

Tomasz OLSZOWSKI¹

KONCENTRACJE I KORELACJE WSPÓŁWYSTĘPOWANIA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (BTEX) W POWIETRZU NA OBSZARZE WIEJSKIM

CONCENTRATIONS AND CO-OCCURRENCE OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (BTEX) IN AMBIENT AIR OF RURAL AREA

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań emisji lekkich węglowodorów aromatycznych na obszarze wiejskim. Oznaczano emisję benzenu, toluenu, etylobenzenu, *meta*-, *para*- i *orto*-ksylenu (BTEX). Do badań, jako absorbery BTEX, wykorzystano mierniki pasywne z węglem aktywnym. Mierniki eksponowano w okresie wzmogłej emisji niezorganizowanej od 15 stycznia do 14 lutego 2012 roku. Badania prowadzono w 15 punktach pomiarowych w administracyjnym obszarze miejscowości Dylaki (PL). Oznaczenia jakościowe i ilościowe wykonano przy użyciu chromatografii gazowej. Wykazano, że jakość powietrza wiejskiego jest silnie degradowana węglowodorami aromatycznymi, a poziom emisji jest o ok. 20% wyższy niż na terenach miejskich. Nie stwierdzono przekroczeń poziomu dopuszczalnego dla benzenu. Wykazano, że benzen może być znacznikiem dla pozostałych lekkich węglowodorów aromatycznych. Stwierdzono, że za emisję BTEX odpowiedzialne są dwa źródła niskiej emisji niezorganizowanej: emisja z przydomowych kotłowni oraz ruch drogowy. Podkreślono potrzebę rozwinięcia sieci monitoringu powietrza na tereny wiejskie.

Słowa kluczowe: zanieczyszczenia powietrza, obszary wiejskie, mierniki pasywne, BTEX

Globalnie, lotne związki organiczne, w tym BTEX (*benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny*), są uwalniane do środowiska głównie z biogennych źródeł naturalnych [1], jednak w skali lokalnej ich udział w środowisku znacząco zależy od źródeł antropogennych [2]. Zgodnie z danymi ESIG (*European Solvents Industry Group, Brussels*), jedynymi z głównych źródeł antropogennych są transport oraz spalanie energetyczne [3]. Publikacje podejmujące problematykę zanieczyszczeń powietrza skupiają się głównie na przedstawieniu danych dotyczących jakości powietrza na terenach zurbanizowanych i uprzemysłowionych oraz narażonych na silny wpływ oddziaływania transportu drogowego. Jednakże toksyczne oddziaływanie związków wzbogacających atmosferę ziemską, nierzadko z podobnym lub nawet większym negatywnym skutkiem, dotyka również ludzi, florę, faunę i dobra materialne w obrębie wsi [4]. W literaturze światowej artykuły omawiające wyniki badań dotyczących występowania BTEX na terenach wiejskich stanowią odsetek [2, 5-7]. W Polsce ta problematyka jest praktycznie nieporuszana.

Lekkie węglowodory aromatyczne (BTEX) należą do grupy lotnych związków organicznych. Z powodu toksycznego oddziaływania wartości dopuszczalnych stężeń w powietrzu atmosferycznym kilku z tych związków są regulowane prawnie [8]. Najbardziej toksycznym i wpływającym na stan zdrowia ludzi związkiem jest benzen, który jest związkiem o silnym oddziaływaniu karcenogennym [9]. Działania kancerogenne i/lub mutagenne przypisuje się również etylobenzenowi. Ponadto związki z grupy BTEX mogą oddziaływać niekorzystnie na układ nerwowy, oddechowy i krwionośny [10].

