

# LOTNE ZWIĄZKI ORGANICZNE W POWIETRZU OBSZARÓW ZURBANIZOWANYCH NA PRZYKŁADZIE ZABRZA

Halina PYTA, Rafał ZAJUSZ

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 41-800 Zabrze, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34  
pyta@ipis.zabrze.pl

## STRESZCZENIE

W pracy porównano wyniki rocznej serii ciągłych pomiarów stężenia 33 lotnych związków organicznych (LZO) C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Pomiary prowadzono w Zabrzu, w automatycznej stacji monitoringu powietrza zlokalizowanej na terenie IPIŚ PAN, od stycznia do grudnia 2009 r. za pomocą analizatora Airmo VOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> (chromatograf gazowy z detektorem GC-FID). Pokazano zakres zmienności 30-min. stężenia oznaczanych związków, charakterystyki sezonowe i przeciętny dobowy rozkład sumy LZO. Stwierdzono, że średnie wartości stężeń oznaczanych węglowodorów są zbliżone do poziomów obserwowanych w większych miastach europejskich. Odnotowano podobny wysoki udział w sumie LZO innych węglowodorów niż powszechnie monitorowane BTX. Zaobserwowano różnice w rozkładzie sezonowym – stężenie LZO w Zabrzu jest w sezonie grzewczym wyższe niż latem w efekcie emisji związanej z procesami spalania węgla.

### 1. Wprowadzenie

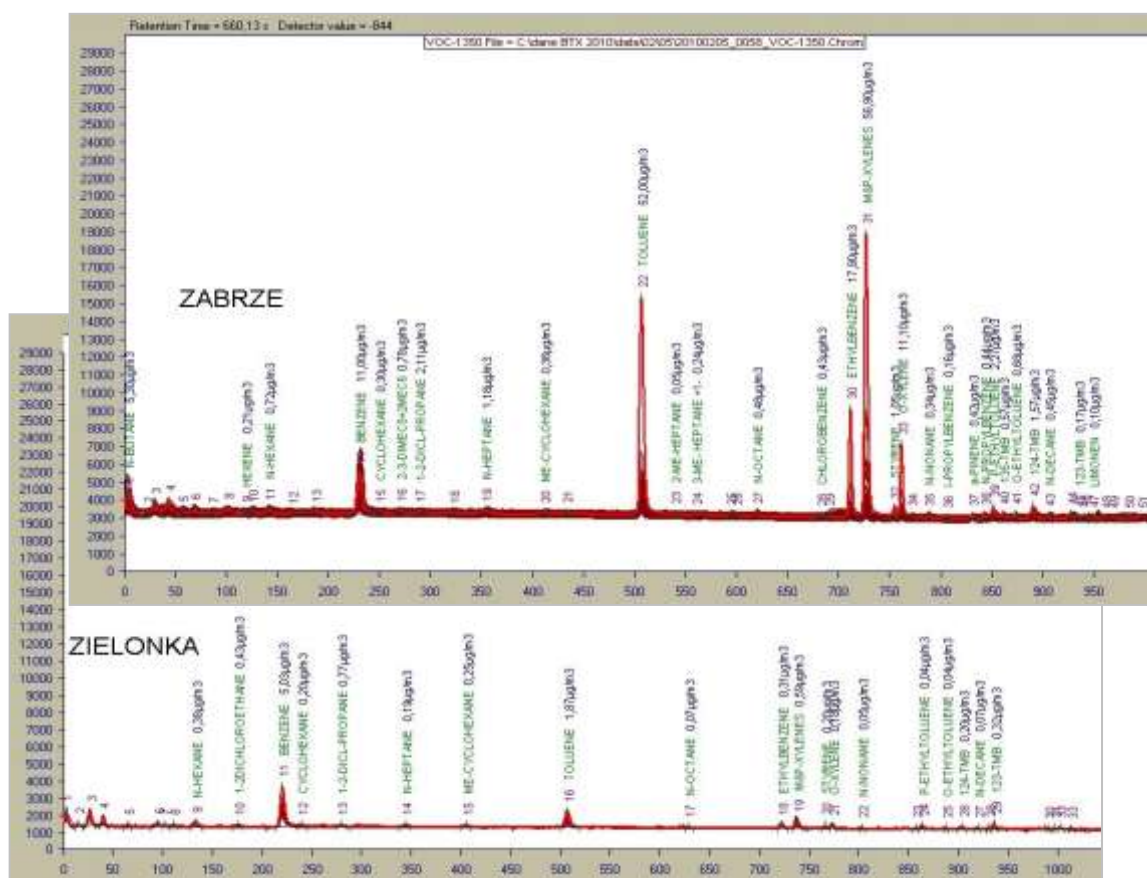
Niemetanowe lotne związki organiczne (NMLZO) stanowią dość liczną grupę zanieczyszczeń powietrza. Najliczniej reprezentowane są węglowodory alifatyczne, zawierające do 10 atomów C, oraz lekkie węglowodory aromatyczne, głównie BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksylen) [1]. Niektórym spośród LZO, np. benzenowi, styrenowi, 1,3-butadienowi, przypisuje się udowodnione lub prawdopodobne działanie kancerogenne i/lub mutagenne, ich mieszaninie – działanie alergizujące, jednak mechanizm oddziaływania i skutki ekspozycji większości tych związków, występujących zwykle w stężeniu nie przekraczającym 1 µg/m<sup>3</sup>, nie zostały dotąd dostatecznie rozpoznane [2]. Olefiny, aldehydy i węglowodory jednopierścieniowe charakteryzują się względnie wysokim potencjałem tworzenia ozonu troposferycznego (POCP), halogenopochodne węglowodorów przyczyniają się do pogłębiania efektu cieplarnianego, a określone związki aromatyczne (np. toluen, ksylen, etylobenzen, 1,3,5-trimetylobenzen) biorą udział w formowaniu wtórnych aerozoli organicznych [3-6].

