

pchor. Aleksander Szymon Łukawski

*student stacjonarnych studiów I stopnia dla strażaków w służbie kandydackiej
na Wydziale Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego Szkoły Głównej Służby Pożarniczej
Koło Naukowe Działań Gaśniczych*

Zawartość lotnych związków organicznych w powietrzu na terenie jednostki ratowniczo-gaśniczej. Ocena potencjalnych źródeł ich pochodzenia oraz negatywnego wpływu na zdrowie strażaka

Abstrakt

W artykule przebadano ilość lotnych związków organicznych (LZO) występujących w dwóch wybranych punktach na terenie wybranej jednostki ratowniczo-gaśniczej (JRG). Analizowano powietrze z garażu oraz kabiny samochodu gaśniczego za pomocą tubeł dyfuzyjnych zawierających sorbent Tenax-TA®. Przy wykorzystaniu techniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas, oznaczono związki pochłonięte z powietrza. Oznaczono wysokie stężenia toluenu, m/p-ksylenów i benzenu.

Wykorzystując otrzymane dane pomiarowe oraz dane o profilach i stężeniach LZO zaczerpnięte z literatury, przeanalizowano potencjalne źródła LZO oznaczonych w powietrzu wybranej JRG. Wykazano, że źródłami LZO w powietrzu były m.in. spaliny silników mechanicznych i pożary. W oparciu o dostępne dane opisano również potencjalny negatywny wpływ lotnych związków organicznych na zdrowie strażaków przebywających w jednostce ratowniczo-gaśniczej. Na podstawie porównania z publikacjami oceniono, że powietrze z terenu JRG, oddziałując chronicznie, może stanowić zagrożenie dla zdrowia strażaków.

Słowa kluczowe: lotne związki organiczne, ekspozycja, inhalacja, źródła emisji LZO, oddziaływanie na zdrowie, jakość powietrza w jednostkach ratowniczo-gaśniczych

Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Firefighting and Rescue Unit, Evaluation of the Vocs Emission Sources and Potential Negative Health Effects for Firefighters

Abstract

Concentrations of volatile organic compounds in ambient air of Firefighting and Rescue Unit were identified in this article. The sampling was done in the garage area and the cabin of

the first response fire engine. Air sampling was performed with the diffusion tubes containing the Tenax-TA® sorbent. Analysis was done using gas chromatography-mass spectrometry method. In result, there were found the significant concentrations of toluene, m/p-xylenes and benzene.

The potential VOCs emission sources were identified due to comparison with literature. The comparison proved that the main sources of the VOCs emission were engine exhausts and fires. The potential negative health effects of the VOCs exposure for firefighters were also described. The concentrations of the VOCs found in ambient air were recognized as harmful to firefighters' health.

Keywords: volatile organic compounds, exposure, inhalation, emission sources of VOCs, health effects, ambient air quality in firefighting and rescue units

1. Wstęp

Jakość powietrza w miejscu pracy jest niezwykle istotnym czynnikiem mogącym wpływać na zdrowie pracowników – zarówno krótko-, jak i długofalowo. Na jakość powietrza wpływa wiele elementów, np. wilgotność i temperatura powietrza, jakość wentylacji, obecność alergenów, a przede wszystkim stężenie zanieczyszczeń powietrza, m.in. tlenków węgla (CO, CO₂), tlenków azotu (NO_x) i lotnych związków organicznych LZO (ang. *Volatile Organic Compounds – VOCs*). Na całym świecie prowadzi się wiele badań mających na celu pomiar stosunku stężeń LZO w powietrzu wewnętrznym do stężeń LZO powietrza zewnętrznego (stosunek *Indoor to outdoor ratio – I/O*) [4, 5]. Ze względu na fakt, że pomieszczenia zamknięte mają ograniczoną liczbę wymian powietrza w stosunku do otoczenia, stężenia LZO są w nich zazwyczaj większe niż w powietrzu atmosferycznym [4, 5]. Odnosząc to do faktu, że ludzie spędzają większość swojego życia w przestrzeniach zamkniętych (pomieszczeniach, samochodach itp.), nasuwa się potrzeba dokładniejszego zagłębienia się w tematykę występowania LZO w środowisku przebywania ludzi oraz oceny wpływu tych substancji na zdrowie człowieka. Najnowsze badania wskazują na szkodliwe działanie LZO na zdrowie człowieka [2, 9]. Również agencje światowe zajmujące się zdrowiem donoszą o negatywnym wpływie tych związków na zdrowie. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (ang. *International Agency for Research on Cancer – IARC*), będąca agendą Światowej Organizacji Zdrowia (ang. *World Health Organisation – WHO*), w publikowanych monografiach kataloguje niektóre lotne związki organiczne jako rakotwórcze lub prawdopodobnie

rakotwórcze dla człowieka (grupa 1 i 2A) [10]. Podobne informacje można znaleźć w Zintegrowanym Systemie Informowania o Ryzyku Agencji Ochrony Środowiska USA (ang. *The Environmental Protection Agency Integrated Risk Information System – EPA IRIS*), który przypisuje część związków z grupy z lotnych związków organicznych do kategorii A i B1, czyli rakotwórczych dla człowieka [11].

Źródła pochodzenia LZO mogą być różne, zaczynając od transportu, a kończąc na emisji z materiałów wykończenia wewnątrz [1, 5, 6]. Źródłem pochodzenia lotnych związków organicznych mogą być też procesy spalania, w tym wszelkiego rodzaju pożary [26–29]. Państwowa Straż Pożarna (PSP) w 2018 roku interweniowała w całym kraju przy 149 434 pożarach [13]. Łatwo więc powiązać pracę strażaka z ekspozycją na występujące w środowisku lotne związki organiczne. W obliczu zwiększonych zachorowań strażaków na różnego rodzaju nowotwory i inne choroby przewlekłe [12], zaczęto szukać powiązania częstości występowania tych chorób z pracą zawodową. Celem artykułu było oznaczenie jakościowe i ilościowe lotnych związków organicznych przenoszonych przez strażaka do kabiny pojazdu pożarniczego, jednostki ratowniczo-gaśniczej czy do pomieszczeń mieszkalnych.

2. Materiał badań i metoda pomiarowa

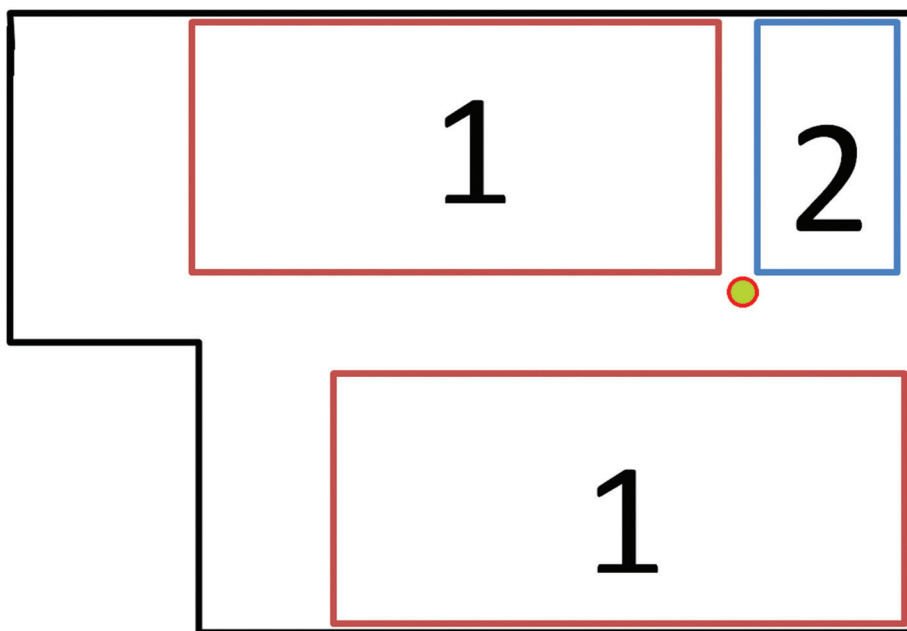
2.1. Lokacja próbników dyfuzyjnych i ich umiejscowienie