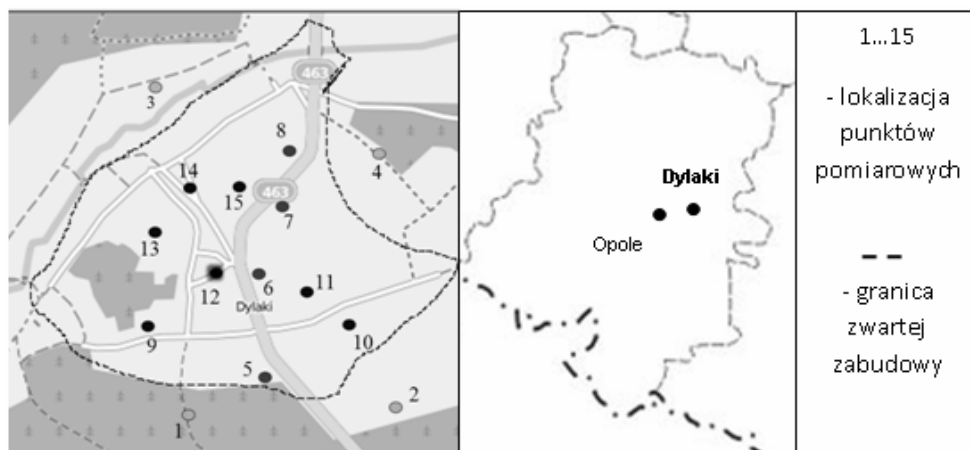
¹ Katedra Techniki Ciepłej i Aparatury Przemysłowej, Politechnika Opolska, ul. S. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, tel. 77 400 63 91, fax 77 400 61 39, email: t.olszowski@po.opole.pl

Węglowodory jednopierścieniowe, oprócz właściwości toksycznych, charakteryzują się dużym potencjałem tworzenia ozonu troposferycznego, a także biorą udział (toluen, etylobenzen, ksyleny) w kształtowaniu szkodliwych dla ludzi i ekosystemów wtórnych aerozoli organicznych [7].

Celem przeprowadzonych badań była jakościowa i ilościowa analiza BTEX, wprowadzanych do atmosfery z usytuowanych na obszarze zwartej zabudowy wiejskiej źródeł antropogennych. Celem uzupełniającym było odszukanie zależności pomiędzy badanymi związkami oraz wytypowanie stref o niekorzystnych parametrach jakości powietrza.

Metodyka i obszar badań

Badania nad jakościową i ilościową oceną BTEX prowadzono w miejscowości Dylaki (rys. 1).



Rys. 1. Mapa lokalizacji miejsca badań i usytuowania punktów pomiarowych

Fig. 1. Map of research area and measure site locations

Wieś zlokalizowana jest w południowo-zachodniej Polsce na Nizinie Śląskiej (województwo opolskie, powiat opolski, 50°43'57"N, 18°11'12"E). Najbliższe miasto (Ozimek 9,7 tys. mieszkańców) usytuowane jest 10 km na południowy wschód, zaś stolica regionu - Opolo (128 tys. mieszkańców) leży ok. 30 km w kierunku zachodnim. Dylaki reprezentują typ miejscowości o zabudowie zwartej. W obrębie wsi posadowionych jest 140 budynków eksploatowanych przez ok. 1,5 tys. mieszkańców. Obecnie wieś jest typową miejscowością siedliskową.

Do badań wytypowano 15 punktów pomiarowych. Punkty 1-4 reprezentowały obszar „nieurbanizowany”, punkty 5-8 teren o intensywnym oddziaływaniu ruchu komunikacyjnego (DW 463 o natężeniu ok. 2,8 tys. pojazdów/doba), natomiast punkty 9-15 obszar zabudowy zwartej z budynkami o indywidualnym systemie zaopatrzenia w energię ciepłą. Pomiary prowadzono przez 30 dni, od 15 stycznia do 14 lutego 2012