Dość powszechna opinia, że źródłem pochodzenia NMLZO są generalnie procesy naturalne, a ograniczanie emisji antropogenicznej jest wobec tego nieuzasadnione ekonomicznie, dotyczy skali globalnej, w której emisja naturalna (biogeniczna, lasy tropikalne) do antropogenicznej ma się jak 1133 mln Mg<sub>C</sub>/rok do 109 mln Mg<sub>C</sub>/rok [7]. W skali regionalnej, np. w Europie, źródła biogeniczne odpowiedzialne są już tylko za 57% całkowitego ładunku LZO. Pozostałe 43% stanowią: transport (24%), produkcja i stosowanie rozpuszczalników (10%), procesy energetycznego spalania (3%), petrochemia, koksochemia, przemysł syntezy organicznej i inne źródła technologiczne (3%), dystrybucja paliw (2%), gospodarka odpadami (1%) [8]. W Polsce wg danych ostatniej inwentaryzacji emisji EMEP za 2007 r. do atmosfery uwalnia się rocznie 898 tys. Mg NMLZO. W tym 301 tys. Mg, a więc już niespełna 34%, pochodzi ze źródeł naturalnych, a pozostałe 597 tys. Mg – ze źródeł antropogenicznych. Udział głównych kategorii źródeł emisji LZO w Polsce różni się nieco od przeciętnego dla Europy. Charakterystyczny jest względnie duży udział stosowania rozpuszczalników (22%), mniejszy niż średni w Europie wkład transportu (15%) oraz bardzo wysoki (około 14%) udział procesów spalania, głównie (11%) w sektorze komunalnym [9].

W Polsce, w oparciu o Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu [10], obligatoryjny monitoring węglowodorowych prekursorów ozonu obejmuje 29 związków. Na potrzeby oceny tła krajowego w zakresie NMLZO w 2009 r. w Zielonce (WIOŚ w Bydgoszczy) uruchomiono stację prekursorów ozonu, w oparciu o 2-członowy system AirmoOzone (Chromatotec, Francja). Aktualnie nie przewiduje się lokalizowania tego typu stacji w miastach. Tymczasem, jak wskazują wyniki licznych badań, w obszarach miejsko-przemysłowych można się spodziewać wyższych poziomów stężenia węglowodorowych prekursorów ozonu niż w strefach pozamiejskich [11, 12]. W dużych miastach na stanowiskach komunikacyjnych obserwuje się np. podwyższony poziom izoprenu, uznawanego za wskaźnikowe zanieczyszczenie pochodzenia biogenicznego, do niedawna kojarzone wyłączenie z naturalną emisją LZO [13].

W stacji WIOŚ w Katowicach, mieszczącej się na terenie Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze, od kwietnia 2007 r. pracuje analizator AirmoVOC C6-C12 – jeden z głównych modułów systemu AirmoOzone, umożliwiający obecnie oznaczanie 33 węglodorów C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Układ monitoringu LZO jest obsługiwany przez IPIŚ PAN. Do końca 2009 r. w stacji realizowany był program pomiarowy, który w części obejmującej BTX stanowił element regionalnego monitoringu jakości powietrza w województwie śląskim. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów stężenia oznaczanych LZO za okres styczeń-grudzień 2009 r.

Na rys. 1 pokazano chromatogramy ilustrujące różnice w rozkładzie stężenia, uzyskane za pomocą równoległe działających modułów AirmoVOC C6-C12, w stacji tła krajowego „Bory Tucholskie” w Zielonce i w stacji tła miejskiego w Zabrze.



