

## OZNACZANIE WYBRANYCH WĘGLOWODORÓW W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM NA TERENIE MIASTA ZABRZE

RAJMUND MICHALSKI, ANNA WĘGLARZ, RYSZARD SKROK

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

Keywords: hydrocarbons, ambient air.

### Komunikat

#### DETERMINATION OF SOME HYDROCARBONS IN AMBIENT AIR IN ZABRZE CITY

This paper described a determination of volatile organic compounds (such as benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and phenol) and polycyclic aromatic hydrocarbons (16 by US EPA method) in atmospheric air in Zabrze in 1997. Samples were collected on sorbents (graphitized carbon for BTEX, Chromosorb 102 for phenol and polypropylene filter for PAH) capable of selectivity trapping a wide range of substances.

Samples were then analysed using an extraction by solvents followed by capillary gas chromatography with flame ionised detector or ion trap mass detector. The lower limit of detection was circa  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  for most compounds. Using a gas chromatograph with ion trap mass detector it was possible to identify 35 organic compounds in urban air in Zabrze. GC-MS is powerful tool for identification organic compounds, but GC with FID detector is most sensitive for quantitative determination of volatile organic compounds.

#### Streszczenie

Opisano oznaczanie wybranych lotnych związków organicznych (takich jak benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny i fenol) oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, WWA) w powietrzu atmosferycznym na terenie miasta Zabrze w 1997 roku. Próbki były pobierane na sorbenty (węgiel aktywny dla BTEX-ów, Chromosorb 102 dla fenolu i filtry polipropylenowe dla WWA) odpowiednio selektywne dla szerokiego zakresu oznaczanych substancji.

Próbki po ekstrakcji rozpuszczalnikowej analizowano metodą kapilarnej chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym lub detektorem spektrometrii masowej z pułapką jonową. Stosując chromatograf gazowy wyposażony w detektor spektrometrii masowej było zidentyfikowanie 35 związków organicznych w powietrzu atmosferycznym na terenie Zabrze. Układ GC-MS jest bardzo dobrym narzędziem w identyfikacji związków organicznych, chociaż detektor FID jest bardziej czuły dla oznaczeń ilościowych lotnych związków organicznych.

## WSTĘP

Zanieczyszczenia powietrza stanowią istotne zagrożenie dla człowieka z powodu ich dobrego wchłaniania i możliwości szybkiego wystąpienia działania toksycznego. W ciągu doby człowiek wdycha około 9 kg powietrza, czyli kilkakrotnie więcej niż wypija wody czy spożywa żywności. Podstawowymi zanieczyszczeniami powietrza są: CO, SO<sub>2</sub>, pyły, tlenki azotu i węglowodory. W mniejszym stopniu występują związki fluoru, ołowiu, siarkowodoru i chlorowodoru. Głównymi źródłami zanieczyszczeń powietrza są: spalanie węgla i ropy naftowej w elektrowniach, zakładach przemysłowych i gospodarstwach domowych oraz transport samochodowy.

Ostatnie kilkanaście lat to okres zwiększonego zainteresowania obecnością związków organicznych w różnych elementach środowiska, w tym w powietrzu atmosferycznym. Należą do nich lotne związki organiczne, takie jak BTEX-y (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny) oraz WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne). Tylko kilka z nich jest ujętych w normatywach higienicznych, a polskie normy, które nie muszą być stosowane obligatoryjnie, w przypadku pomiarów imisyjnych dotyczą wyłącznie wybranych substancji.

W Instytucie Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu przeprowadzono pomiary 16 WWA (zgodnie z zaleceniami US EPA) oraz BTEX-ów i fenolu w 4 stałych punktach pomiarowych na terenie Zabrze. Badania prowadzono w okresie od czerwca do grudnia 1997 roku, a do analiz wykorzystano nowoczesne techniki analityczne: GC-MS i GC-FID.

## WYSTĘPOWANIE WĘGLOWODORÓW W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

W naturalnym środowisku człowieka występuje wiele związków organicznych o silnie zróżnicowanym stężeniu i o różnym działaniu na organizmy żywe. Do tych zanieczyszczeń należą WWA, stanowiące grupę kilkuset związków zawierających w cząsteczce od 2 do 13 skondensowanych pierścieni benzenowych.

WWA są najlepiej poznaną pod względem właściwości rakotwórczych grupą związków, których niekorzystne działanie na organizm ludzki zostało stwierdzone już w XVIII wieku. W większości związki te wiążą się z cząsteczkami pyłów o rozmiarach mniejszych od 5 μm. W powietrzu atmosferycznym związki zaabsorbowane na pyłach są transportowane nieraz na bardzo duże odległości. W trakcie przenoszenia osadzają się na roślinach, budynkach, skałach itd. i są zmywane przez opady atmosferyczne.

WWA to grupa związków silnie lipofilowych, a ich naturalnymi źródłami są: biosynteza, naturalne pożary i procesy degradacji materiału organicznego. Substancje te charakteryzują się wysokimi temperaturami topnienia oraz wrzenia i są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. W przypadku powietrza jedynie WWA o niskich masach występują w postaci pary, większość natomiast jest

adsorbowana na powierzchni pyłów. W próbkach powietrza pobieranych wokół koksowni stwierdza się około 90% WWA zaadsorbowanych na cząsteczkach pyłu o średnicy poniżej 3  $\mu\text{m}$  [9].

Związki zatrzymane na cząstkach o średnicy poniżej 1  $\mu\text{m}$  przebywają w powietrzu od 4 do 40 dni, natomiast na cząsteczkach o większych wymiarach od 6 godzin do około 4 dni. Okres półtrwania chemicznej aktywności WWA wynosi około 100 godzin [9].