roku. Wybór okresu podyktowany był wymogiem minimalizacji oddziaływania czynników biotycznych na jakość powietrza (czas ograniczonej wegetacji). Do określenia rozkładów stężeń BTEX wykorzystano mierniki pasywne, które od lat są powszechnie stosowane w detekcji zanieczyszczeń powietrza w wielu krajach zarówno przez badaczy, jak i państwowe stacje monitoringu. Przydatność i zasadność stosowania owej techniki znajduje szerokie potwierdzenie w literaturze [11]. We wszystkich punktach pomiaru mierniki (15 szt.) zamontowano na wysokości 2 m i ekspozowano przez okres miesiąca. W laboratorium pozostawiono 3 mierniki w celu oznaczenia wartości dla ślepej próby. Procedurę przygotowania próbników i odczynników, procedurę desorpcji, analizy chromatograficznej oraz kalibracji i obliczeń przeprowadzono zgodnie z odpowiednimi wytycznymi [12]. Węglowodory oznaczano metodą chromatografii gazowej za pomocą chromatografu gazowego z detektorem FID (Carlo Erba). Parametry walidacyjne dla wykorzystanej metody pomiaru oraz wyniki ślepej próby przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Parametry walidacyjne metody i wyniki ślepej próby

Table 1

Parameters of the method's validation and blank data

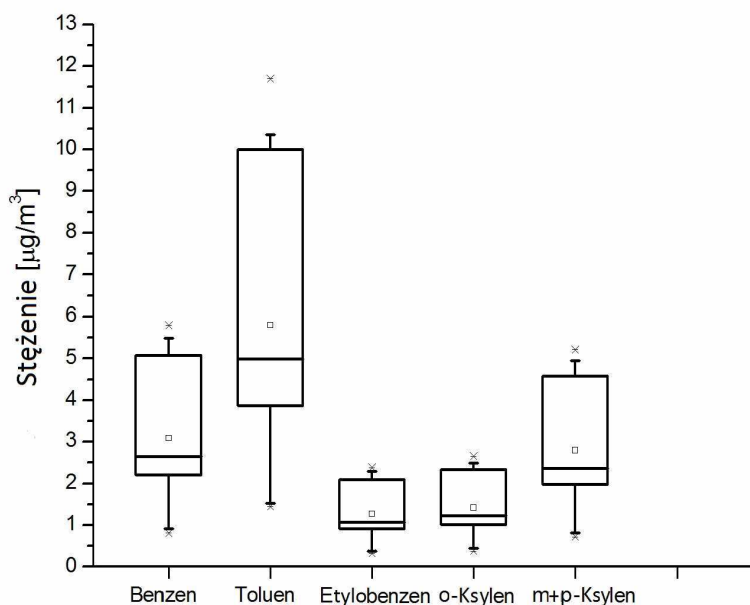
Związek/Parametr	Benzen	Toluen	Etylobenzen	<i>m+p</i> -ksylen	<i>o</i> -ksylen
MDL	0,25	0,25	0,3	0,37	0,32
MLQ	0,5	1	1	1	1
RSD [%]	6	7	10	10	10
MA [%]	5	15	20	20	20
U [%]	17	20	29	29	29
Blank [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	< 0,25	1,4	< 0,30	< 0,37	< 0,32

Podczas ekspozycji próbników monitorowano podstawowe parametry meteorologiczne. Średnie wyniki uzyskane z przenośnej stacji meteo LB -755A wykazały, że temperatura otoczenia wynosiła $-7,9^\circ\text{C}$, ciśnienie 751 mm Hg, wilgotność 71%. Podczas okresu badawczego stwierdzono znaczną przewagę wiatrów północnych (99%), przy czym średnia prędkość poziomych mas powietrza nie przekraczała 0,3 m/s, co wydatnie ograniczyło napływ zanieczyszczeń z innych obszarów, ale również stopowało rozprzestrzenianie/rozcieńczanie się zanieczyszczeń. W drugiej połowie stycznia zaobserwowano występowanie opadu atmosferycznego w postaci śniegu (łączny przyrost pokrywy śnieżnej wyniósł 58 mm).