Próbniki zostały rozmieszczone w jednej z JRG Państwowej Straży Pożarnej (PSP) w środkowej części Polski. Obszar, na którym znajduje się JRG, to miasto powiatowe zaludnione przez ponad 60 000 mieszkańców. W związku z sąsiedowaniem powiatu z dużym miastem wojewódzkim, miasto składa się głównie z osiedli mieszkaniowych (bloki, domy jedno i wielorodzinne). Historycznie na jego terenie znajdowało się wiele zakładów produkcyjnych, obecnie jednak zastąpionych przez nowocześniejsze centra technologiczne. Konsekwencją graniczenia z miastem wojewódzkim jest obecność kilku tras szybkiego ruchu, z czego najbliższa oddalona jest o 2,13 km od jednostki. Najbliższy jednostce okręg przemysłowy, na którego terenie zlokalizowanych jest kilka zakładów produkcyjnych, znajduje się 2 km od jednostki. W odległości niecałego kilometra znajduje się elektrociepłownia. Warto wspomnieć, że JRG umiejscowiona jest w pobliżu zabudowań złożonych ze starych kamienic, które w sezonie zimowym są ogrzewane piecami na paliwa stałe. JRG, w której rozmieszczono próbniki, składa się z garażu, punktu alarmowego, pomieszczeń socjalnych znajdujących się nad garażem

oraz części administracyjno-biurowej Komendy Powiatowej PSP znajdującej się w tym samym budynku. Próbniki zostały rozmieszczone w trzech miejscach:

- w garażu, a dokładnie w przestrzeni pomiędzy szatnią a stanowiskami postojowymi,
- w kabinie pierwszo-wyjazdowego samochodu gaśniczego,
- na zewnątrz jednostki, w celu zbadania powietrza zewnętrznego (tło dla pomiarów wewnątrz pomieszczeń).

Próbniki, zgodnie z zaleceniem producenta (Gradko International Ltd), zainstalowano w miejscach o swobodnym przepływie powietrza. Aby uniknąć pochłaniania badanych substancji przez powierzchnie, powodując tym samym spadek ich stężenia w powietrzu, próbники oddalono od powierzchni dystanserami. Żaden z próbników nie znajdował się w zagłębieniu mogącym powodować utrudniony dostęp badanego powietrza lub utrudniającym jego przepływ. Próbnik znajdujący się na zewnątrz budynku umiejscowiono w taki sposób, aby uniemożliwić wpływ turbulencji powietrza.



Rys. 1. Plan garażu jednostki ratowniczo-gaśniczej

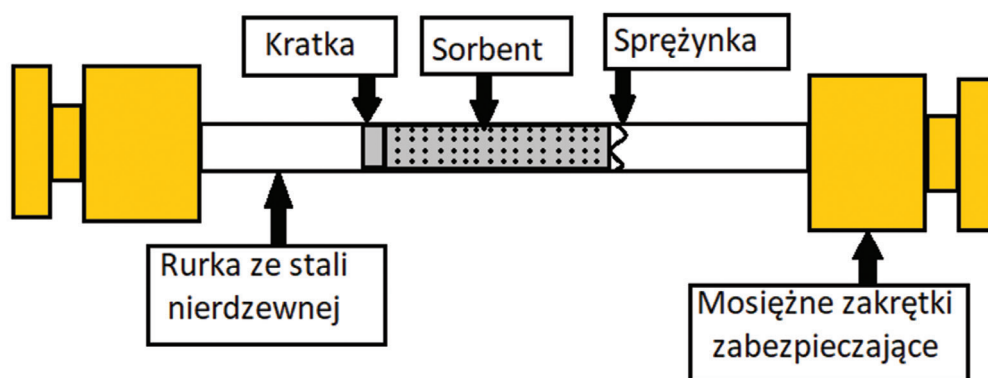
1 – stanowiska postojowe dla samochodów pożarniczych,

2 – szatnia na ubrania specjalne w formie klatki (zieloną kropką oznaczono miejsce zainstalowania próbника)

Źródło: opracowanie własne

2.2. Próbkowanie i analiza

Próbniki użyte w badaniu zostały wyprodukowane przez firmę Gradko International Ltd. Są to rurki sorpcyjne mające 9 cm długości i średnicę 0,5 cm. Rurki wykonane są ze stali nierdzewnej. W środku zawierają sorbent polimerowy utrzymywany przez elementy konstrukcyjne. Z obu stron rurki zakręcane są mosiężnymi zakrętkami, które chronią je przed wpływem warunków zewnętrznych, równocześnie izolując sorbent. Próbniki użyto jako pasywne dozymetry chemiczne. Zainstalowane były w okresie od 22 listopada do 13 grudnia 2018 roku. Okres próbkowania wynosił 519 godzin, czyli 3 tygodnie i 15 godzin. Nie przekracza to maksymalnego czasu próbkowania określonego przez producenta, czyli 4 tygodni. Jako sorbentu w rurce użyto polimeru bazującego na poli(tlenku 2,6-difenylo-p-fenylenie o handlowej nazwie Tenax-TA®.



Rys. 2. Rysunek przedstawiający rurkę dyfuzyjną zawierającą Tenax-TA®, wraz z opisem elementów

Źródło: opracowano na podstawie broszury producenta

Po zakończeniu okresu pomiarowego rurki dyfuzyjne zostały zakręcone zakrętkami i przesłane do analizy do producenta. Analiza przebiegła zgodnie z normą ISO16000-6, która mówi o metodzie oznaczania lotnych związków organicznych zaadsorbowanych na sorbencie Tenax-TA®. Zgodnie z normą otrzymane próbki kolejno poddano desorpcji termicznej, aby oddzielić LZO od sorbentu, a następnie w gazie oznaczono zawartość LZO za pomocą chromatografu gazowego wyposażonego w spektrometr mas.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Przedstawienie i podsumowanie wyników

Wyniki analizy przedstawiono w tabelach 1–3. Każda z tabel zawiera listę w kolejności – zgodnie z liczbą oznaczonych lotnych związków organicznych. Tabele odnoszą się kolejno do powietrza kabiny samochodu gaśniczego (tabela 1), powietrza wewnątrz garażu (tabela 2) i powietrza zewnętrznego (tabela 3). W powietrzu kabiny samochodu gaśniczego dominującym lotnym związkiem organicznym był toluen, którego stężenie oznaczono na poziomie $74,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a całkowita jego ilość zgromadzona w rurce dyfuzyjnej osiągnęła poziom 1264 ng . Drugie w kolejności znalazły się meta-, para- i orto-ksyleny, których całkowita ilość zgromadzona w rurce wyniosła 1119 ng , co dało stężenie w powietrzu rzędu $76,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Związki występują również w powietrzu wewnętrznym garażu. Stężenia meta-, para- i orto-ksylenów i toluenu wyniosły odpowiednio $115,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $95,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W powietrzu kabiny samochodu gaśniczego i garażu dominowały również izomery 1,3,5-trimetylobenzenu, których stężenia wynosiły od $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $74,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. W powietrzu kabiny samochodu i garażu oznaczono związki, które nie powtarzały się względem tych dwóch środowisk (tabela 5).