Benzo(a)piren (BaP) ze względu na swoją dużą aktywność rakotwórczą i rozpowszechnienie został uznany za substancję wskaźnikową zawartości WWA w badanych materiałach.

Pogląd ten jednak nie zawsze wydaje się słuszny, ponieważ w zależności od pochodzenia próbki występuje on w różnych stosunkach wobec innych WWA. Dopuszczalna dawka dzienna benzo(a)pirenu określona jest jako dawka podnosząca o jedną milionową część ryzyko zachorowania na raka osoby ważącej 70 kg wynosi 48 ng na dzień.

Dziennie dawki benzo(a)pirenu pochodzące z różnych źródeł są następujące [1]:

- z powietrza                      – 9,5–43,5 ng,
- z wody                             – 1,1 ng,
- z pokarmu                       – 160–1600 ng,
- z dymu tytoniowego – 400 ng.

Innymi ważnymi ekotoksykantami obecnymi w powietrzu atmosferycznym są BTEX-y, których obecność jest spowodowana głównie przez przemysł (min. koksowniczy) oraz powszechnym stosowaniem ww. substancji jako składników rozpuszczalników.

Głównym źródłem emisji WWA jest przemysł petro- i koksochemiczny. Ponadto należą do nich spaliny samochodowe, paleniska domowe, pył ścierany z opon i asfaltu [1, 17]. Innym źródłem WWA jest ogrzewanie gospodarstw domowych. Podczas spalania 1 kg węgla, w zależności od jego rodzaju i typu pieca, emisja benzo(a)pirenu wynosi od 2,2 do 380  $\mu\text{g}$ .

Szczególnie dużą zawartość węglowodorów stwierdza się w powietrzu aglomeracji miejskich, gdzie skoncentrowany jest przemysł ciężki (hutniczy, górniczy, koksowniczy, energetyczny). Ważnym elementem są również rozwiązania architektoniczne. W miastach o przestarzałej zabudowie (Zabrze, Katowice, Kraków) stężenia węglowodorów w powietrzu są zdecydowanie wyższe niż w miastach nowoczesnych (Warszawa).

Drugim pod względem emisji węglowodorów źródłem jest transport samochodowy. W trakcie spalania paliw samochodowych tworzy się około 180 różnych WWA (łącznie z pochodnymi) [16, 23]. W 1997 roku w Polsce było zarejestrowanych ponad 12 milionów samochodów. Wielkość i rodzaj emisji w spalinach zależy od rodzaju paliwa, typu i konstrukcji silnika oraz jego stanu technicznego i przebiegu [4, 7]. W celu ograniczenia emisji szkodliwych substancji w spalinach samochodowych wprowadzono normy na niektóre ich składniki – różne w różnych krajach.

W Polsce emisja tych zanieczyszczeń jest normowana dla silników o zapłonie iskrowym i samoczynnym (BN-79/1353-11, BN-74/1340-11, BN-84/1374-12). Do roku 1993 w żadnym kraju na świecie nie wprowadzono ograniczeń w stosunku do emisji benzo(a)pirenu w spalinach samochodowych [6].

Oznaczanie węglowodorów w powietrzu atmosferycznym dotyczy głównie terenów wokół zakładów petrochemicznych [14, 19, 22], koksowni [5, 18, 24] i tras komunikacyjnych [15, 20, 21]. Ze względu na czułość, precyzję oznaczeń oraz ogromne możliwości rozdzielania i identyfikacji jakościowej najpopularniejsze obecnie techniki analityczne dotyczące oznaczania WWA to HPLC (Wysokosprawna Chromatografia Cieczowa) oraz GC (Chromatografia Gazowa), najczęściej połączone z detektorem spektrometrii mas [8, 12].

Ważnym etapem każdej analizy chemicznej jest pobór próbki [2, 11]. W przypadku organicznych zanieczyszczeń powietrza może on się odbywać m.in. za pomocą szklanych lub plastikowych kanistrów, pipet gazowych lub absorpcji na nośnikach stałych lub ciekłych [3, 13].

## METODYKA BADAŃ

W czterech stałych punktach pomiarowych na terenie Zabrze od czerwca do listopada 1997 roku 3 razy w miesiącu pobierano próbki powietrza i oznaczano w nich zawartość BTEX-ów i fenolu. Analizy odpowiednio przygotowanych próbek wykonano techniką GC-FID lub GC-MS.

Punkty pomiarowe zlokalizowano przy:

1. ul. M. Skłodowskiej-Curie 34 (budynek laboratorium Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN);
2. ul. Gen. W. Sikorskiego 123 (Zabrze-Pawłów, dzielnica domków jednorodzinnych);
3. ul. Zamkowej 4 w Zabrzu-Biskupicach (na terenie szpitala górniczego w okolicach koksowni „Jadwiga”);
4. ul. K. Miarki 28 (przy pomniku Karola Miarki obok Urzędu Miejskiego w Zabrzu, rejon głównego skrzyżowania w mieście).

Oznaczenia fenolu wykonano zgodnie z PN-93 Z-04159/05 pt. „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości fenolu. Oznaczanie zawartości fenolu w powietrzu atmosferycznym (emisja) metodą chromatografii gazowej”.

Benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny oznaczano według PN-89 Z-04016/03 pt. „Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym. Oznaczanie benzenu, toluenu, etylobenzenu (m+p-ksylenu), izopropylobenzenu i o-ksylenu w powietrzu atmosferycznym (emisja) metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki”.