Rezultaty badań

Na rysunku 2 przedstawiono zestawienie wartości wyników pomiarów stężeń poszczególnych BTEX. Średnie stężenie benzenu oznaczono na poziomie $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co stanowiło niemalże 62% dopuszczalnej wartości w odniesieniu do roku kalendarzowego. W rozpatrywanym okresie podobną, choć niższą, wartość odnotowano na jedynym wiejskim stanowisku opolskiego WIOŚ w miejscowości Januszkowice (2,7). Średnie koncentracje pozostałych związków kształtowały się na poziomie 5,8, 1,3 i $4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, odpowiednio dla toluenu, etylobenzenu i ksylenów. Podobne wyniki otrzymano na terenach wiejskich w Hiszpanii [2] i podmiejskich strefach stanu Michigan (USA) [13]. Wartości

zmierzonych stężeń BTEX nie wydają się być niepokojące. Niemniej, porównując wyniki koncentracji benzenu z Dylaków i Januszkowic z wynikami z głównych miast województwa opolskiego (pomiar WIOŚ), można zauważyć, że stężenia tego związku w obrębie zwartej zabudowy wsi są wyższe o ok. 20%. Rozpatrując rezultaty pod kątem rozkładu stężeń węglowodorów w obszarze zabudowy wiejskiej, można stwierdzić, iż maksyma występują w najbliższym sąsiedztwie dwóch głównych źródeł emisji, tj. zwartej zabudowy i szlaku komunikacyjnego (Σ BTEX $>25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Zwarta zabudowa ze sporadycznie wykorzystywaną infrastrukturą dróg dojazdowych charakteryzuje się wartościami koncentracji niemalże o połowę niższymi (Σ BTEX $>13,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Najniższe stężenia zaobserwowano na terenach otwartych wokół wsi (Σ BTEX $>4,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Istotnym czynnikiem determinującym taką sytuację były warunki atmosferyczne i permanentne występowanie stanu równowagi atmosfery stałej.



Rys. 2. Wyniki pomiarów BTEX. Prostokąty pokazują rangę pomiędzy pierwszym i trzecim kwartylem. „Wąsy” wychodzące z krawędzi prostokątów oddają wartość 5 i 95 percentyla wyników. Pozioma linia wewnątrz prostokątów wyznacza wartość mediany. Kwadraty wewnątrz prostokątów podają wartość średnią. Gwiazdki oznaczają punkty oddalone od wartości mediany o więcej niż 1,5 IQR

Fig. 2. BTEX measurement's data. Boxes show the range between the 25th and 75th percentiles. The whiskers extend from the edge of the box to the 5th and 95th percentile of the data. The horizontal line inside indicates the median value. Squares indicates the average value. Stars indicates the points, which are away from the median of more than 1.5 IQR

Ogólny stosunek koncentracji B-T-E-X, obejmujący rezultaty z wszystkich punktów pomiarowych, wyniósł 2,4:4,6:1,0:3,4. Podobny efekt metrologiczny uzyskano na wiejskich terenach Hiszpanii (2,1:4,4:1:3,1) [2]. Znacznie większe różnice stosunków

stężeń B-T-E-X zaobserwowano w USA (4,2:6,1:1,0:4,0) [5] i Chinach (5,6:10,6:1,0:2,7) [6], zaś dużo mniejsze rozbieżności na obszarze wsi w Egipcie (2,3:3,0:1,0:2,6) [7]. Przy czym, jak zauważają cytowani autorzy, na wyniki spoza kontynentu europejskiego istotny wpływ miały inne źródła antropogenne (okoliczny przemysł, transport). Uzyskane współczynniki nie pokrywają się również z obserwacjami autorów, którzy, wskazując transport jako główne źródło emisji LZO (*Lotne Związki Organiczne*), uzyskali 1,9:5,3:1,0:4,2. Powyższe może wskazywać, iż otrzymane rezultaty są charakterystyczne dla obszarów wiejskich Europy, w których emisja komunikacyjna nie jest dominującym źródłem węglowodorów aromatycznych. Stosunki B-T-E-X (2,4:4,9:1,0:3,7), wyznaczone dla danych z punktów 5-8, wskazują, że ruch pojazdów silnikowych miał decydujący wpływ na koncentracje jedynie na terenach bezpośrednio przylegających do drogi. Mniejsze rozbieżności (2,2:3,9;1,0:2,7) znaleziono dla stref zwartej zabudowy mieszkalno-zagrodowej (punkty 9-15).