Tabela 1. Zestawienie wyników oznaczonych lotnych związków organicznych w kabinie samochodu gaśniczego

Kabina samochodu gaśniczego			
Nazwa związku	Szacowana ilość zgromadzona w rurce dyfuzyjnej [ng]	Stężenie w powietrzu [ppb]	Stężenie w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
toluen	1264	20,3	74,7
m/p-ksylen	1119	18,0	76,2
1,2,4-trimetylobenzen	601	9,6	46,3
o-ksylen	516	8,3	35,1
etylobenzen	413	6,6	28,1
1-etylo-3-metylobenzen	378	6,1	29,2
2-metylopentan	323	5,2	17,8

cd. Tabeli 1.

Kabina samochodu gaśniczego			
Nazwa związku	Szacowana ilość zgromadzona w rurce dyfuzyjnej [ng]	Stężenie w powietrzu [ppb]	Stężenie w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
benzen	196	3,2	9,8
1-etylo-2-metylobenzen	185	3,0	14,3
1-etylo-4-metylobenzen	162	2,6	12,5
1,3,5-trimetylobenzen	152	2,4	11,7
3-metylopentan	141	2,3	7,8
heptan	135	2,2	8,7
propylobenzen	132	2,1	10,1
alkohol izopropylowy	124	2,0	4,8
3-metyloheksan	123	2,0	7,9
2-metylobutan	120	1,9	5,5
1,2,3-trimetylobenzen	116	1,9	9,0
2,2-dimetylobutan	106	1,7	5,8
2-butoksyetanol	91	1,5	6,9

Źródło: opracowanie własne

Tabela 2. Zestawienie wyników oznaczonych lotnych związków organicznych w garażu

Garaż			
Nazwa związku	Szacowana ilość zgromadzona w tubce dyfuzyjnej [ng]	Stężenie w powietrzu [ppb]	Stężenie w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
2,6-difenylo-p-benzochinon	4366	70,1	729,0
m/p-ksylen	1699	27,3	115,6
toluen	1618	26,0	95,6
1,2,4-trimetylobenzen	966	15,5	74,5
o-ksylen	789	12,7	53,7

cd. Tabeli 2.

Garaż			
Nazwa związku	Szacowana ilość zgromadzona w tubce dyfuzyjnej [ng]	Stężenie w powietrzu [ppb]	Stężenie w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
etylobenzen	599	9,6	40,8
1-etylo-3-metylobenzen	591	9,5	45,5
2-metylopentan	480	7,7	26,5
1-etylo-2-metylobenzen	262	4,2	20,2
1-etylo-4-metylobenzen	250	4,0	19,3
benzen	250	4,0	12,5
1,3,5-trimetylobenzen	245	3,9	18,9
3-metylopentan	217	3,5	12,0
propylobenzen	197	3,2	15,2
heptan	179	2,9	11,5
1,2,3-trimetylobenzen	164	2,6	12,7
3-metyloheksan	147	2,4	9,4
2-etoksy-2-metylopropan	135	2,2	8,8
2-metylobutan	125	2,0	5,8
metylocykloheksan	112	1,8	7,1

Źródło: opracowanie własne

Tabela 3. Zestawienie wyników oznaczonych lotnych związków organicznych dla powietrza zewnętrznego

Powietrze zewnętrzne			
Nazwa związku	Szacowana ilość zgromadzona w tubce dyfuzyjnej [ng]	Stężenie w powietrzu [ppb]	Stężenie w powietrzu [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
1,2-dimetylohydrazyna	14	0,2	0,6
toluen	7	0,1	0,4
o-ksylen	<5	<0,1	<0,3

Źródło: opracowanie własne

Próg oznaczalności w przyjętej analizie wynosi 5 ng. Wszystkie związki, których całkowita ilość zgromadzona w rurce dyfuzyjnej nie przekracza tej ilości, nie zostaną wykryte.

3.2. Warunki meteorologiczne podczas pomiaru

Przez okres próbkowania nie mierzono temperatury ani innych parametrów meteorologicznych. Jednak w celu odniesienia się do warunków pogodowych, jako czynnika mającego potencjalny wpływ na wynik pomiarów, odczytano zapis temperatur z rejestru Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej [15]. W mieście w którym zlokalizowana jest JRG nie ma stacji pogodowej IMGW. Do odniesienia użyto wyników pomiarowych ze stacji oddalonej od JRG o 14,5 km. Przez okres pomiarowy trwający 519 godzin, na przełomie listopada i grudnia, temperatura zmieniała się w zakresie od $-10,5^{\circ}\text{C}$ do $+8^{\circ}\text{C}$. Nie są to temperatury, które mogłyby wpłynąć negatywnie na wynik pomiaru (zachowanie się sorbentu). Warunki panujące w garażu mogły zmieniać się chwilowo w związku z otworzeniem bram (wystąpienie przeciągu, spadek temperatury), jednak nie powinno to wpłynąć znacząco na ilość zgromadzonych w sorbencie związków. Można założyć, że przez okres pomiarowy temperatura w garażu była stała i mieściła się w granicach temperatury pokojowej.

3.3. Zmienne występujące podczas okresu pomiarowego

W okresie od 22 listopada do 13 grudnia samochód gaśniczy, w którym umieszczony był próbnik, interweniował 76 razy. Osiem z tych interwencji stanowiły pożary, a dodatkowo cztery razy odnotowano wyjazd na ćwiczenia. Zazwyczaj pojazd stoi w garażu z zamkniętymi drzwiami i oknami, można więc uznać kabinę za oddzieloną od atmosfery garażu. W JRG co piątek odbywa się dzień gospodarczy, czyli dzień kiedy samochody są czyszczone (z zewnątrz i w kabinie, używa się do tego wody i płynu do mycia okien). Podczas dnia gospodarczego konserwowany jest również sprzęt mechaniczny (np. pilarki), odbywa się wtedy jego przepalanie.