Próbki powietrza pobierano za pomocą aspiratora PG-4 (firmy „Atmoservice”) lub pobornika firmy „Buck S.S.” z przepływem od 0,7 do 2,0 dm<sup>3</sup>/min przez 30 minut. Desorpcję przeprowadzono za pomocą disiarczku węgla lub benzenu o czystości „czysty chromatograficznie” i tak przygotowane próbki analizowano techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym lub w niektórych przypadkach detektorem spektrometrii mas.

W pyłach pobieranych w cyklu 24-godzinnym raz w miesiącu oznaczano 16 WWA zgodnie z metodyką US EPA. Były to: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorantren, piren, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluorantren, benzo(k)fluorantren, benzo(a)piren, indeno{(1,2,3-cd)}piren, dibenzo(a,b)antracen i benzo(g,h,i)perylene.

Próby pobierano za pomocą zestawu terenowego PP1A+TPM10 firmy „Atmoservice” umożliwiającego pobór próbek pyłu zawieszonego o granulacji poniżej 10 µm na filtr polipropylenowy o średnicy 50 mm. Zestaw ten składa się z pobornika pyłu typu PP-1A oraz ze stojaka z głowicą PM-10 wykonaną zgodnie z wymaganiami US EPA. Poboru prób dokonywano stosując przepływ 20 dm<sup>3</sup>/min i biorąc pod uwagę nietrwałość WWA analizowano w najszybszym możliwym terminie. Ekstrakcję pyłów z sączków wykonywano w aparacie Soxhleta za pomocą dichlorku metylenu o czystości „czysty chromatograficznie”.

Oznaczanie 16 WWA w zatrzymanych na sączkach pyłach wykonano według normy US EPA.

Warunki analizy dla układu GC-FID były następujące:

- chromatograf gazowy firmy VARIAN model Star 3400;
- detektor płomieniowo-jonizacyjny;
- kolumna DB-5 (30 m, 0,25 mm);
- gaz nośny hel, przepływ 1,7 cm<sup>3</sup>/min;
- program Workstation 4.5;

a dla układu GC-MS:

- chromatograf gazowy firmy VARIAN model Star 3400;
- detektor spektrometrii mas Saturn 3;
- kolumna DB-5 MS (30 m, 0,25 mm);
- gaz nośny hel, przepływ 1,2 cm<sup>3</sup>/min;
- program Varian GC-MS 5,0;
- biblioteka widm NIST 92.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

W tabeli 1 podano wykaz substancji, które zostały zidentyfikowane w badanych próbach powietrza z wykorzystaniem techniki GC-MS. Spośród 32 zidentyfikowanych techniką GC-MS w badanym powietrzu substancji do oznaczeń ilościowych wybrano – kierując się kosztami analiz, dostępnością odczynników oraz istnieniem odpowiednich norm – BTEX-y, fenol oraz 16 WWA (zgodnie z normami US EPA). Liczba przekroczeń dopuszczalnych stężeń chwilowych i dobowych oznaczanych substancji w czasie wykonywania pomiarów została podana w tabeli 2. Dopuszczalne stężenia oznaczanych zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym podano w tabeli 3 [10].

Nie stwierdzono przekroczeń dla ksylenów oraz etylobenzenu, których dopuszczalne stężenia są wysokie. Z 4 punktów pomiarowych na terenie Zabrze najwyższe średnie stężenia oznaczanych BTEX-ów i fenolu zanotowano w punk-

Tabela 1. Wykaz substancji zidentyfikowanych w badanych próbach powietrza za pomocą techniki GC-MS

List of identified substances in tested air samples using GC-MS technique

Substancja, substance	
Toluen Toluene	Benzen Benzene
Etylobenzen Ethylbenzene	Ftalan dietylu Diethyl phtalane
o-ksylen o-xylene	Piren Pyrene
m-ksylen m-xylene	Bifenyl Biphenyl
p-ksylen p-xylene	Chlorek winylu Vinyl chloride
Fenol Phenol	Chryzen Chrysene
Cykloheksan Cyclohexane	Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene
Chlorobenzen Chlorobenzene	Benzo(b)fluoranten Benzo(b)fluoranthene
Benzaldehyd Benzaldehyde	Benzo(k)fluoranten Benzo(k)fluoranthene
Naftalen Naphtalene	Acenaften Acenaphtene
Ftalan dibutyli Dibuthyl phtalane	Styren Styrene
Acenaftylen Acenaphtylene	1,3,5-trimetylobenzen 1,3,5-trichlorobenzene
Fluoren Fluorene	Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene
Fluorantren Fluoranthene	Indeno{(1,2,3)-cd}piren Indeno{(1,2,3)-cd}pyrene
Antracen Anthracene	2-chloronaftalen 2-chloronaphtalene
Benzo(g,h,i)perylen Benzo(g,h,i)perylene	Dibenzo(a,b)antracen Dibenzo(a,b)anthracene

cie przy ul. K. Miarki oraz w Zabrze-Pawłowie. Dopuszczalne stężenie dobowe pyłu zawieszonego zostało dwukrotnie przekroczone w punkcie pomiarowym w Zabrze-Pawłowie, a stężenie dopuszczalne benzo(a)pirenu zostało przekroczone we wszystkich punktach pomiarowych w sumie 14 razy na 24 pomiary.

Tabela 2. Liczba przekroczeń dopuszczalnych stężeń oznaczanych substancji w okresie pomiarowym czerwiec – listopad 1997 r.