Rys. 1. Przykładowe chromatogramy uzyskane w dniach 2-5.02.2010 przy życiu modułów AirmoVOC C6-C12 w stacji tła krajowego w Zielonce i tła miejskiego w Zabrze

## 2. Charakterystyka stanowiska pomiarowego

Stacja tła miejskiego w Zabrzu (180 tys. mieszkańców) zlokalizowana jest poza ścisłym centrum miasta, w dzielnicy mieszkaniowej. Na pn i pn-zach., w odległości około 500 m znajdują się ogródki działkowe. W odległości około 150 m na wsch. biegnie Aleja Korfanteo, droga o umiarkowanym natężeniu ruchu. Teren Instytutu oddziela od Al. Korfanteo wąski pas wysokiej zieleni. W odległości około 200 m na pn-wsch. i około 300 m na pd-wsch. od stacji monitoringu działają 2 stacje paliw – BP i NESTE. Na stacji BP prowadzona jest dodatkowo dystrybucja LPG. Na wschód od Al. Korfanteo położone jest osiedle bloków mieszkalnych M. Skłodowskiej-Curie z centralnym systemem ogrzewania. W odległości około 400 m na pd od stacji monitoringu znajduje się osiedle 3 piętrowych budynków z indywidualnymi paleniskami węglowymi. Dalej w kierunku pd i pd-wsch. położone jest centrum miasta ze starą zabudową mieszkalną i handlowo-usługową. W odległości około 300 m na zachód stoją bloki mieszkalne osiedla przy ul. Franciszkańskiej (ogrzewanie centralne). Głównym przemysłowym źródłem emisji LZO w mieście jest Koksownia „Jadwiga” (około 4 km na pn wsch.) oraz EC „Zabrze” (około 4 km na pd-wsch).

## 3. Metodyka pomiarowa

AirmoVOC C6-C12 to chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID), pracujący w systemie *on-line*. Detektor zasilany jest powietrzem zerowym z generatora i wodorem z wytwornicy. Sprężone powietrze wykorzystuje się do sterowania pracą 6-drożnego zaworu na wlocie do analizatora. Wodór jest również gazem nośnym w układzie GC. Cykl pomiarowy polega na pobraniu próbki powietrza o objętości 200 cm<sup>3</sup>, adsorpcji związków na stałym złożu, termodesorpcji i rozdzieleniu analitów na kolumnie chromatografu oraz ilościowym oznaczeniu poszczególnych składników za pomocą detektora FID. Cykl trwa 30 min., z czego 75% czasu zajmuje pobieranie próbki. Próbka powietrza przepływa przez rurkę sorpcyjną (Carbotrap B), którą następnie utrzymuje się w temperaturze 380°C przez 120 s. Mieszanina wydzielonych związków jest wprowadzana przez gaz nośny na kolumnę analityczną. Poszczególne składniki mieszaniny eluują po czasie retencji, który zasadniczo zależy od temperatury wrzenia związku. W aparacie wykorzystuje się długą (30 m) kolumnę kapilarną MXT30 CE o średnicy wewnętrznej 0,28 mm i grubości filmu 1 μm. Stosuje się następujący program temperaturowy: ogrzewanie od 36°C do 50°C z szybkością  $\Delta t = 2^\circ\text{C}/\text{min.}$ , ogrzewanie od 50°C do 80°C,  $\Delta t = 10^\circ\text{C}/\text{min.}$  i od 80°C do 195°C,  $\Delta t = 15^\circ\text{C}/\text{min.}$ , retencja temperatury końcowej 240 s. Po opuszczeniu kolumny poszczególne składniki doprowadzane są do palnika detektora FID, gdzie wskutek jonizacji płomienia wodorowego powstaje sygnał elektryczny, proporcjonalny do masy spalanego związku. Przetworzony elektronicznie sygnał jest przesyłany do mikroprocesora, który dokonuje integracji, przeliczenia masy na stężenie oraz identyfikacji pików poszczególnych związków. Oznaczenie jakościowe i ilościowe przebiega automatycznie, w oparciu o wyniki kalibracji. Kalibrację wykonuje się metodą wzorca zewnętrznego – mieszaniny BTX o stężeniu kilkunastu do kilkudziesięciu ppb. Stężenie danego związku w powietrzu obliczane jest automatycznie, na podstawie współczynników kalibracji, z uwzględnieniem objętości dozowanej próbki. Okresowo wykonywana jest kalibracja z użyciem wzorca gazowego zawierającego wszystkie oznaczane węglowodory. Oznaczane są następujące LZO: heksen, n-heksan, benzen, cykloheksan, 2,3-dimetylopentan+dimetyloheksan, 1,2-dichloropropan, i-oktan, n-heptan, metylocykloheksan, toluen, dimetyloheptan, trimetyloheptan+1,2-dibromoetan, n-oktan, chlorobenzen, etylobenzen, m-ksylen+p-ksylen (m+p-ksylen), styren, o-ksylen, n-nonan, i-propylobenzen,  $\alpha$ -pinen, n-propylobenzen, p-etylotoluen, 1,3,5-trimetylobenzen (1,3,5-TMB), o-etylotoluen,  $\beta$ -pinen, 1,2,4-trimetylobenzen (1,2,4-TMB), n-dekan, 1,2,3-trimetylobenzen (1,2,3-TMB), limonen. Określona przez

producenta precyzja metody pomiarowej wynosi  $\pm 10\%$ , względne odchylenie standardowe w odniesieniu do powierzchni pików wynosi  $RSD < 3\%$ , natomiast w odniesieniu do czasu retencji związków  $RSD < 0,3\%$ . Granice oznaczalności dla poszczególnych LZO przyjmują wartości rzędu kilku dziesiątych  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Przykładowo dla BTX wynoszą: benzen -  $0,174 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , toluen -  $0,216 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , etylobenzen -  $0,258 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , izomery ksyleny -  $0,260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