Stosunki poszczególnych węglowodorów są pojmowane jako indykatory źródeł emisji. Ocena stosunków T/B, *m+p*-K/B i *o*-K/B jest pomocna w ustalaniu wpływu źródeł komunikacyjnych na jakość atmosfery. Niestety, w literaturze można znaleźć wyłącznie wskaźniki charakterystyczne dla liniowych źródeł emisji. Jak podaje Khoder [7], wskaźniki T/B = 2,7, *m,p*-K/B = 1,8, *o*-K/B = 0,9 są charakterystyczne dla obszarów, gdzie dominującym źródłem jest transport drogowy. Otrzymane średnie stosunki koncentracji wymienionych związków, odpowiednio 1,88, 0,9 i 0,48, wskazują, że transport nie jest głównym determinanem wzbogacania powietrza w LZO. Wyznaczony przez innych autorów [2, 5, 7] stosunek T/B na obszarach wiejskich wynosił od 1,29 do 2,17. Przy czym niski T/B = 1,29 uzyskano na wiejskim terenie w Egipcie, gdzie nie występowały lokalne źródła emisji VOC. Parra i in. [2] znaleźli T/B = 2,17 i uzasadnili to wpływem okolicznego ruchu drogowego. W Dylakach uzyskano wartość 1,88, przy czym ruch komunikacyjny wpływał na ograniczony obszar (w punktach przy drodze uzyskano T/B = 1,96, na pozostałym obszarze zabudowanym 1,79). Tym samym w porze zimowej jako główne źródło BTEX na wsi należy upatrywać niską emisję wywodzącą się ze spalania paliw energetycznych (nie zawsze, niestety konwencjonalnych) w przydomowych kotłowniach. Potwierdza to obserwacje Schauera i in. [14], że spalania węgla kamiennego oraz drewna jest znaczącym źródłem LZO w otaczającym powietrzu.

Tabela 2

Współczynniki korelacji BTEX na obszarze wiejskim

Table 2

The BTEX correlation coefficients for rural area

	Benzen	Toluen	Etylobenzen	<i>o</i> -ksylen	<i>m+p</i> -ksylen
Benzen		0,87	0,94	0,93	0,83
Toluen			0,81	0,85	0,90
Etylobenzen				0,90	0,91
<i>o</i> -ksylen	Poziom istotności $p = 0,05$				0,82

W tabeli 2 zaprezentowano wyniki badania związków pomiędzy badanymi zanieczyszczeniami. Znacząca pozytywna korelacja została znaleziona pomiędzy wszystkimi rozpatrywanymi związkami ($R^2 > 0,8$). Skłania to do wniosku, że w monitoringu oddziaływania antropogennych źródeł wiejskich na jakość powietrza

powinny być gromadzone i analizowane dane zawierające wyniki stężeń chociaż jednego z omawianych zanieczyszczeń. Analizując rezultaty korelacji, można stwierdzić, że benzen (sporadycznie monitorowany przez inspekcję ochrony środowiska) może być brany pod uwagę jako znacznik dla podstawowych węglowodorów aromatycznych. Najmniejszą wartość: $R^2 > 0,83$ wyznaczono dla liniowej zależności B i *m+p*-ksylenu, natomiast największą dla liniowej zależności B i E: $R^2 = 0,94$.

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że troposfera przyziemna na obszarach wiejskich jest znacząco wzbogacana lekkimi węglowodorami aromatycznymi. Najwyższe stężenia występowały w strefie oddziaływania dwóch głównych źródeł. Za emisję BTEX do atmosfery odpowiedzialna jest niezorganizowana niska emisja pochodząca ze źródeł stacjonarnych (kotłownie) i ruchomych (ruch komunikacyjny). W przypadku zdywersyfikowanego pochodzenia zanieczyszczeń stosunek T/B jest niższy niż w przypadku źródeł komunikacyjnych. Na poziom imisji wpływają warunki meteorologiczne, które w rozpatrywanym przypadku nie sprzyjały rozcieńczeniu i rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń. W okresie dużego zapotrzebowania na energię ciepłą powietrze w obrębie zabudowy wsi charakteryzuje się gorszą jakością niż na terenach miast.