Amount of overlimits acceptable concentration of determined substances during sampling period June – November 1997 year

Punkt pomiarowy Sampling place	Liczba przekroczeń stężenia dopuszczalnego Amount of overlimits acceptable concentrations					
	Benzen Benzene	Toluen Toluene	Etylobenzen Ethylbenzene	Ksyleny Xylene	Fenol Phenol	B(a)P B(a)P
Zabrze – Pawłów	0	0	0	0	0	4
Zabrze – Biskupice	2	0	0	0	2	3
Zabrze – IPIŚ PAN	0	0	0	0	0	4
Zabrze – ul. K. Miarki	7	1	0	0	0	3

Tabela 3. Dopuszczalne stężenia imisyjne benzenu, fenolu, etylobenzenu, ksylenów i toluenu oraz benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym [10]

Acceptable imission concentration of benzene, phenol, ethylbenzene, xylenes, toluene and benzo(a)pyrene in atmospheric air

Substancja Substance	Dopuszczalne stężenie substancji [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] Acceptable concentrations of substances [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]		
	30 min. $D_{30}$ 30-minutes	24 godz. $D_{24}$ 24-hours	średnioroczne $D_a$ year-average
Benzen Benzene	35	10	2,5
Etylobenzen Ethylbenzene	500	200	38
Fenol Phenol	20	10	2,5
Ksylen Xylene	300	100	1,6
Toluen Toluene	300	200	50
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	—	0,005	0,001

W tabelach 4–7 podano wyniki oznaczeń 16 WWA oraz pyłu zawieszonego w 4 punktach pomiarowych na terenie Zabrze w okresie od czerwca do listopada 1997 r.

Tabela 4. Zawartość pyłu zawieszonego oraz stężenie w [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 WWA w powietrzu atmosferycznym pobieranym w punkcie pomiarowym na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze

Contents of suspended dust and concentration in [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 PAH's in atmospheric air in sampling point on Institute of Environmental Engineering grounds in Zabrze

Stężenie oznaczanych WWA Concentrations of PAH's [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Data poboru Sampling date						
	08/09.06 1997 r.	10/11.07 1997 r.	23/24.07 1997 r.	04/05.08 1997 r.	22/23.09 1997 r.	07/08.10 1997 r.	19/20.11 1997 r.
Objętość powietrza Air volume [ $\text{m}^3$ ]	27,360	27,344	26,533	27,329	26,980	29,237	26,800
Stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu Concentrations of suspension dust in air [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	65,79	80,46	52,76	65,86	92,66	99,19	29,85
Naftalen Naphthalene	0,0143	0,0022	0,0109	0,0325	n.w.	0,0055	0,0052
Acenaftylen Acenaphthylene	0,0172	0,0007	0,0045	0,0109	0,1646	0,1201	0,1377
Acenaftene Acenaphthene	0,0154	0,0018	0,0866	0,0852	0,0015	0,0595	0,0518
Fluoren Fluorene	0,0015	0,0022	0,0019	0,0208	0,0037	0,0079	0,0018
Fenantren Phenanthrene	n.w.	0,1075	0,0030	0,0874	0,0015	0,0061	n.w.
Antracen Anthracene	0,0026	0,0015	0,0034	0,0106	0,0156	0,0092	0,0022
Fluorantren Fluoranthene	0,0018	0,0026	0,0023	0,0373	0,0519	0,0198	0,0011
Piren Pyrene	0,0062	0,0227	0,0318	0,0787	0,0063	0,0739	0,0377
Chryzen Chrysene	0,0029	0,0559	0,0113	0,0318	0,2302	0,0270	0,0466
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	0,1345	0,0018	0,1217	0,1368	0,0011	0,0003	0,1586
Benzo(b)fluorantren Benzo(b)fluoranthene	0,3084	0,2490	0,7330	0,0355	0,0215	0,0113	0,0029
Benzo(k)fluorantren Benzo(k)fluoranthene	0,0058	0,1715	0,0290	0,1050	0,0063	0,0427	0,0302
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	0,0029	0,0007	0,030	0,0062	0,0015	0,0144	0,0388
Indeno{(1,2,3)-cd}piren Indeno{(1,2,3)-cd}pyrene	0,0004	0,0611	0,0105	0,0091	0,0126	0,0017	0,0089
Dibenzo(a,b)antracen Dibenzo(a,b)anthracene	0,0855	0,0834	0,3248	0,5825	1,2961	0,6392	0,4697
Benzo(g,h,i)perylene Benzo(g,h,i)perylene	n.w.	0,0591	0,0384	0,0047	0,0007	0,0010	0,1325



Tabela 5. Zawartość pyłu zawieszonego oraz stężenie w [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 WWA w powietrzu atmosferycznym pobieranym w punkcie pomiarowym w Zabrze-Pawłowie przy ul. Gen. W. Sikorskiego 123Contents of suspended dust and concentration in [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 PAH's in atmospheric air in sampling point on Sikorski Street 123 in Zabrze-Pawłów