3.4. Dyskusja wyników i porównanie z danymi literaturowymi

Lotne związki organiczne oznaczone w powietrzu dwóch badanych pomieszczeń mogą pochodzić z różnych źródeł. Państwowa Straż Pożarna bierze udział w interwencjach przy różnych zdarzeniach, podczas których może dochodzić do ekspozycji na lotne

związki organiczne w różnych stężeniach i w różnym czasie. Analiza próbnika umieszczonego na zewnątrz jednostki wykazała obecność w powietrzu atmosferycznym jedynie trzech związków. Najwięcej oznaczono 1,2-dimetylohydrazyny, w ilości całkowitej zgromadzonej przez okres pomiarowy wynoszącej 14 ng. Jej stężenie w powietrzu atmosferycznym wyniosło 0,2 ppb. 1,2-dimetylohydrazyna to związek o silnych właściwościach rakotwórczych [10], używana jest m.in. w badaniach laboratoryjnych jako czynnik indukujący nowotwory u zwierząt [14]. Nie odnaleziono przyczyn tłumaczących pochodzenie tej substancji w powietrzu atmosferycznym. W celu potwierdzenia jego obecności w powietrzu przy JRG, wymagane są długookresowe badania LZO w tym obszarze i powiązanie z różnymi źródłami emisji. Pozostałe dwa oznaczone w powietrzu atmosferycznym związki LZO, to toluen i o-ksylen. W przypadku pierwszego stwierdzono stężenie w powietrzu atmosferycznym na poziomie 0,1 ppb/0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Zawartość toluenu w powietrzu zewnętrznym opisano w wielu publikacjach. Odwołując się do ich wyników, można stwierdzić, że stężenie toluenu w powietrzu zewnętrznym przy JRG było niewielkie (tabela 4). Podobnie jest w przypadku o-ksylenu, którego stężenia w powietrzu atmosferycznym były bliskie granicy oznaczalności (<5 ng) – tabela 3. Porównanie wartości stężeń toluenu i o-ksylenu w powietrzu przy JRG z wartościami mierzonymi w różnych miejscach świata przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie stężenia toluenu i o-ksylenu w powietrzu zewnętrznym przy JRG do stężeń tych związków podanych w publikacjach z różnych miejsc świata

Nazwa związku	Powietrze przy JRG		Kair, Egipt [1]	Pohang, Chiny [2]	Paryż, Francja [3]	Obszar podmiejski, Szwajcaria [4]	Ankara, Turcja [5]
toluen	0,1 ppb	0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	17–110 ppb	8,77–22,01 ppb	4,55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
o-ksylen	<0,1 ppb	<0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3–29 ppb	1,40–2,37 ppb	–	–	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Źródło: opracowanie własne na podstawie [1–5]

Względnie duże wartości stężeń obu związków w przypadku Kairu można wytłumaczyć faktem, iż miasto jest zaliczane do megamiast powyżej 20 milionów mieszkańców. Autor powołuje się na występowanie w tym obszarze wysokich stężeń nie tylko lotnych związków organicznych, ale też tlenków azotu NO_x , tlenku węgla CO, dwutlenku siarki

SO₂, ozonu O₃ oraz pyłu zawieszonego PM_{2,5} [1]. W przypadku prowincji Pohang dokonano pomiarów w wielu miejscach, porównując zarówno rejony zindustrializowane, jak i niezindustrializowane. Podane w tabeli 4 stężenia to zakres wyników otrzymanych w pomiarach, gdzie najniższe wartości uzyskiwano poza rejonem uprzemysłowionym, a najwyższe na jego terenie [2]. Analiza paryskiego powietrza przedstawia zsumowane wartości wykrytych ksylenów, bez rozdzielenia na poszczególne izomery. Nie przedstawiono więc tego wyniku w tabeli 4. Stężenie toluenu było dziesięciokrotnie wyższe niż w przypadku powietrza atmosferycznego w obszarze, w którym zlokalizowana jest przedmiotowa JRG, choć w porównaniu z pozostałymi, zebranymi w tabeli 4 wynikami, najniższe [3]. Analiza powietrza w jednym z obszarów podmiejskich Szwajcarii wykazała stężenie toluenu na poziomie 29 µg/m³. Tak samo jak w przypadku analizy z Paryża, wynik stężenia ksylenów podano jako sumę; nie można więc rozdzielić stężenia konkretnie o-ksylenu [4]. Ostatnim miastem, do którego odniesiono otrzymane wyniki, jest Ankara. Analiza składu tamtejszego powietrza wykazała stężenie toluenu sięgające 19 µg/m³ i o-ksylenu 1 µg/m³ [5]. Wszystkie miasta, których wyniki porównywano w tabeli 4, różnią się od siebie znacząco. Jak wspomniano wyżej, Kair i Ankara to bardzo duże miasta z przeważającym wpływem ruchu ulicznego na zanieczyszczenie powietrza [1, 5]. Pohang to z kolei prowincja silnie zindustrializowana [2]. Obszar który jest najbardziej zbliżony swoim charakterem do okolicy JRG to obszar podmiejski Szwajcarii. Jednak tam również stężenie toluenu było wielokrotnie większe niż w przypadku powietrza przy JRG. W związku z faktem, że powietrze zewnętrzne było badane tylko jednym próbnikiem, wymagana jest dodatkowa analiza w celu wykluczenia błędów oraz potwierdzenia otrzymanych wyników.

Analiza powietrza w kabinie samochodu gaśniczego i w garażu wykazała o wiele więcej lotnych związków organicznych, których stężenia przekroczyły próg oznaczalności. Aby móc odnieść się do ilości zawartych w powietrzu związków, występuje potrzeba znalezienia potencjalnego źródła pochodzenia konkretnych substancji. Lotne związki organiczne w powietrzu wewnętrznym mogą pochodzić między innymi z farb, lakierów, wykładzin czy klejów [6]. Od lat prowadzi się również badania dowodzące, że kabiny samochodów są źródłem emisji lotnych związków organicznych [22–25]. Uwzględniając fakt, iż powietrze wewnętrzne było powietrzem pochodzącym z garażu, należy też zwrócić uwagę na emisję lotnych związków organicznych przez silniki diesla [7]. Jak wspomniano wcześniej źródłem pochodzenia lotnych związków organicznych są również procesy spalania, pożary [26–29]. Należy to uwzględnić przy szukaniu potencjalnych źródeł pochodzenia związków na terenie JRG.

W wynikach dotyczących powietrza wewnątrz garażu i kabiny samochodu znaleziono po trzy, niepowtarzające się względem drugiego pomieszczenia, lotne związki organiczne (tabela 5). W przypadku garażu są to 2,6-difenylo-p-benzochinon, 2-etoksy-2-metylopropan i metylocykloheksan. W przypadku kabiny samochodu gaśniczego są to alkohol izopropylowy, 2,2-dimetylobutan i 2-butoksyetanol.

