.

Ryc. 5. Średnie stężenie BaP we frakcjach cząstek drobnych emitowanych z urządzeń drukujących i powielających

Fig. 5. Average concentration of BaP in fractions of fine particles emitted by printers and photocopiers

kowy, względem którego oznaczana jest siła kancerogennego działania innych WWA. Związku nie zidentyfikowano jedynie we frakcji cząstek drobnych emitowanych do powietrza podczas pracy drukarki DLK i kserokopiarki CB (ryc. 5). Maksymalne stężenie BaP we frakcji cząstek poniżej 10 µm, emitowanych z drukarki DA, wynosiło $3,29 \pm 0,2 \mu\text{g} \times \text{g}^{-1}$.

OMÓWIENIE

Mimo wielu prac na temat emitowania substancji chemicznych przez sprzęt biurowy stale zwiększa się korzystanie z niego zarówno w miejscach pracy, jak i domach i szkołach. Sprawia to, że aktualna jest potrzeba prowadzenia dalszych badań na temat szkodliwego działania ww. urządzeń. Nadal ciekawym zagadnieniem jest określanie składu emitowanych substancji i składu chemicznego cząstek drobnych emitowanych z urządzeń, ponieważ jest on zmienny i zależny m.in. od rodzaju urządzeń drukujących, wprowadzonych technologii drukowania (np. laser, atrament), a także zmienności samych warunków.

W niektórych przypadkach poziom emisji zanieczyszczeń powietrza z urządzeń biurowych może być stosunkowo niski w porównaniu z innymi znanymi i powszechnie obecnymi źródłami (np. materiałami budowlanymi). Mimo to urządzenia biurowe są potencjalnie ważnym źródłem narażenia ludzi na substancje chemiczne, zarówno w domu, jak i biurach. Wynika to przede wszystkim z częstotliwości korzystania z tych urządzeń i ich ustawienia blisko miejsca przebywania

ludzi. Bliskość takich urządzeń może spowodować zwiększenie ekspozycji dla indywidualnych osób w porównaniu z oszacowanym stężeniem zanieczyszczeń mierzonych w powietrzu całego budynku (16).

Z niniejszych badań wynika, że największa emisja WWA w przeliczeniu na masę cząstek miała miejsce podczas pracy 11-letniej kolorowej drukarki atramentowej. Pracowała ona z największą wydajnością (12 stron/min) i podczas jej pracy zarejestrowano największe stężenie benzo(a)pirenu we frakcjach cząstek drobnych. Podobne wnioski można sformułować w odniesieniu do pracy kserokopiarki – badana 10-letnia kserokopiarka o dużej wydajności (19 stron/min) emitowała cząstki drobne, w których sumaryczne stężenie WWA i stężenie benzo(a)pirenu we frakcji $\text{PM}_{2,5}$ było największe w porównaniu z pozostałymi urządzeniami.

Wiele prac prowadzonych w ostatnich latach pokazuje, że drobne cząstki emitowane do środowiska również mogą przyczynić się do powstawania niekorzystnych skutków zdrowotnych w układzie oddechowym i sercowo-naczyniowym człowieka (17–21). W pracy przeglądowej Kim i wsp. (17) potwierdzili, że rozmiar cząstek i ich kumulowanie się w organizmie były bezpośrednią przyczyną problemów zdrowotnych badanych. Ponadto autorzy zwrócili uwagę, że przy badaniu ekspozycji na cząstki drobne (PM) należy wziąć pod uwagę predyspozycje osób narażonych oraz uwzględnić sposób i częstość oddychania. Kim i wsp. wysunęli takie wnioski na podstawie m.in. badań przedstawionych przez Browna i wsp. (19).

Badania Davidsona i wsp. (21) potwierdzają, że skutki zdrowotne wywołane przez cząstki drobne związane są z ich rozmiarem. Jednocześnie inni autorzy (19) zwracają uwagę na znaczenie składu i stężenia tych cząstek. Jest to związane z tym, że im mniejsza cząstka, tym głębiej i szybciej będzie penetrować drogi oddechowe, natomiast cząstki większe (jak PM_{10}) zostaną zatrzymane w górnych partiach dróg oddechowych (17). Cząstki o średnicy aerodynamicznej poniżej $2,5 \mu m$ jako drobniejsze będą się więc przedstawiały do strefy wymiany gazowej płuc. Powoduje to, że biodostępność substancji chemicznych na nich osadzonych (np. WWA) jest znacznie większa od biodostępności substancji zawartych w cząstkach większych, które w sposób naturalny mogą zostać usunięte z górnych dróg oddechowych (17).

Biodostępność substancji chemicznych zaadsorbowanych na cząstkach drobnych jest szczególnie niebezpieczna, jeżeli są to substancje o działaniu rakotwórczym lub prawdopodobnie rakotwórczym. Z tego powodu m.in. Kim i wsp. (18) podkreślają, że w celu lepszego zrozumienia wpływu cząstek drobnych na stan zdrowia człowieka istotne jest pogłębianie wiedzy o ich emisji z różnych źródeł i ukierunkowanie badań na identyfikowanie związków organicznych i nieorganicznych obecnych w otaczającym powietrzu i adsorbujących się na cząstkach stałych.

WNIOSKI

Badania wykazały, że stężenie emitowanych substancji zaadsorbowanych na cząstkach PM_{10} i $PM_{2,5}$ oraz stężenie tych cząstek w powietrzu nie jest stałe i zależy od rodzaju stosowanego urządzenia powielającego, rodzaju tonera i szybkości powielania.

Emitowane do środowiska pracy cząstki drobne $PM_{2,5}$ i zaadsorbowane na nich związki organiczne, w tym oznaczane WWA, mogą stanowić zagrożenie dla osób pracujących w ich otoczeniu.