Stężenie oznaczanych WWA Concentrations of PAH's [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Data poboru Sampling date						
	10/11.06 1997 r.	03/04.07 1997 r.	21/22.07 1997 r.	08/09.08 1997 r.	20/21.09 1997 r.	09/10.10 1997 r.	01/02.11 1997 r.
Objętość powietrza Air volume [ $\text{m}^3$ ]	27,360	27,360	27,299	27,350	27,340	27,360	27,360
Stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu Concentrations of suspension dust in air [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	73,09	54,82	76,93	69,47	120,70	51,17	182,75
Naftalen Naphthalene	0,0018	0,0343	0,0004	n.w.	0,0428	0,0029	0,0007
Acenaftylen Acenaphthylene	0,0026	0,2324	n.w.	0,0058	0,0208	0,0106	0,0782
Acenaften Acenaphthene	0,0336	0,0683	0,0249	0,0442	0,0121	0,0614	0,0365
Fluoren Fluorene	n.w.	0,0161	n.w.	0,0015	0,0234	0,0157	0,0036
Fenantren Fenanthrene	0,0022	0,0570	0,0029	0,0015	0,0084	0,0040	0,0406
Antracen Anthracene	0,0073	0,0358	0,0029	0,0018	0,0249	0,0190	0,0259
Fluorantren Fluorantrene	0,0004	0,0720	0,0015	0,0135	0,0325	0,0360	0,0735
Piren Pyrene	0,0142	0,1283	0,0286	0,0428	0,0047	0,0055	0,0756
Chryzen Chrysene	0,0029	0,5307	0,0113	n.w.	0,1196	0,0413	0,0906
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	0,0117	0,1202	0,1113	0,0939	0,0099	0,0018	0,2127
Benzo(b)fluorantren Benzo(b)fluorantrene	0,1191	n.w.	0,0088	0,4918	0,1159	0,6308	1,1663
Benzo(k)fluorantren Benzo(k)fluorantrene	0,0059	0,0596	0,0253	0,0022	0,0066	0,0036	0,0227
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	0,0015	0,0066	0,0564	0,0479	n.w.	0,0029	0,0694
Indeno{(1,2,3)-cd}piren Indeno{(1,2,3)-cd}pyrene	0,0026	0,0592	0,0055	0,0139	0,0153	0,0230	0,0241
Dibenzo(a,b)antracen Dibenzo(a,b)anthracene	0,1261	0,3450	0,3759	0,3408	0,9876	0,6501	0,2401
Benzo(g,h,i)perylene Benzo(g,h,i)perylene	n.w.	0,0457	0,0044	0,0040	n.w.	0,0438	0,0033

Tabela 6. Zawartość pyłu zawieszonego oraz stężenie w [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 WWA w powietrzu atmosferycznym pobieranym w punkcie pomiarowym w Zabrze-Biskupicach na terenie szpitala górniczego  
 Contents of suspended dust and concentration in [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 PAH's in atmospheric air in sampling point on miner's hospital grounds in Zabrze-Biskupice

Stężenie oznaczanych WWA Concentrations of PAH's [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Data poboru Sampling date				
	24/25.07. 1997 r.	21/22.08. 1997 r.	18/19.09. 1997 r.	14/15.10. 1997 r.	18/19.11. 1997 r.
Objętość powietrza Air volume [ $\text{m}^3$ ]	27,305	26,430	27,108	29,602	27,360
Stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu Concentrations of suspension dust in air [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	87,89	71,89	85,53	54,00	62,13
Naftalen Naphthalene	n.w.	0,0007	n.w.	n.w.	n.w.
Acenaftylen Acenaphthylene	0,0011	n.w.	0,0048	0,0108	0,0026
Acenaften Acenaphthene	0,0612	0,0545	0,0011	0,0442	0,0022
Fluoren Fluorene	n.w.	0,0042	0,0040	0,0078	n.w.
Fenantren Phenanthrene	0,0004	0,0019	0,0040	0,0024	0,0033
Antracen Anthracene	0,0022	0,0026	0,0059	0,0277	0,0132
Fluorantren Fluoranthrene	0,0029	0,0011	0,0446	n.w.	0,0048
Piren Pyrene	0,0318	0,0465	0,0026	n.w.	0,0683
Chryzen Chrysene	0,0150	0,0234	0,1284	0,0270	0,0212
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	0,1069	0,0866	0,0181	0,0030	0,1403
Benzo(b)fluorantren Benzo(b)fluoranthrene	0,6112	0,4090	0,0749	0,4429	0,0069
Benzo(k)fluorantren Benzo(k)fluoranthrene	0,0340	0,0023	n.w.	0,0024	0,0461
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	0,0058	0,1332	0,0022	0,0024	0,0113
Indeno{(1,2,3)-cd}piren Indeno{(1,2,3)-cd}pyrene	0,0015	0,0026	0,0199	0,0115	0,0007
Dibenzo(a,b)antracen Dibenzo(a,b)anthracene	0,4512	0,3632	1,5409	0,3810	0,6981
Benzo(g,h,i)perylene Benzo(g,h,i)perylene	0,0502	0,0185	n.w.	n.w.	n.w.

Tabela 7. Zawartość pyłu zawieszonego oraz stężenie w [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 WWA w powietrzu atmosferycznym pobieranym w punkcie pomiarowym przy ul. K. Miarki w rejonie Urzędu Miejskiego  
 Contents of suspended dust and concentration in [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] 16 PAH's in atmospheric air in sampling point on K. Miarki street near City Office in Zabrze

Stężenie oznaczanych WWA Concentrations of PAH's [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Data poboru Sampling date				
	06/07.07. 1997 r.	27/28.08. 1997 r.	17/18.09. 1997 r.	13/14.10. 1997 r.	13/14.11. 1997 r.
Objętość powietrza Air volume [ $\text{m}^3$ ]	27,335	26,220	27,360	27,360	26,258
Stężenie pyłu zawieszonego w powietrzu Concentrations of suspension dust in air [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	84,14	68,65	102,34	91,37	68,55
Naftalen Naphthalene	0,0058	0,0049	0,2178	n.w.	0,0426
Acenaftylen Acenaphthylene	0,4057	0,0081	0,0529	0,073	0,1192
Acenaften Acenaphthene	0,0922	0,0858	0,1462	0,0596	0,1215
Fluoren Fluorene	0,0069	0,0004	0,0230	0,0109	0,0430
Fenantren Phenanthrene	n.w.	n.w.	0,0837	0,0036	1,0092
Antracen Anthracene	0,1679	0,0015	0,0128	0,0091	0,0567
Fluorantren Fluoranthrene	0,0004	0,0004	0,0958	0,0007	0,0407
Piren Pyrene	0,0018	0,0519	0,6772	0,0025	0,0910
Chryzen Chrysene	0,0534	0,0217	0,2394	0,0402	0,6063
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	0,0183	0,1243	0,1794	0,0098	0,1942
Benzo(b)fluorantren Benzo(b)fluoranthrene	0,0516	0,6121	0,1257	0,0365	0,0689
Benzo(k)fluorantren Benzo(k)fluoranthrene	0,0026	0,0446	0,0869	0,0058	0,2171
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	0,0022	0,0088	0,0102	0,0044	0,0282
Indeno{(1,2,3)-cd}piren Indeno{(1,2,3)-cd}pyrene	0,0044	0,0011	0,0011	0,0205	0,0141
Dibenzo(a,b)antracen Dibenzo(a,b)anthracene	0,5491	0,5431	0,1458	0,5131	1,0024
Benzo(g,h,i)perylene Benzo(g,h,i)perylene	n.w.	0,0530	0,0333	0,0596	0,1538