Tabela 5. Jakościowe porównanie lotnych związków organicznych oznaczonych w kabine samochodu gaśniczego i garażu. Pogrubieniem zaznaczono związki, które nie powtarzają się względem drugiego próbnika

Kabina samochodu gaśniczego	Garaż
Nazwa związku	
toluen	2,6-difenylo-p-benzochinon
m/p-ksylen	m/p-ksylen
1,2,4-trimetylobenzen	toluen
o-ksylen	1,2,4-trimetylobenzen
etylobenzen	o-ksylen
1-etylo-3-metylobenzen	etylobenzen
2-metylopentan	1-etylo-3-metylobenzen
benzen	2-metylopentan
1-etylo-2-metylobenzen	1-etylo-2-metylobenzen
1-etylo-4-metylobenzen	1-etylo-4-metylobenzen
1,3,5-trimetylobenzen	benzen
3-metylopentan	1,3,5-trimetylobenzen
heptan	3-metylopentan
propylobenzen	propylobenzen
alkohol izopropylowy	heptan
3-metyloheksan	1,2,3-trimetylobenzen
2-metylobutan	3-metyloheksan
1,2,3-trimetylobenzen	2-etoksy-2-metylopropan
2,2-dimetylobutan	2-metylobutan
2-butoksyetanol	metylocykloheksan

Źródło: opracowanie własne

Garaż

2,6-difenylo-p-benzochinon oznaczono w stężeniu przekraczającym wielokrotnie stężenie kolejnego ilościowo związku w powietrzu garażu. Według publikacji światowych tak duże jego stężenia jak $729 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mogą powstawać podczas rozkładu sorbentu Tenax-TA[®], w efekcie działania tlenków azotu NO_x na poli(tlenek 2,6-difenylo-p-fenyleny) [8]. Równoległe z pomiarami LZO prowadzonymi za pomocą próbników pasywnych zawierających jako wypełnienie sorbent Tenax-TA[®], w ramach innej pracy, mierzono stężenia SO_2/NO_x (również z wykorzystaniem próbników pasywnych). Pomiary te pokazały, że stężenie NO_2 w garażu jest na poziomie $30,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Jest to niemal trzykrotnie większe stężenie w stosunku do stężenia w powietrzu zewnętrznym/atmosferycznym (próbnik na zewnątrz JRG). Można więc z dużą dozą prawdopodobieństwa stwierdzić, iż stosunkowo wysokie stężenie 2,6-difenylo-p-benzochinonu w garażu jest efektem degradacji sorbentu Tenax-TA[®] pod wpływem NO_2 , a tym samym substancja ta nie występuje normalnie w garażu.

2-etoksy-2-metylopropan, czyli eter tert-butyloowo-etylowy (ETBE), to substancja stosowana powszechnie jako dodatek do benzyn; jest to środek przeciwstukowy [16]. Takie dodatki do benzyny mają na celu zwiększenie jej liczby oktanowej, działając utleniająco zwiększając efektywność spalania paliwa w silniku. Wszystkie samochody garażowane na terenie JRG zasilane są silnikami diesla, można więc wykluczyć ich spaliny jako potencjalne źródło pochodzenia ETBE. Należy uwzględnić jednak, że garaż jest miejscem przechowywania sprzętu mechanicznego, takiego jak pilarki czy pompy. Opary benzyny dostają się więc do atmosfery garażu. Jeśli przy wspomnianym wcześniej przepalaniu sprzętu ratownicy nie otwierają bram lub przepalają sprzęt w garażu, to potencjalnym źródłem pochodzenia ETBE mogą być spaliny sprzętu mechanicznego. Jest to sprzęt zasilany silnikami benzynowymi, najczęściej wykorzystujący w konstrukcji gaźnik. Opary benzyny znajdują się więc w spalinach, a wraz z nimi trafiają do powietrza wewnątrz garażu.

Kolejnym lotnym związkiem organicznym, który występuje tylko w powietrzu garażowym, jest metylocykloheksan. Jest on używany głównie jako rozpuszczalnik. Można go znaleźć w składzie przemysłowych rozpuszczalników oraz jako rozpuszczalnik w paliwach (stosowany jako dodatek) [16]. Badania wykazują, że stężenie metylocykloheksanu w spalinach pochodzących z benzyny jest o wiele większe niż w przypadku oleju napędowego [17]. Za potencjalne źródło pochodzenia metylocykloheksanu w powietrzu można uznać sprzęt mechaniczny, podobnie jak w przypadku 2-etoksy-2-metylopropanu.

Kabina samochodu gaśniczego

Alkohol izopropylowy ma bardzo szerokie zastosowanie – od dodatków do żywności aż po przemysł [16]. Rozpatrując jego potencjalne źródła pochodzenia w kabinie samochodu, należy jednak skupić się na tych czynnikach, które mogą w niej występować. Podczas wspomnianych wcześniej dni gospodarczych kabina samochodu czyszczona jest głównie wodą. Do czyszczenia okien używany jest płyn do mycia szyb. Alkohol izopropylowy jest składnikiem większości płynów do mycia okien [16]. Potwierdzono zatem obecność alkoholu w składzie detergentów obecnych na terenie JRG; zanieczyszczać mogą one powietrze niektórymi LZO jak alkohol izopropylowy.

2,2-Dimetylobutan należy do acyklicznych izomerów heksanu. Powstaje podczas frakcjonowanej destylacji ropy naftowej. Izomer ten wykorzystywany jest jako rozpuszczalnik do klejów w przemyśle obuwniczym, może być też składnikiem lekkiej benzyny [18]. Trudno interpretować potencjalne źródło jego pochodzenia w kabinie samochodu. Może być to obecność w kabinie przedmiotów klejonych klejem zawierającym 2,2-dimetylobutan lub przedmiotów czyszczonych za pomocą benzyny lekkiej.

2-Butoksyetanol to alkohol o bardzo szerokim zastosowaniu. W przemyśle stosuje się go do produkcji pigmentów, lubrykantów czy dodatku do farb jako rozpuszczalnika. Ze względu na brak stwierdzonej toksyczności stosuje się go również w produktach dla gospodarstwa domowego [16]. Używany jest on również jako składnik środków pianotwórczych używanych w pożarnictwie [19]. Szukając potencjalnych źródeł pochodzenia 2-butoksyetanolu w kabinie samochodu, należy uwzględnić ekspozycję strażaków na piany gaśnicze podczas działań gaśniczych oraz możliwość jego występowania w środkach czystości.

Lotne związki organiczne oznaczone w obu próbnikach

Publikacje dowodzą, że głównym źródłem pochodzenia lotnych związków organicznych w powietrzu atmosferycznym jest transport i przemysł [9]. W Finlandii przeprowadzono badania mające na celu wskazanie źródeł pochodzenia lotnych związków organicznych w powietrzu. Używając 26 próbników, określano stężenia LZO przy wybranych arteriach komunikacyjnych Helsinek i poza nimi. Określono obecność tych samych lotnych związków organicznych w powietrzu z terenu JRG, w różnych stężeniach. Największe stężenia odnotowano przy ulicach [20]. Równocześnie rozmieszczono próbniiki w obszarze osiedli mieszkaniowych Järvepnäa. Po analizie uzyskanych wyników, za główne źródło pochodzenia lotnych związków organicznych w tamtym rejonie, uznano spalanie drzewa (jako paliwa grzewczego) [20].

Źródeł lotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym może być wiele. Publikacje opisują najczęściej jakość powietrza wewnętrznego w pomieszczeniach biurowych. W przywołanej wcześniej publikacji pochodzącej z Turcji oznaczono 36 lotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym [5]. Część tych związków pokrywa się ze związkami obecnymi na terenie JRG.