#### 4. Omówienie wyników

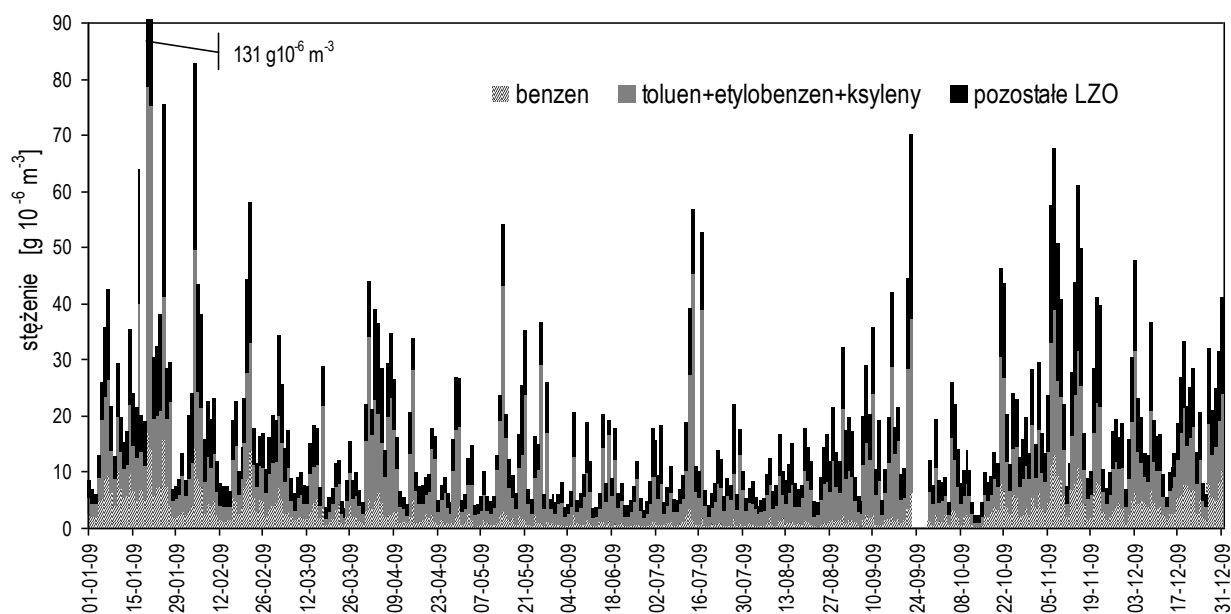
Tabela 1 zawiera średnie i maksymalne stężenia serii 30-minutowych pomiarów 33 LZO w sezonie letnim (półrocze kwiecień – wrzesień), grzewczym (pozostałe miesiące) i w całym 2009 r. W tabeli 2 zestawiono parametry rozkładu stężenia benzenu, dla którego określono poziom dopuszczalny, toluenu charakteryzującego się najwyższym udziałem masowym w sumarycznym stężeniu oznaczanych LZO, sumy BTX i sumy 33 LZO. W przypadku każdego węglowodoru odnotowano stężenia poniżej granicy oznaczalności. Na rys. 2 pokazano chronologiczny ciąg 24-godzinne stężenia sumy 33 LZO, z zaznaczeniem udziału benzenu i pozostałych BTX.

Tabela 1. Wyniki pomiarów stężenia 33 LZO C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> w Zabrze w sezonie letnim, grzewczym i średnio w 2009 r.