Tabele 8–11 zawierają wyniki oznaczeń BTEX-ów i fenolu w tym samym okresie. Określenie „n.w.” w tabelach wyników oznacza, że badanej substancji nie wykryto w analizowanej próbce.

Tabela 8. Stężenia BTEX-ów oraz fenolu w powietrzu atmosferycznym w punkcie pomiarowym na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze w drugiej połowie 1997 r.

Concentrations of BTEX and phenol in atmospheric air in sampling point on Institute of Environmental Engineering grounds in Zabrze in second half of 1997 year

Data poboru Sampling date	Godzina poboru Sampling hour	Objętość powietrza Air volume [dm <sup>3</sup> ]		Stężenie oznaczanych substancji Concentrations of determined substances [µg/m <sup>3</sup> ]					Temperatura Temperature [°C]	Ciśnienie Pressure [hPa]
		BTEX BTEX	Fenol Phenol	Fenol Phenol	Benzen Benzene	Toluen Toluene	Etylobenzen Ethylbenzene	Ksylene Xylene		
16.06.1997	14.00	54	54	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	21,8	992
23.06.1997	14.15	62	68	3,25	n.w.	0,93	6,97	n.w.	16,8	979
12.07.1997	10.30	50	50	2,12	8,25	6,37	n.w.	1,27	17,0	984
18.07.1997	9.30	51	66	2,72	9,81	n.w.	10,61	9,49	18,0	984
24.07.1997	9.05	100	59	1,07	21,22	16,14	n.w.	n.w.	20,5	988
05.08.1997	8.15	51	51	1,69	8,82	n.w.	n.w.	n.w.	21,0	990
21.08.1997	14.15	50	50	6,24	34,30	25,45	n.w.	7,97	31,0	996
27.08.1997	14.15	50	50	—	10,94	15,54	8,32	n.w.	27,6	982
03.09.1997	14.10	60	52	8,18	23,19	14,00	0,63	7,73	25,4	9,91
09.09.1997	9.25	51	51	36,15	9,67	7,41	1,23	14,20	14,6	987
23.09.1997	14.10	48	51	2,23	n.w.	4,18	7,32	n.w.	19,7	9,88
08.10.1997	13.30	52	52	n.w.	11,64	39,21	7,35	n.w.	18,2	988
14.10.1997	14.10	52	52	n.w.	4,17	5,36	7,15	n.w.	9,6	982
28.10.1997	12.50	64	42	10,07	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	1,09	1006
04.11.1997	13.50	50	53	3,02	9,88	10,46	6,45	n.w.	2,2	999
18.11.1997	14.50	55	55	n.w.	12,57	3,10	7,29	6,01	0,6	990
19.11.1997	13.00	52	50	n.w.	3,60	12,40	7,20	n.w.	0,0	989

Granice wykrywalności dla oznaczanych substancji zastosowanymi w pracy metodami analitycznymi wynoszą od 0,01 [µg/m<sup>3</sup>] dla fenolu i BTEX-ów do 0,0001 [µg/m<sup>3</sup>] dla oznaczanych WWA.

Chromatograf gazowy wyposażony w detektor spektrometrii mas jest szczególnie przydatnym układem w analizie jakościowej, o czym świadczy liczba zidentyfikowanych substancji w badanych próbach, a układ GC-FID jest czulszy dla oznaczeń ilościowych.

Uzyskane wyniki, ze względu na ich nie wystarczającą liczbę, nie pozwalają na wykonanie obliczeń statystycznych, wskazują jednak na potrzebę prowadzenia systematycznego monitoringu węglowodorów w powietrzu atmosferycznym wokół obiektów przemysłowych i tras komunikacyjnych.

Tabela 9. Stężenia BTEX-ów oraz fenolu w powietrzu atmosferycznym w punkcie pomiarowym w Zabrze-Pawłowie przy ul. Gen. W. Sikorskiego 123 w drugiej połowie 1997 r.

Concentrations of BTEX and phenol in atmospheric air in sampling point on Sikorski Street 123 in Zabrze-Pawłów in second half of 1997 year