Tabela 6. Zestawienie stężeń lotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym

Nazwa związku	Uniwersytet w Ankarze [5] $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Garaż JRG $\mu\text{g}/\text{m}^3$
benzen	$3,9 \pm 3,6$	12,5
metrycykloheksan	$1,1 \pm 1,7$	5,8
3-metyloheksan	$3,6 \pm 1,6$	9,4
heptan	$1,1 \pm 0,7$	11,5
toluen	58 ± 73	95,6
m/p-ksylen	11 ± 10	115,6
o-ksylen	$6,5 \pm 7,8$	53,7
1,3,5-trimetylobenzen	$2,9 \pm 1,4$	18,9
1,2,4-trimetylobenzen	$2,3 \pm 2,2$	74,5
1,2,3-trimetylobenzen	$3,2 \pm 4$	12,7

Wyniki badań na Uniwersytecie w Ankarze są uśrednieniem podanym z odchyleniem standardowym (pomiaru w wielu miejscach). Stężenia podano w $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Źródło: opracowanie własne i [5]

Stężenia lotnych związków organicznych na terenie JRG są znacznie wyższe niż w przypadku budynku uniwersytetu. Stężenie benzenu oznaczone na poziomie $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jest ponad trzykrotnie wyższe w przypadku JRG. Znacząco większe jest stężenie m/p-ksylenu, którego w JRG oznaczono $115,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, czyli dziesięciokrotnie więcej niż na uniwersyteckich korytarzach. Dziesięciokrotnie więcej wynosiło również stężenie heptanu. Stężenia izomerów 1,3,5-trimetylobenzenu oznaczono w niemal dziesięciokrotnie większych stężeniach w przypadku garażu JRG.

Źródła pochodzenia lotnych związków organicznych w powietrzu wewnętrznym opisano szeroko w wielu publikacjach. B. Zabiegała określiła zależność między rodzajem związku organicznego a materiałem wykończenia wnętrza [6]. Źródłami emisji

mogą być farby i emalie, lakiery, wykładziny podłogowe, płyty styropianowe, tapety czy kleje. Każde z tych źródeł emituje charakterystyczne grupy lotnych związków organicznych. Przykładowo tapety są najczęściej źródłem węglowodorów aromatycznych, aldehydów i ketonów oraz estrów w powietrzu [6]. Uwzględniając podane zależności, można podejrzewać, że oznaczone w powietrzu garażu o-, m-, p-ksyleny, toluen, benzen czy metylocykloheksan pochodzą z farb, lakierów i klejów. Jednak w publikacjach stężenia podanych przykładowo lotnych związków organicznych są dużo mniejsze niż w przypadku JRG [5, 21]. Podczas badań przeprowadzonych w Australii wyznaczono zakresy, w jakich mieszczą się stężenia danych związków w zależności od typu budynku. Przykładowo stężenie m/p-ksylenów w budynkach biurowych zawierało się w granicach 4,6–37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [21]. Można więc podejrzewać, że materiały wykończenia wnętrza garażu (np. farba) nie są głównymi źródłami lotnych związków organicznych w jego atmosferze.

W przypadku kabiny samochodu należy zwrócić uwagę na materiały wykończenia jej wnętrza. Publikacje skupiające się na tej tematyce opisują zależności między zawartością w kabinie pojazdu lotnych związków organicznych a wiekiem pojazdu, jego klasą, segmentem czy warunkami użytkowania [22–25]. Lotne związki organiczne odpowiadają za charakterystyczny zapach nowego samochodu [23]. Ich stężenia zmieniają się wraz z wiekiem pojazdu, a największe są w samochodach nowych [23, 25]. W badaniach prowadzonych w Wielkiej Brytanii skupiono się na pomiarze stężeń LZO w kilku samochodach o różnej dacie produkcji, od 2005 do 2017 roku. Wykazano, że w powietrzu nowych samochodów stężenia benzenu sięgają 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a toluenu niemal 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [23]. Badania sugerują, że za większe stężenia lotnych związków organicznych w przypadku pojazdów fabrycznie nowych odpowiada emisja odgazowujących materiałów wykończenia wewnątrz [23, 24]. Wskazuje się, że stężenia o-, m-, p-ksylenów w samochodach nowych mogą sięgać 346 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a w samochodach kilkuletnich już zaledwie na poziomie 10,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. W przypadku JRG lotne związki organiczne oznaczono jednak również w garażu; ich stężenia były wyższe niż w kabinie pojazdu gaśniczego. Można więc wykluczyć emisję związków organicznych przez materiały wykończenia wnętrza kabiny jako ich główne źródło pochodzenia w jej atmosferze.

Lotne związki organiczne powstawać mogą również w efekcie procesów spalania (np. paliw stałych), w tym także różnych materiałów podczas pożarów [26–29]. Udowodniono, że niezależnie od wykończenia i materiałów obecnych w budynkach mieszkalnych, substancje generowane w pożarach są w większości przypadków takie same [27]. Można więc uznać, że pożary występujące w rejonie JRG nie różnią się od

tych opisywanych w publikacjach z innych krajów. Próbki powietrza z pożaru badacze zbierali w różny sposób, za pomocą próbników umieszczonych na ubraniach strażaków lub za pomocą próbników zbierających próbki powietrza (np. *Summa*) [27–29]. Wyniki analizy pokazują, że w środowisku pożarowym spodziewać się można wysokich stężeń głównie benzenu, toluenu, ksylenów oraz związków zawierających grupy etylowe [27, 28]. Stwierdzono też obecność innych lotnych związków organicznych, które powtarzały się konsekwentnie w różnego rodzaju pożarach [27]. W badaniach pod kierownictwem K.W. Fenta opisano również zależność ilości lotnych związków organicznych zgromadzonych na ubraniach strażaków w zależności od funkcji, jaką wykonywali oni podczas działań gaśniczych [28]. Stężenia benzenu w różnych etapach pożaru sięgały 332 000 ppb [28]. Badania pokazywały, że lotne związki organiczne (jak i pozostałe substancje) są adsorbowane na ubraniach strażaków podczas pożaru. Następnie, przez pewien czas, lotne związki organiczne w wyniku odgazowania z ubrania są uwalniane do atmosfery [29]. Przykładowo poziom stężenia benzenu emitowanego z ubrania po pożarze może sięgać 12 ppb [29]. W ten sposób niektóre związki, takie jak benzen czy toluen, mogą przedostawać się do kabiny samochodu gaśniczego czy do garażu JRG.

Jak wspomniano wcześniej, wiele lotnych związków organicznych emitowanych jest w spalinach silników wysokoprężnych [17]. Część z nich pokrywa się ze związkami oznaczonymi w próbnikach pochodzących z garażu i kabiny samochodu gaśniczego (tabela 7).

Tabela 7. Zestawienie lotnych związków organicznych oznaczonych techniką próbników dyfuzyjnych na terenie JRG ze związkami obecnymi w spalinach

Substancje oznaczone na terenie Jednostki Ratowniczo-Gaśniczej
2,6-difenylo-p-benzochinon
m/p-ksylen
toluen
1,2,4-trimetylobenzen
o-ksylen
etylobenzen
1-etylo-3-metylobenzen

cd. Tabeli 7.

Substancje oznaczone na terenie Jednostki Ratowniczo-Gaśniczej
2-metylopentan
1-etylo-2-metylobenzen
1-etylo-4-metylobenzen
benzen
1,3,5-trimetylobenzen
3-metylopentan
propylobenzen
heptan
1,2,3-trimetylobenzen
3-metyloheksan
2-etoksy-2-metylopropan
2-metylobutan
metylocykloheksan

Pogrubieniem zaznaczono związki, które są obecne w spalinach.