| Związek                             | Sezon letni  |          | Sezon grzewczy |          | Rok     |          |
|-------------------------------------|--|----------|----------------|----------|---------|----------|
|                                     | średnia i maksimum stężeń 30-min. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) |          |                |          |         |          |
|                                     | średnia  | maksimum | średnia        | Maksimum | średnia | maksimum |
| Heksen                              | 0,29   | 23,67    | 0,24           | 7,83     | 0,26    | 23,67    |
| n-heksan                            | 0,36   | 12,95    | 0,47           | 6,93     | 0,43    | 12,95    |
| Benzen                              | 1,20   | 29,51    | 4,43           | 52,63    | 2,84    | 52,63    |
| Cykloheksan                         | 0,27   | 11,71    | 0,31           | 7,73     | 0,29    | 11,71    |
| 2,3-dimetylopentan + dimetyloheksan | 0,32   | 15,92    | 0,37           | 8,17     | 0,35    | 15,92    |
| 1,2-dichloropropan                  | 1,08   | 45,08    | 1,45           | 38,42    | 1,27    | 45,08    |
| i-oktan                             | 0,18   | 20,6     | 0,17           | 8,92     | 0,17    | 20,6     |
| n-heptan                            | 0,47   | 9,84     | 0,45           | 6,19     | 0,46    | 9,84     |
| Metylocykloheksan                   | 0,38   | 6,27     | 0,44           | 5,34     | 0,41    | 6,27     |
| Toluen                              | 3,83   | 358,72   | 4,28           | 332,29   | 4,06    | 358,72   |
| Dimetyloheptan                      | 0,21   | 8,11     | 0,35           | 7,45     | 0,29    | 8,11     |
| trimetyloheptan + 1,2-dibromoetan   | 0,18   | 9,99     | 0,29           | 7,55     | 0,24    | 9,99     |
| n-oktan                             | 0,36   | 4,74     | 0,35           | 24,11    | 0,35    | 24,11    |
| Chlorobenzen                        | 0,28   | 1,83     | 0,31           | 5,85     | 0,30    | 5,85     |
| Etylobenzen                         | 0,71   | 100,34   | 0,81           | 32,48    | 0,76    | 100,34   |
| m-ksylen + p-ksylen                 | 2,32   | 274,04   | 2,54           | 146,06   | 2,43    | 274,04   |
| Styren                              | 0,26   | 44,86    | 0,47           | 11,24    | 0,39    | 44,86    |
| o-ksylen                            | 0,62   | 48,05    | 0,74           | 21,18    | 0,68    | 48,05    |
| n-nonan                             | 0,16   | 1,68     | 0,20           | 3,45     | 0,18    | 3,45     |
| i-propylobenzen                     | 0,12   | 2,34     | 0,15           | 3,96     | 0,14    | 3,96     |
| $\alpha$ -pinen                     | 0,27   | 2,14     | 0,49           | 5,22     | 0,38    | 5,22     |
| n-propylobenzen                     | 0,19   | 7,64     | 0,21           | 3,29     | 0,20    | 7,64     |
| p-etylotoluen                       | 0,43   | 22,85    | 0,56           | 12,97    | 0,50    | 22,85    |
| 1,3,5-trimetylobenzen               | 0,19   | 5,23     | 0,35           | 7,5      | 0,29    | 7,5      |
| o-etylotoluen                       | 0,21   | 9,52     | 0,28           | 4,32     | 0,25    | 9,52     |
| $\beta$ -pinen                      | 0,07   | 0,25     | 0,11           | 2,52     | 0,09    | 2,52     |
| 1,2,4-trimetylobenzen               | 0,52   | 28,83    | 0,75           | 17,92    | 0,64    | 28,83    |
| n-dekan                             | 0,21   | 2,25     | 0,27           | 48,24    | 0,24    | 48,24    |
| 1,2,3-trimetylobenzen               | 0,55   | 27,69    | 0,57           | 15,65    | 0,56    | 27,69    |
| Limonen                             | 0,12   | 2,94     | 0,17           | 2,14     | 0,15    | 2,94     |

Tabela 2. Wyniki pomiarów stężenia benzenu, toluenu, sumy BTX i sumy 33 LZO w Zabrzu, w sezonie letnim, grzewczym i średnio w całym 2009 r.

| Parametr statystyczny serii pomiarów 30-min. | Stężenie benzenu $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Stężenie toluenu $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Stężenie sumy BTX $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Stężenie sumy 33 LZO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ |
|--|---|---|--|---|
| Sezon letni                                  |   |   |  |   |
| Średnia                                      | 1,20                                      | 3,83                                      | 8,67                                       | 13,84   |
| odchylenie standardowe                       | 2,05                                      | 13,21                                     | 21,82                                      | 27,34   |
| Maksimum                                     | 29,51                                     | 358,72                                    | 650,41                                     | 695,17  |
| percentyl 25                                 | 0,19                                      | 0,83                                      | 2,02                                       | 3,85  |
| Mediana                                      | 0,46                                      | 1,44                                      | 3,74                                       | 6,56  |
| percentyl 75                                 | 1,45                                      | 2,89                                      | 7,59                                       | 13,12   |
| Sezon grzewczy                               |   |   |  |   |
| średnia                                      | 4,43                                      | 4,28                                      | 12,81                                      | 21,22   |
| odchylenie standardowe                       | 4,64                                      | 8,90                                      | 17,72                                      | 27,44   |
| Maksimum                                     | 52,63                                     | 332,29                                    | 412,62                                     | 510,74  |
| percentyl 25                                 | 1,57                                      | 1,46                                      | 4,48                                       | 7,60  |
| Mediana                                      | 3,19                                      | 2,51                                      | 8,29                                       | 13,44   |
| percentyl 75                                 | 5,64                                      | 4,38                                      | 14,64                                      | 23,81   |
| Rok  |   |   |  |   |
| średnia                                      | 2,84                                      | 4,06                                      | 10,77                                      | 17,59   |
| odchylenie standardowe                       | 3,95                                      | 11,24                                     | 19,95                                      | 27,63   |
| Maksimum                                     | 52,63                                     | 358,72                                    | 650,41                                     | 695,17  |
| percentyl 25                                 | 0,38                                      | 1,05                                      | 2,78                                       | 5,12  |
| Mediana                                      | 1,53                                      | 1,97                                      | 5,69                                       | 9,57  |
| percentyl 75                                 | 3,71                                      | 3,79                                      | 11,75                                      | 19,32   |