Data poboru Sampling date	Godzina poboru Sampling hour	Objętość powietrza Air volume [dm <sup>3</sup> ]		Stężenie oznaczanych substancji Concentrations of determinated substances [µg/m <sup>3</sup> ]					Temperatura Temperature [0°C]	Ciśnienie Pressure [hPa]
		BTEX BTEX	Fenol Phenol	Fenol Phenol	Benzen Benzene	Toluen Toluene	Etylobenzen Ethylbenzene	Ksylene Xylene		
23.06.1997	10.40	50	50	7,12	18,63	9,21	n.w.	3,77	13,6	979
12.07.1997	9.30	50	50	2,55	24,43	1,27	n.w.	n.w.	17,0	984
18.07.1997	7.50	50	50	1,41	35,45	9,49	n.w.	1,21	18,0	984
24.07.1997	7.20	51	51	5,69	57,93	63,21	10,37	4,88	19,0	988
05.08.1997	6.45	51	51	1,46	n.w.	19,51	n.w.	12,66	17,2	990
21.08.1997	11.25	50	50	1,95	2,15	15,30	n.w.	n.w.	12,8	996
27.08.1997	10.30	50	50	3,94	6,75	19,59	7,62	3,26	25,8	982
03.09.1997	10.15	50	50	27,78	24,00	8,57	0,86	4,29	21,0	991
09.09.1997	7.30	51	51	30,16	14,61	7,41	0,41	8,85	14,6	987
23.09.1997	7.40	50	51	1,47	4,32	22,41	n.w.	n.w.	14,2	974
08.10.1997	10.20	51	53	3,95	30,30	32,29	6,78	7,37	16,5	988
28.10.1997	9.50	63	70	0,96	1,72	4,74	n.w.	5,03	1,6	1006
04.11.1997	10.15	49	50	1,85	3,63	6,69	n.w.	n.w.	2,8	999
18.11.1997	12.30	48	52	2,09	20,04	11,37	n.w.	n.w.	0,6	990
19.11.1997	10.00	50	50	1,00	6,80	5,40	7,20	n.w.	0,0	989

Tabela 10. Stężenia BTEX-ów oraz fenolu w powietrzu atmosferycznym w punkcie pomiarowym w Zabrze-Biskupicach na terenie szpitala górniczego w drugiej połowie 1997 r.

Concentrations of BTEX and phenol in atmospheric air in sampling point on miner's hospital grounds in Zabrze-Biskupice in second half of 1997 year

Data poboru Sampling date	Godzina poboru Sampling hour	Objętość powietrza Air volume [dm <sup>3</sup> ]		Stężenie oznaczanych substancji Concentrations of determinated substances [µg/m <sup>3</sup> ]					Temperatura Temperature [0°C]	Ciśnienie Pressure [hPa]
		BTEX BTEX	Fenol Phenol	Fenol Phenol	Benzen Benzene	Toluen Toluene	Etylobenzen Ethylbenzene	Ksylene Xylene		
16.06.1997	10.55	50	52	1,93	1,85	0,62	n.w.	1,03	19,8	992
23.06.1997	11.40	53	37	1,98	9,06	1,13	n.w.	n.w.	14,0	979
12.07.1997	11.30	50	50	1,27	10,79	24,76	13,12	26,87	17,0	984
18.07.1997	11.05	50	56	1,07	13,85	8,37	n.w.	0,57	18,2	984
24.07.1997	12.35	52	50	n.w.	29,38	9,44	9,86	3,86	21,2	988
05.08.1997	10.50	53	51	n.w.	31,07	15,11	n.w.	n.w.	25	990
21.08.1997	10.20	50	50	2,17	9,72	22,48	7,78	5,80	23,6	996
27.08.1997	12.00	50	50	1,54	15,11	15,33	n.w.	n.w.	27,8	982
03.09.1997	11.30	50	50	33,32	12,20	4,36	0,22	2,40	26,2	991
09.09.1997	12.00	51	51	34,86	15,17	9,98	0,21	1,66	17,6	987
23.09.1997	10.20	51	51	7,07	34,60	42,88	8,49	1,03	16,6	974
08.10.1997	9.15	50	51	1,91	34,35	39,52	12,41	n.w.	16,2	988
14.10.1997	11.30	50	50	2,08	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	10,6	982
28.10.1997	11.15	56	63	0,90	7,98	7,50	n.w.	5,29	1,6	1006
04.11.1997	11.05	54	56	0,95	7,22	7,40	n.w.	n.w.	3,0	999
18.11.1997	10.10	50	50	3,80	13,60	15,00	n.w.	6,80	0,0	990
19.11.1997	11.50	51	52	2,36	6,94	9,83	n.w.	n.w.	0,6	989

Tabela 11. Stężenia BTEX-ów oraz fenolu w powietrzu atmosferycznym w punkcie pomiarowym przy ul. K. Miarki w rejonie Urzędu Miejskiego w drugiej połowie 1997 r.

Concentrations of BTEX and phenol in atmospheric air in sampling point on K. Miarki Street near City Office in Zabrze in second half of 1997 year

Data poboru Sampling date	Godzina poboru Sampling hour	Objętość powietrza Air volume [dm <sup>3</sup> ]		Stężenie oznaczanych substancji Concentrations of determined substances [µg/m <sup>3</sup> ]					Temperatura Temperature [0°C]	Ciśnienie Pressure [hPa]
		BTEX BTEX	Fenol Phenol	Fenol Phenol	Benzen Benzene	Toluen Toluene	Etylobenzen Ethylbenzene	Ksyleny Xylene		
16.06.1997	12.20	30	52	12,51	18,89	n.w.	n.w.	n.w.	19,8	992
23.06.1997	12.40	53	35	3,96	32,01	79,89	17,95	11,37	13,8	979
12.07.1997	11.05	50	50	2,33	376,01	676,68	n.w.	n.w.	17,0	984
18.07.1997	12.45	53	62	5,24	59,82	40,45	11,66	5,49	18,4	984
24.07.1997	11.30	53	54	2,03	75,04	82,79	22,04	30,37	21,1	988
05.08.1997	12.00	50	50	—	144,22	91,88	9,34	20,85	25,2	990
21.08.1997	12.45	50	50	2,86	39,59	48,78	9,40	10,94	27,4	996
27.08.1997	13.30	50	50	5,94	n.w.	41,44	8,53	8,09	27,4	982
03.09.1997	12.30	55	57	50,95	57,72	37,31	1,37	21,49	27,0	991
09.09.1997	13.20	51	51	n.w.	63,85	23,50	0,21	3,33	17,8	987
23.09.1997	12.00	50	51	2,56	10,84	45,05	7,51	n.w.	18,6	974
08.10.1997	11.15	50	53	1,92	24,51	68,92	10,25	10,69	19,0	988
14.10.1997	10.20	50	50	0,83	31,25	114,44	23,38	25,25	10,0	982
28.10.1997	12.00	50	54	4,43	14,72	57,20	11,18	n.w.	1,8	1006
04.11.1997	12.15	54	56	4,66	13,12	35,76	13,30	11,32	1,9	999
18.11.1997	13.40	50	52	3,81	22,75	44,54	9,83	6,75	0,8	990
19.11.1997	11.00	50	53	4,40	13,77	66,42	17,17	19,82	0,0	989