Źródło: [17]

Zaznaczone w tabeli związki występują w różnych stężeniach, w zależności od wielu zmiennych czynników (rodzaju paliwa, silnika itp.) [17]. Stężenia lotnych związków organicznych w spalinach są o wiele większe niż w innych opisanych wyżej źródłach emisji. Przykładowo stężenia benzenu w spalinach diesla osiągają poziom 67 mg/L [17].

3.5. Potencjalny wpływ lotnych związków organicznych na zdrowie strażaków

W 2010 r. Światowa Organizacja Zdrowia opublikowała monografię, w której opisała, że wykonywanie zawodu strażaka wiąże się z narażeniem na czynniki rakotwórcze [30]. Wpływ na tę decyzję miało kilka czynników, IARC argumentuje ją m.in. pracą zmianową strażaków, brakiem snu, kontaktem z substancjami niebezpiecznymi w swojej

pracy oraz kontaktem ze środowiskiem pożarowym, które zawiera wiele związków rakotwórczych [30]. Ilość lotnych związków organicznych znajdujących się w powietrzu na terenie JRG pozwala podejrzewać, że mogą mieć one negatywny wpływ na zdrowie strażaków. W celu analizy tego wpływu porównano listę lotnych związków organicznych, oznaczonych w badaniu, z listami substancji rakotwórczych WHO IARC oraz EPA IRIS.

Tabela 8. Zestawienie oznaczonych w badaniu lotnych związków organicznych z listami WHO IARC i EPA IRIS

Nazwa związku	WHO IARC [10]	EPA IRIS [11]
etylobenzen	2B	D
benzen	1	A
toluen	3	–
o/m/p – ksylen	3	–
1,2-dimetylohydrazyna	2A	–

WHO IARC: 1 – substancje rakotwórcze dla człowieka; 2A – prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka; 2B – możliwie rakotwórcze dla człowieka; 3 – niemożliwe do zaklasyfikowania jako rakotwórcze dla człowieka.

EPA IRIS: A – kancerogen dla człowieka; D – nie klasyfikowany jako rakotwórczy dla ludzi.

Źródło: [10, 11]

Trzy lotne związki organiczne spośród 23 oznaczonych w analizie sklasyfikowanych jest jako rakotwórcze dla człowieka. Benzen opisano jako kancerogen zarówno w klasyfikacji WHO IARC, jak i EPA IRIS. Etylobenzen WHO klasyfikuje jako możliwie rakotwórczy dla człowieka, podczas gdy EPA nie posiada odpowiedniej dokumentacji stwierdzającej jego rakotwórczość dla człowieka. Należy zwrócić uwagę na fakt, że benzen w przypadku powietrza z kabiny samochodu i garażu oznaczono mniej więcej w połowie listy pod względem ilościowym (tabela 1 i 2). W przypadku powietrza z garażu stężenie benzenu sięgnęło $12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, co jest wynikiem kilkukrotnie większym (nawet o dwa rzędy wielkości) w stosunku do powietrza zewnętrznego i wewnętrznego badanego w publikacjach [1–5]. Jest to niepokojący poziom. WHO w publikacji dotyczącej benzenu stwierdza, że każde jego stężenie w powietrzu jest niebezpieczne, a te rzędu $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mogą powodować nowotwory krwi (w tym białaczkę) [31]. Można

więc stwierdzić, że stężenia benzenu i etylobenzenu na terenie JRG stanowią zagrożenie dla zdrowia osób tam przebywających, gdyż ekspozycja na te związki występuje chronicznie, kilka razy w tygodniu przez wiele lat. Dodatkowo WHO opisuje ekspozycję na spaliny silników diesla jako czynnik rakotwórczy [32].

Większość z lotnych związków organicznych oznaczonych w badaniu wykazuje toksyczność dla ludzi przy różnych stężeniach i różnych drogach wchłaniania. Za przykład można podać benzen, który charakteryzuje się inną toksycznością, jeżeli jego drogą wchłaniania jest układ oddechowy (na drodze inhalacji) oraz inną w przypadku narażania drogą pokarmową [31]. Lotne związki organiczne mogą powodować, zależnie od czasu i charakteru ekspozycji, krótkotrwałe lub długotrwałe efekty zdrowotne. Badania przeprowadzane w budynkach wykazały, że użytkownicy mogą odczuwać bóle głowy, zawroty głowy, senność, złe samopoczucie, problemy dermatologiczne czy podrażnienie oczu [9]. Takie negatywne efekty zdrowotne powiązane są z obecnością w powietrzu wewnętrznym nawet niskich stężeń lotnych związków organicznych (np. emitowanych przez wspomniane wcześniej źródła emisji wewnętrznej). W przypadku długotrwałego kontaktu z lotnymi związkami organicznymi w powietrzu zwiększa się ryzyko wystąpienia chorób układu oddechowego, w tym przewlekłych, np. astmy [9]. Szczególnie niepokojący wydaje się fakt, że według literatury do związków mających największy wpływ na wspomniane wyżej efekty zdrowotne zaliczają się toluen, ksyleny oraz benzen. Stężenia tych związków w przypadku powietrza z terenu JRG były stosunkowo wysokie, toluen i ksyleny zajęły w analizie najwyższe miejsca pod względem oznaczonej ich ilości.

Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano obecność w powietrzu na terenie JRG wielu lotnych związków organicznych. W przeciwieństwie do powietrza zewnętrznego, ich źródeł emisji w przypadku badanych pomieszczeń JRG, należy szukać wewnątrz. W garażu JRG źródeł emisji może być kilka. Jak wykazano w dyskusji, najbardziej prawdopodobnymi są spaliny z silnika diesla oraz przechowywanie i/lub eksploatacja na terenie garażu sprzętu mechanicznego oraz paliw płynnych. Źródłem zanieczyszczenia powietrza w kabinie mogą być również związki organiczne wnoszone do kabiny pojazdu przez strażaków (np. na środkach ochrony indywidualnej). Również sprzęt ratowniczy używany podczas działań może być elementem przenoszącym związki organiczne na teren JRG. Zawartość w powietrzu lotnych związków organicznych może

powodować negatywne skutki zdrowotne. W związku z tym zagrożeniem powinno się szukać sposobów redukcji ilości lotnych związków organicznych w powietrzu. Metod takich jest wiele [9], jednak nie wszystkie są możliwe do zastosowania w środowisku tak specyficznym jak JRG. Mając na uwadze fakt, że powietrze zewnętrzne zawierało znacznie mniejszą ilość lotnych związków organicznych, warto rozważyć częstszą wymianę powietrza na linii garaż – środowisko zewnętrzne. Dobrym sposobem na pozbycie się lotnych związków organicznych z kabiny samochodu gaśniczego może się okazać jej częste wietrzenie. Z uwagi na ilość LZO w garażu, wietrzenie takie powinno odbyć się w środowisku zewnętrznym, np. przed JRG. Z uwagi na własności fizyko-chemiczne lotnych związków organicznych oraz fakt, że ich stężenia mogą być różne w zależności od temperatury powietrza, badanie ich stężeń w powietrzu powinno się odbyć kilka razy w roku. Należy dokonać ponownych analiz powietrza, z użyciem większej liczby próbników, w różnych porach roku. Pozwoliłoby to na potwierdzenie otrzymanych wyników analiz oraz na ocenę rozkładu stężeń lotnych związków organicznych na terenie garażu (np. w stosunku do miejsca składowania sprzętu czy ubrań specjalnych strażaków). Potrzebne są również badania powietrza zewnętrznego w sąsiedztwie JRG, aby potwierdzić obecność, rodzaj i stężenie oznaczonych związków organicznych.