Nadzorowane przez WIOŚ i WSSE ciągle pomiary węglowodorów realizowane są wyłącznie w największych miastach. Pasywne pomiary benzenu wykorzystywane przez organy monitorujące środowisko nie znajdują zastosowania we wszystkich stacjach pomiarowych. Przykładowo na Śląsku Opolskim tylko 30% stacji oznacza ten związek w troposferze przyziemnej, przy czym jakość powietrza pod kątem obecności C₆H₆ na terenach wiejskich prowadzona jest w jednej stacji. Rezultaty projektu wskazują, że sieć monitoringu powinna zostać rozszerzona.

Literatura

- [1] Watson JG, Chow JC, Fujita EM. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmos Environ.* 2001;35:1567-1584.
- [2] Parra M, González L, Elustondo D, Garrigó J, Bermejo R, Santamaría J. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Sci Total Environ.* 2006;370:157-167. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.06.022.
- [3] Caselli M, de Gennaro G, Marzocca A, Trizio L, Tutino M. Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari. *Chemosphere.* 2010;81:306-311. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.033.
- [4] Nam KM, Selin NE, Reilly JM, Paltsev S. Measuring welfare loss caused by air pollution in Europe: ACE analysis. *Energy Policy* 2010;38:5059-5071. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.04.034.
- [5] Pankow JF, Luo W, Bender M, et al. Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semirural to urban locations in the United States. *Atmos Environ.* 2003;37:5023-5046. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2003.08.006.
- [6] Guo H, Wang A, Simpson JJ, Blake DR, Yu XM, Kwoka YH, Li YS. Source contributions to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. *Atmos Environ.* 2004;38:4551-4560. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.05.004.
- [7] Khoder MI. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmos Environ.* 2007;41:554-566. DOI:10.1016/j.atmosenv.2006.08.051.
- [8] European Commission; Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. 2008.

- [9] International Agency for Research on Cancer (IARC); Overall evaluations of carcinogenicity to humans. IARC Monographs 2004;1-88.
- [10] Office of Environmental Health Hazard Assessment. Toxicity criteria database, 2009. <http://www.oehha.ca.gov>.
- [11] Krochmal D, Kalina A. Method of nitrogen oxide and sulphur dioxide determination in ambient air by use of passive samplers and ion chromatography. Atmos Environ. 1997;31:3473-3479.
- [12] Kalina A. Aromatic hydrocarbons - determination with passive sampling sorbent desorption method. Principles and Methods of Ass Working Environ. 2000;16:149-158.
- [13] Jia C, Batterman S, Godwin C. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. Atmos Environ. 2008;42:2083-2100. DOI:10.1016/j.atmosenv.2007.11.005.
- [14] Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR. Measurement of emission from air pollution sources. 3. C1-C32 organic compounds from fireplace combustion of wood. Environ Sci Technol. 2001;35(9):1716-1728.

CONCENTRATIONS AND CO-OCCURRENCE OF VIOLATE ORGANIC COMPOUNDS (BTEX) IN AMBIENT AIR OF RURAL AREA

Chair of Thermal Engineering and Industrial Facilities, Opole University of Technology

Abstract: This paper presents the results of research into light aromatic carbohydrates on rural area. The levels of benzene, toluene, ethyl benzene, *meta*-, *para*- and *ortho*-xylene (BTEX) were measured. The testing of used passive samplers with active carbon as the BTEX absorber. The samplers were subjected to exposition for the period from 15th of the January to 14th of the February 2012. The testing was undertaken on 15 sites of administrative border of Dylaki village (PL). The qualitative and quantitative measurements were performed by means of gas chromatography. It was showed that the quality of air was being strongly degraded with aromatic hydrocarbons and the level of the immission is about 20% higher than on urban areas. Exceedings of the permissible level were not stated for benzene. It was demonstrated, that benzene can be a indicator for remaining light aromatic hydrocarbons. It was found that two sources of low unorganized emission were responsible for BTEX emission; emission from home boiler rooms and road traffic. A need of developing the net of the monitoring of air for the countryside was emphasized.

Keywords: air pollution, rural area, passive samplers, BTEX