## LITERATURA

- [1] Adamiak-Ziemba J., A. Ciosek, J. Grochulska, B. Krysiak: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne*, IMP, Łódź 1987.
- [2] Almasi E., N. Kirshen, H. Kern: *The determination of sub part-per-billion levels of volatile organic compounds in air by pre-concentration from small sample volumes*, Int. J. of Environ. Anal. Chem., **52/1–4**, 39–49 (1993).
- [3] Bianchi A.P., M.S. Varney: *Sampling and analysis of volatile organic compounds in estuarine air by gas chromatography and mass spectrometry*, J. Chromatogr., **643**, 11–23 (1992).
- [4] Bernhardt M., J. Michałowska, S. Radzimirski: *Motoryzacyjne skażenia powietrza*, WKiŁ, Warszawa 1976.
- [5] Bodzek D.: *Wybrane aspekty zagrożeń ekologicznych Górnego Śląska*, Karbo-Energochemia—Ekologia, **39**, 263–272 (1994).
- [6] Bodzek D., A. Kukła, K. Luks-Betlej: *Wybrane zagadnienia zagrożeń zawodowych pracowników zakładów koksowniczych*, Karbo-Energochemia—Ekologia, **7**, 253–271 (1996).
- [7] Borkowska M.M., A. Dukwicz, A. Strusiński: *Wpływ transportu samochodowego na zawartość B(a)P w glebie i roślinach*, Roczniki PZH, **32**, 4–12 (1982).
- [8] Camel V., M. Caude: *Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air*, J. Chromatogr., **710**, 3–19 (1995).
- [9] Gumińska M. (red.): *Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie ludzi*, Ossolineum, Wrocław—Warszawa—Kraków 1990.

- [10] Domek W., W. Skorupski: *Metody manualnych pomiarów zanieczyszczeń atmosfery*, IOŚ, Warszawa 1990.
- [11] Fiegel C., W. Holmes: *Varian Chromatography Systems, Varian Application Note number 10, The determination of polyaromatic hydrocarbons*.
- [12] Grosser Z.A., F.J. Ryan, M.W. Dong: *Environmental atmospheric methods and regulations in United States of America*, J. Chromatogr., **642**, 75–78 (1993).
- [13] Juszkiewicz A., Kijak B., Choczyński M.: *Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego węglowodorami w pobliżu arterii komunikacyjnej o dużym natężeniu ruchu samochodowego*, Ochrona Powietrza, **6**, 186–190 (1997).
- [14] Kern H., N.A. Kirshen: *The automatic analysis of volatile organic compounds in air*, [w:] *International Conference „Clean air at work, new trends in assessment & measurement for the 1990's”*, Luxemburg, 9–13.09.1991, 275–283.
- [15] Lesage S.: *Methods for the analysis of hazardous wastes*, J. Chromatogr., **642**, 65–74 (1993).
- [16] Li H., C.D. Banner, G.G. Mason, R.N. Westerholm, J.J. Rafer: *Determination of polycyclic aromatic compounds and dioxin receptor ligands present in diesel exhaust particulate extracts*, *Atm. Environ.*, **30/20**, 3537–3542 (1996).
- [17] Lipniak M., W. Jawień: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w pyłe opadowym*, PZH, Warszawa 1988, 156–158.
- [18] Luks-Betlej K.: *Wyodrębnianie, rozdział i identyfikacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych emitowanych przez przemysł koksowniczy, praca doktorska*, Śląska Akademia Medyczna, Zabrze 1989.
- [19] Namieśnik J., T. Górecki, W. Janicki, J. Mathieu: *Określenie poziomu stężeń związków organicznych w atmosferze wokół Gdańskich Zakładów Rafineryjnych*, *Ochrona Powietrza*, **6**, 148–151 (1989).
- [20] Nielsen T.: *Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city*, *Atm. Environ.*, **30/20**, 3481–3490 (1996).
- [21] Spicer Ch.W., B.E. Buxton, M.W. Holdren, D.L. Smith, T.J. Kelly, S.W. Rust, A.D. Pate, G.M. Sverdrup, J.C. Chuang: *Variability of hazardous air pollution in an urban area*, *Atm. Environ.*, **30/20**, 3443–3456 (1996).
- [22] Wang Z., M. Fingas: *Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography*, J. Chromatogr., **774**, 51–78 (1997).
- [23] Westerholm R., A. Christensen: *Regulated and unregulated exhaust emissions from three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles*, *Atm. Environ.*, **30/20**, 3529–3536 (1996).
- [24] Yokouchi Y., H. Akimoto: *Development of automated gas chromatographic – mass spectrometric analysis for natural volatile organic compounds in the atmosphere*, J. Chromatogr., **642**, 401–407 (1993).

Wpłynęło: 14 stycznia 1999, zaakceptowano do druku: 28 września 1999.