Rys. 2. Rozkład 24-h stężeń sumy 33 LZO w Zabrzu, styczeń – grudzień 2009 r.

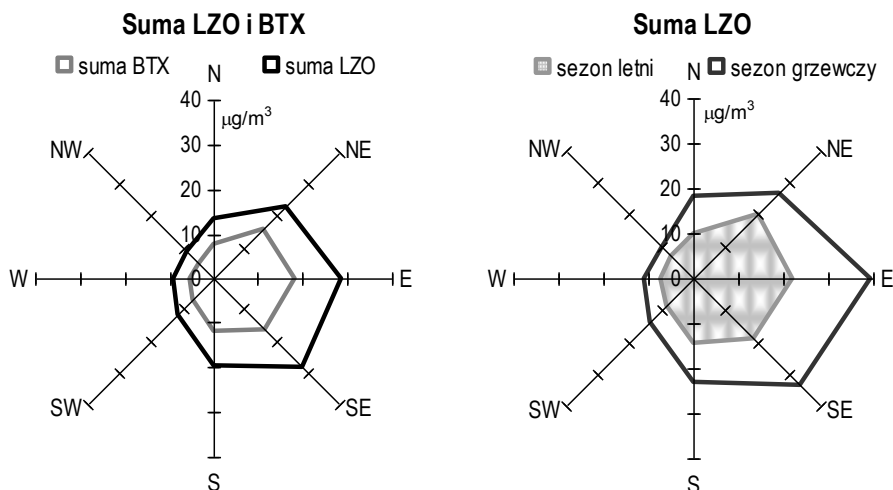
Sytuacja imisyjna w zakresie LZO w rejonie stacji w Zabrzu kształtuje się pod wpływem emisji komunalnej (głównie w odniesieniu do benzenu), motoryzacyjnej (emisja z silników pojazdów i obiektów infrastruktury drogowej – stacje paliw) oraz technologicznej (instalacje koksownicze). Liczba dni o podwyższonym stężeniu większości LZO i BTX do

poziomu kilkudziesięciu lub kilkuset  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (rys. 2) wskazuje na stały udział w tle zanieczyszczeń emisji przemysłowej. Analizując pojedyncze chromatogramy można odróżnić przypadki związane z napływem smugi o wyższym stężeniu benzenu i szeregu cięższych jednopierścieniowych węglowodorów, jak 1,2,4- lub 1,3,5-TMB, typowych dla emisji koksowniczej (sektor NE), jak również sytuacje, w których dominują związki niskowrzące, o czasie retencji krótszym niż dla benzenu (napływ zanieczyszczeń od strony NE lub S-SE, tj. z sektorów, gdzie zlokalizowane są 2 pobliskie stacje paliw – operacje napełniania zbiorników paliwowych).