Literatura

- [1] Abu-Allaban M., Lowenthal D. H., Gertler A. W., Labib M., *Sources of volatile organic compounds in Cairo's ambient air*, "Environmental Monitoring and Assessment" 2009, 157, s. 179–189.
- [2] Jung JH, Bong-Wook Choi BW, Kim MH, Baek SO, Lee GW, Shon BH, *The characteristics of the appearance and health risks of Volatile Organic Compounds in Industrial (Pohang, Ulsan) and Non-Industrial (Gyeongju) Areas*, "Environmental Health and Toxicology" 2012, 27, e2012012.
- [3] Gros V., Gaimoz C., Herrmann F., Custer T., Williams J., Bonsang B., Sauvage S., Locoge N., d'Argouges O., Sarda-Estève R., Sciare J., *Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: Qualitative analysis*, "Environmental Chemistry" 2011, 8, s. 74–90.
- [4] Reiser R., Meile A., Hofer C., Knutti R., *Indoor air pollution by volatile organic compounds emitted from flooring material in a technical university in Switzerland*, "Indoor Air" 2002, 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, s. 1004–1009.

- [5] Yurdakul S., Mihriban Civan M., Özden Ö., Gaga E., Dogeroglu T., Tuncel G., *Spatial variation of VOCs and inorganic pollutants in a university building*, "Atmospheric Pollution Research" 2017, 8, s. 1–12.
- [6] Zabiegała B., *Jakość powietrza wewnętrznego – lotne związki organiczne jako wskaźnik jakości powietrza wewnętrznego = Indoor air quality – volatile organic compounds as an indicator of the quality of indoor air* [w:] *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*, t. 2, red. J. Ozonek, A. Pawłowski, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Lubelskiej, Lublin: Komitet Inżynierii Środowiska PAN, 2009.
- [7] Schulz H., Bandeira De Melo G., Ousmanov F., *Volatile organic compounds and particulates as components of diesel engine exhaust gas*, "Combustion and Flame" 1999, 118, s. 179–190.
- [8] Clausen P. A., Wolkoff P., *Degradation products of Tenax TA formed during sampling and thermal desorption analysis: Indicators of reactive species indoors*, "Atmospheric Environment" 1997, s. 31–5, 715–525.
- [9] Soni V., Singh P., Shree V., Goel V., *Effects of VOCs on Humal Health*, "Springer Air Pollution And Control" 2018, s. 119–142.
- [10] WHO IARC Classification, <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes> (dostęp: 13.02.2019).
- [11] EPA IRIS Classification, <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm> (dostęp: 13.02.2019).
- [12] LeMasters, Genaidy A. M., Succop P., Deddens J., Sobeih T., Barriera-Viruet H., Dunning K., Lockey J., *Cancer risk among firefighters: a review and meta-analysis of 32 studies*, "Journal of Occupational and Environmental" 2006, Medicine 48, s. 1189–1202.
- [13] Statystyka KG PSP za rok 2018, https://www.straz.gov.pl/panstwowa_straz_pozarna/2018 (dostęp: 13.02.2019).
- [14] Hazardous Substances Data Bank, Toxicology Data Network, U.S. National Library Of Medicine, <https://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm> (dostęp: 13.02.2019).
- [15] Dane archiwalne IMGW, <https://danepubliczne.imgw.pl/#dane-archiwalne> (dostęp: 13.02.2019).
- [16] PubChem NCBI Public Chemistry Database, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (dostęp: 13.02.2019).
- [17] Chin J. U., Stuart A., Batterman S. A., *VOC composition of current motor vehicle fuels and vapors, and collinearity analysis for receptor modeling*, "Chemosphere" 2012, 86(9), s. 951–958.

- [18] Szymańska J. A., Bruchajzer E., *Heksanu izomery acykliczne nasycone, z wyjątkiem heksanu. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego*, „Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy” 2008, 57, s. 179–195.
- [19] Laitinen J. A., Koponen J., Koikkalainen J., Kiviranta H., *Firefighters exposure to perfluoroalkyl acids and 2-butoxyethanol present in firefighting foams*, “Toxicology Letters” 2014, 231, s. 227–232.
- [20] Hellén H., Hakola H., Pirjola L., Laurila T., Pystynen K. H., *Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C2-C10 Volatile Organic Compounds in Urban and residential areas of Finland*, “Environmental Science & Technology” 2006, 40, s. 103–108.
- [21] Wang S., Ang H. M., Tade M. O., *Volatile Organic Compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art*, “Environment International” 2007, 33, s. 694–705.
- [22] *A study of IAQ in Automobile Cabin Interiors, Greenguard Environmental Insitute*, www.greenguard.org (dostęp: 13.02.2019).
- [23] Booker D., Molden N., Farr C., *Vehicle Interior Air Quality: Volatile Organic Compounds*, 8th UCR PEMS Conference, 2018.
- [24] Janicka, A. B., Reksa M., Sobianowska-Turek A., *The impact of car vehicle class on volatile organic compounds concentration in microatmosphere of car cabin*, “Journal of KONES Powertrain and Transport” 2010, 17, s. 207–212.
- [25] You K.W., Ge Y.S., Hu B., Ning Z.W., Zhao S.T., Zhang Y.N., Xie P., *Measurement of in-vehicle volatile organic c-ompounds under static conditions*, “Journal of Environmental Sciences” 2007, 19, s. 1208–1213.
- [26] Chagger H. K., Jones J. M., Pourkashanian M., Williams A., Owen A., Fynes G., *Emission of volatile organic compounds from coal combustion*, “Fuel” 1999, 78, s. 1527–1538.
- [27] Austin C. C., Wang D., Ecobichon D. J., Dussault G., *Characterization of volatile organic compounds in smoke at municipal structural fires*, “Journal of Toxicology and Environmental Health” 2001, Part A (63), s. 437–458.
- [28] Fent K. W., Evans D. E., Babik K., Striley C., Bertke S., Kerber S., Smith D., Horn G. P., *Airborne contaminants during controlled residential fires*, “Journal of Occupational and Environmental Hygiene” 2018, 15:5, s. 399–412.
- [29] Fent K. W., Evans D. E., Booher D., Pleil J. D., Stiegel M. A., Horn G. P., Dalton J., *Volatile organic compounds off-gassing from firefighters personal protective equipment ensembles after use*, “Journal of Occupational and Environmental Hygiene” 2015 12:6, s. 404–414.

- [30] WHO IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 98, Painting, Firefighting and Shiftwork, 2010.
- [31] WHO Publications, *Exposure to Benzene: a major public health concern*.
- [32] WHO IARC Monographs, *Evaluation of carcinogenic risks to humans: diesel and gasoline engine exhausts*, 1989.