Analiza i badanie rozkładu frakcji cząstek drobnych jest wciąż ciekawym zagadnieniem ze względu na zagrożenia wynikające z wprowadzania nowych technologii drukowania (np. 3D) i powszechnego występowania tych urządzeń w środowisku pracy.

PIŚMIENNICTWO

- Morawska L., He C., Johnson G., Jayaratne R., Salthammer T., Wang H. i wsp.: An investigation into the characteristics and formation mechanisms of particles originating from the operation of laser printers. *Environ. Sci. Technol.* 2009;43(4):1015–1022, <http://dx.doi.org/10.1021/es802193n>
- Schripp T., Wensing M., Uhde E., Salthammer T., He C., Morawska L.: Evaluation of ultrafine particle emissions from laser printers using emission test chambers. *Environ. Sci. Technol.* 2008;42(12):4338–4343, <http://dx.doi.org/10.1021/es702426m>
- Tang T., Hurraß J., Gminski R., Mersch-Sundermann V.: Fine and ultrafine particles emitted from laser printers as indoor air contaminants in german offices. *Environ. Sci. Pol. Res.* 2012;19(9):3840–3849, <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-011-0647-5>
- Wang Z.M., Wagner J., Wall S.: Characterization of laser printer nanoparticle and VOC emissions, formation mechanisms, and strategies to reduce airborne exposure. *Aerosol Sci. Technol.* 2011;45(9):1060–1068, <http://dx.doi.org/10.1080/02786826.2011.580799>
- Hänninen O., Brüske-Hohlfeld I., Loh M., Stoeger T., Kreyling W., Schmid O. i wsp.: Occupational and consumer risk estimates for nanoparticles emitted by laser printers. *J. Nanoparts. Res.* 2010;12(1):91–99, <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-009-9693-z>
- He C., Morawska L., Taplin L.: Particle emission characteristics of office printers. *Environ. Sci. Technol.* 2007;41(17):6039–6045, <http://dx.doi.org/10.1021/es063049z>
- Stoeger T., Reinhard C., Tekenaka S., Schroeppel A., Karg E., Ritter B. i wsp.: Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. *Environ. Health Perspect.* 2006;114:328–333
- Gminski R., Decker K., Heinz C., Seidel A., Könczöl M., Goldenberg E. i wsp.: Genotoxic effects of three selected black toner powders and their dimethyl sulfoxide extracts in cultured human epithelial A549 lung cells *in vitro*. *Environ. Mol. Mutagen.* 2011;52(4):296–309, <http://dx.doi.org/10.1002/em.20621>
- Tang T., Gminski R., Könczöl M., Modest C., Armbruster B., Mersch-Sundermann V.: Investigations on cytotoxic and genotoxic effects of laser printer emissions in human epithelial A549 lung cells using an air/liquid exposure system. *Environ. Mol. Mutagen.* 2012;53(2):125–135, <http://dx.doi.org/10.1002/em.20695>
- Könczöl M., Weiß A., Gminski R., Merfort I., Mersch-Sundermann V.: Oxidative stress and inflammatory response to printer toner particles in human epithelial A549 lung cells. *Toxicol. Lett.* 2013;216(2–3):171–180, <http://dx.doi.org/10.1002/em.20695>
- Lee S.C., Lam S., Fai H.K.: Characterization of VOCs, ozone, and PM_{10} emissions from office equipment in

- an environmental chamber. *Build. Environ.* 2001;36(7): 837–842, [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323\(01\)00009-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00009-9)
12. Barthel M., Pedan V., Hahn O., Rothhardt M., Bresch H., Jann O. i wsp.: XRF-analysis of fine and ultrafine particles emitted from laser printing devices. *Environ. Sci. Technol.* 2011;45(18):7819–7825, <http://dx.doi.org/10.1021/es201590q>
13. Straif K., Baan R., Grosse Y., Secretan B., El Ghissassi F., Coglianò V.: Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Lancet Oncol.* 2005;6(12):931–993, [http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045\(05\)70458-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(05)70458-7)
14. PN-Z-04240-5:2006. Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Część 5: Oznaczanie antracenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu na stanowiskach pracy metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1978
15. Baraniecka J., Pyrżyńska K., Szewczyńska M., Pośniak M., Dobrzyńska E.: Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from selected processes in steel works. *J. Hazard. Mater.* 2010;183(1–3):111–115, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.120>
16. McBride S.J., Ferro A.R., Ott W.R., Switzer P., Hildemann L.M.: Investigations of the proximity effect for pollutants in the indoor environment. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 1999;9(6):602–621, <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jea.7500057>
17. Kim K.H., Kabir E., Kabir S.: A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Int.* 2015;74:136–143, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
18. Guaita R., Pichiule M., Maté T., Linares C., Diaz J.: Short-term impact of particulate matter (PM_{2.5}) on respiratory mortality in Madrid. *Int. J. Environ. Health Res.* 2011;21(4):260–274, <http://dx.doi.org/10.1080/09603123.2010.544033>
19. Brown J.S., Gordon T., Price O., Asgharian B.: Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment. *Part. Fibre Toxicol.* 2013;10:12, <http://dx.doi.org/10.1186/1743-8977-10-12>
20. Quang T.N., He C., Morawska L., Knibbs L.D.: Influence of ventilation and filtration on indoor particulate concentrations in urban office buildings. *Atmos. Environ.* 2013;79:41–52, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.009>
21. Davidson C.I., Phalen R.F., Solomon P.A.: Airborne particulate matter and human health: A review. *Aerosol Sci. Technol.* 2005;39(8):737–749, <http://dx.doi.org/10.1080/02786820500191348>