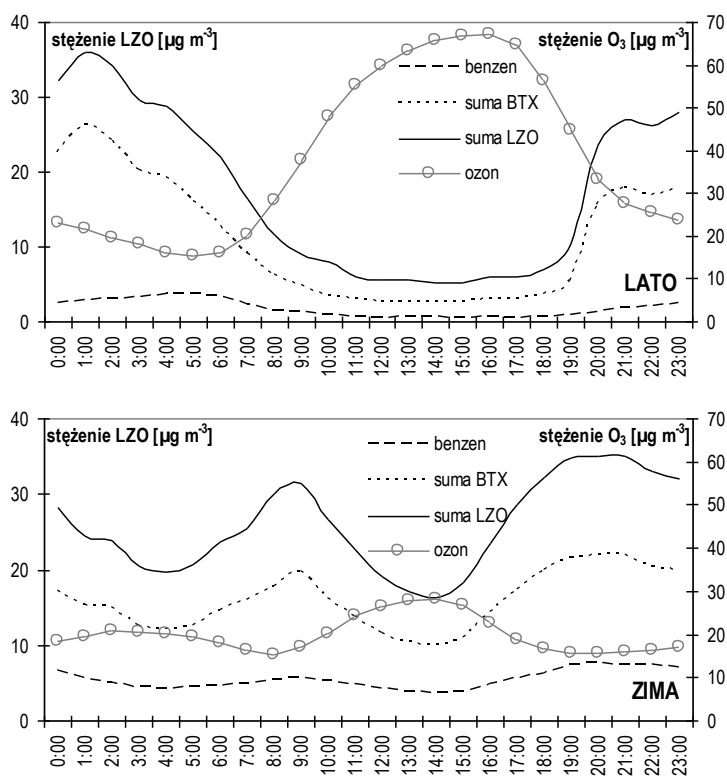
Analizując wyniki z tabel 1 i 2 należy stwierdzić, że w rejonie stacji monitoringu powietrza w Zabrze nie występuje zagrożenie zdrowia powodowane przez LZO, w rozumieniu przepisów o jakości powietrza. Jedynym spośród LZO, dla którego określono stężenie dopuszczalne ze względu na ochronę zdrowia, jest benzen ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Średnie roczne stężenie benzenu przyjmuje w Zabrze bezpieczne wartości – pomiędzy dolnym a górnym progiem oszacowania. Średnie stężenie LZO innych niż BTX tylko w przypadku 1,2-dichloropropanu przekroczyło  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Przy czym średnioroczne wartości odniesienia dla niektórych spośród tych związków wynoszą np.  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla cykloheksanu czy  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla styrenu. Należy zwrócić uwagę na pojawiające się epizody wyższego stężenia pojedynczych LZO, które w przypadku 1,2-dichloropropanu, styrenu i n-dekanu wynosiły od 45 do  $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a w przypadku sześciu innych LZO (heksen, i-oktan, n-oktan, p-etylotoluen, 1,2,4- i 1,2,3-TMB) od 20 do  $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . O ile epizody podwyższonych stężeń LZO zaobserwowano głównie latem, to średnie sezonowe stężenie LZO dla większości analizowanych związków było wyższe w sezonie grzewczym. Tylko w przypadku heksanu, i-oktanu, n-heptanu i n-oktanu latem odnotowano nieznacznie wyższe średnie stężenie sezonowe niż w sezonie grzewczym.

Przeciętne stężenie sumy 33 LZO (tabela 2) wynosiło w sezonie letnim i grzewczym odpowiednio około  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Było więc w sezonie grzewczym wyższe o 52%. Ponad 40% sumarycznego stężenia 33 LZO stanowi suma innych związków niż BTX. Średnie stężenie sumy 27 LZO innych niż BTX było w sezonie grzewczym wyższe o 62% niż w sezonie letnim. Średnie stężenie sumy LZO z grupy  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  jest nieco wyższe niż rejestrowane np. we Francji, Wlk. Brytanii czy USA w obszarach zurbanizowanych o podobnym charakterze jak stacja w Zabrze, tzn. w stacjach tła miejskiego, narażonych na oddziaływanie odległych źródeł przemysłowych [11, 14]. Nie obserwuje się tam istotnego zróżnicowania pomiędzy średnimi sezonowymi stężeniami LZO. Wyższe stężenie LZO w sezonie zimowym przemawia za tym, że w warunkach Zabrze i prawdopodobnie wielu innych ośrodków miejsko-przemysłowych w Polsce, mamy do czynienia nie tyle z problemem wtórnej produkcji LZO w powietrzu, ile z wyższą pierwotną emisją tych związków, głównie w efekcie energetycznego spalania węgla w sezonie grzewczym.

Różne stężeń BTX i LZO są do siebie podobne (rys. 3), co wskazuje na jednakowe pochodzenie. Dominacja sektorów od NE po S jest podyktowana lokalizacją źródeł emisji (NE, E, SE) i kierunkiem przemieszcza się mas powietrza wzdłuż tras komunikacyjnych (NE i SE), stanowiących obniżenie terenu w gęstej, miejskiej zabudowie. Różnice w sezonowym rozkładzie stężenia LZO widoczne są na rys. 3, jak również na rys. 4. Ostatni rysunek to wykres uśrednionego w ciągu doby stężenia LZO (oraz w tle – stężenia  $\text{O}_3$ ), w dwóch okresach porównawczych 2009 r. – letnim (czerwiec, lipiec, sierpień) i zimowym (styczeń, luty, grudzień). Niższe stężenie LZO w porze dziennej jest wynikiem szybszej niż w godzinach nocnych dyspersji zanieczyszczeń, a w miesiącach letnich – dodatkowo efektem zaangażowania LZO w przemiany fotochemiczne. Gorsze warunki rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w miesiącach zimowych powodują słabsze zróżnicowanie rozkładu stężenia LZO w ciągu doby.



Rys. 3. Róże stężeń sumy BTX i 33 LZO w Zabrze, w sezonie letnim i grzewczym 2009 r.



Rys. 4. Przeciętny dobowy rozkład stężenia benzenu, sumy BTX i 33 LZO oraz ozonu w Zabrze, w okresie letnim (czerwiec - sierpień) i zimowym (styczeń, luty, grudzień) 2009 r.

## 5. Wnioski

W pracy przedstawiono wyniki ciągłych 30-minutowych pomiarów stężenia 33 LZO z grupy  $C_6-C_{12}$ , prowadzonych w stacji miejskiego tła zanieczyszczeń w Zabrze w 2009 r. Wysoka kompletność serii pomiarowej (96%) uprawnia do formułowania wniosków nt. chwilowych i sezonowych zmian stężenia LZO. Średnie stężenie sumy 33 LZO wynosiło około  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , z czego 60% to stężenie sumy BTX. Zakładając, że węglowodory  $C_2-C_6$

stanowią frakcję dominującą, można przyjąć, że średnie stężenie sumy NMLZO C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> w warunkach pomiarowych wyniesie co najmniej 40 µg/m<sup>3</sup> [13]. W Zabrzcu, wśród LZO, identyfikowano inne niż biogeniczne monoterpeny – α+β pinen oraz limonen. Uzyskane w Zabrzcu wyniki pomiarów stężenia 33 LZO C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> wskazują, że stężenie tej grupy związków może być w polskich miastach wyższe niż w strefach pozamiejskich (stacja „Bory Tucholskie” w Zielonce). Zauważono wyraźne sezonowe zróżnicowanie rozkładu stężenia LZO (stężenie sumy 33 LZO było w sezonie grzewczym wyższe o 52%). Zaobserwowane prawidłowości można tłumaczyć wyższą emisją LZO z procesów spalania w sezonie grzewczym, gorszymi warunkami dyspersji zanieczyszczeń i mniejszą wydajnością przemian fotochemicznych z udziałem LZO.

Oszacowane względnie wysokie stężenie NMLZO C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> i przekraczanie dopuszczalnego poziomu O<sub>3</sub> w środowisku miejskim stanowią wskazanie do uruchomienia w Polsce, wzorem innych krajów (Francji, Wlk. Brytanii, USA), pełnozakresowej stacji węglowodorowych prekursorów ozonu zlokalizowanej w obszarze zurbanizowanym.

*Przedstawione wyniki uzyskano dzięki współpracy z WIOŚ w Katowicach, przy współudziale środków finansowych WFOŚiGW. Autorzy dziękują WIOŚ w Bydgoszczy za udostępnienie danych o stężeniu LZO w Zielonce.*

## Literatura

1. Szczepaniec-Cięciak E., Kościelniak P. (red.): Chemia środowiska. Wyd. UJ, Kraków 1999
2. Kyle A.D., Wright C.C., Caldwell J.C., Buffler P.A., Woodruff T.J.: Evaluating the Health Significance of Hazardous Air Pollutants Using Monitoring Data. Public Health Reports, 2001, 116, 32-44
3. Carter W.P.L.: Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. Journal of Air and Waste Management Association, 1994, 44, 881-899
4. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N.: Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science, 1997, 276, 1045-1052
5. Cocker III D.R., Mader B.T., Kalberer M., Flagan R.C., Seinfeld J.H.: The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. m-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation systems. Atmos. Environ., 2001, 35, 6073-6085
6. Odum J.R., Jungkamp T., Griffin R.J., Forstner H.J.L., Flagan R.C., Seinfeld J.H.: Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. Environ. Sci. Technol., 1997, 31, 1890-1897
7. Watson J. G., Chow J. C., Fujita E. M.: Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. Atmos. Environ., 2001, 35, 1567-1584
8. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E.: Legislacja w dziedzinie oddziaływania farb na środowisko, IPTS „METALCHEM”, o/Gliwice
9. Dębski B., Olendrzyński K., Cieślińska J., Kargulewicz I., Skośkiewicz J., Olecka A., Kania K.: Inwentaryzacja emisji do powietrza SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, pyłów, metali ciężkich, NMLZO i TZO w Polsce za rok 2007. KASHUE - KCIE, IOŚ, Warszawa 2009
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 17 grudnia 2008 r. w sprawie dokonywania oceny poziomów substancji w powietrzu. Dz. U. Nr 5/2009, poz. 31
11. Badol C., Locoge N., Leonardis T., Galloo J.-C.: Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set. Sci. Total Environ., 2008, 389, 441-452
12. Lai C.H., Chen K.S., Ho Y.T., Chou M.S.: Characteristics of C<sub>5</sub> – C<sub>15</sub> hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. Atmos. Environ., 2004, 38, 1997-2011
13. Borbon A., Fontaine H., Veillerot M., Locoge N., Galloo J. C., Guillermo R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location. Atmos. Environ., 2001, 35, 3749-3760
14. Smith L. A., Stock T. H., Chung K. C., Mukerjee S., Liao X. L., Stallings C., Afshar M.: Spatial Analysis of Volatile Organic Compounds from a Community-Based Air Toxics Monitoring Network in Deer Park, Texas, USA. Environ. Monit. Assess., 2006, 128/1-3, 369-379.