

Węglowodory aromatyczne z pyłów zawieszonych w powietrzu regionu wielkomiejsko-przemysłowego — analiza jakościowa metodą GC-MS

Aniela Matuszewska¹



Aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter collected in an industrial-urban region — qualitative analysis by GC-MS method. *Prz. Geol.*, 58: 79–84.

A b s t r a c t. The GC-MS method was used for analysis of aromatic fraction components of organic pollutants isolated from airborne dust from industrial-urban region (Upper Silesia, Poland). The results of investigations have confirmed that composition of the analyzed pollutants in summer time were dominated by products of combustion of engine fuels. A series of two to five ring condensed polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), typical for this kind of pollution, was identified. Among the identified unsubstituted PAHs, fluoranthene and pyrene predominate being accompanied by other PAHs such as phenanthrene, cyclopenta(c)pyrene, benzo(c)-phenanthrene, benzo(a)anthracene, chrysene, triphenylene, benzofluranthenes, benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, perylene, anthanthrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene, dibenzopyrenes, coronene. The presence of these compounds and their relative concentrations have shown a distinct similarity with the results of obtained by other authors in studies on airborne dust from a different locality of the Upper Silesia.

Concentrations of alkylsubstituted PAHs were found to be much lower than those of unsubstituted PAHs. This may indicate that the analyzed pollutions originate mainly during high-temperature pyrolytic processes or also partially secondary processes of oxidation and photolysis under conditions of summer light. It is a very important environmental problem because the secondary processes can result in distinct simultaneous changes of the bioactivity of organic air pollutions.

Pyrene as well as fluoranthene dominate among unsubstituted PAHs in analyzed air pollutants. Thanks to this domination and high luminescence yield, pyrene, as well as its alkyl derivatives, were marked especially distinctly in the luminescence spectra, recorded here in a comparative analysis. GC-MS method made it also possible to identify low-polar heterocompounds containing oxygen and sulphur atoms. Among them, several groups of aromatic ether oxygen compounds (such as of the furane, xantene and chromene types) as well as a quinonic compound (antraquinone) were identified. These compounds may originate already during combustion process or in secondary processes in the air abound in oxidants of various type.

In studies of complicated phenomena and numerous factors conditioning PAHs composition in air pollution it is necessary to use a great number of various analytical methods and techniques. The most effective seems to be a group of chromatographic methods, mainly capillary GC-MS one. The luminescence method, especially the synchronous technique, is also used here. The latter is, in turn, an effective method for a comparative characteristics of aromatic environmental pollutions.

Keywords: airborne particulate matter, industrial region, air pollution, PAHs, heteroaromatics

Powszechność występowania i szkodliwość węglodorów aromatycznych (zwłaszcza wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych — WWA), wykazujących w zależności od budowy właściwości: toksyczne, kancerogiczne bądź mutagenne, jest powodem szerokiego zainteresowania ich genezą i składem jakościowym oraz ilościowym w otaczającym środowisku (np. Bodzek i in., 1998; Pickering, 2000).

Antropogeniczne źródła WWA mają zdecydowanie przeważający udział we wprowadzaniu do środowiska węglodorów stanowiących zagrożenie dla zdrowia człowieka (np. Harvey, 1991). Ich geneza jest tu związana zasadniczo z procesami spalania substancji organicznej (np. Simoneit, 1998). Tworzenie WWA następuje przy ograniczonym dostępie powietrza w procesie spalania (niepełne spalanie) albo przy odcięciu tego dostępu (piroliza). Za najbardziej efektywną pod tym względem uważa się wysokotemperaturową pirolizę: 600–800°C, ale związki te tworzą się też w niższej temperaturze, aż do zakresu tzw. niskotemperaturowej pirolizy 300–350°C (np. Aleksejewa & Teplickaja, 1981; Radke i in., 1990, Simoneit, 1999).

Procesy termolizy (termicznego rozkładu i przeobrażeń w różnych warunkach termodynamicznych) materii organicznej są związane z wieloma obszarami ludzkiej aktywności: od zjawisk bardziej powszechnych, jak spala-

nie paliw organicznych (przemysł, transport, gospodarstwa domowe), przez procesy koksowania węgla, budowę i użytkowanie asfaltowanych dróg, do zdarzeń przypadkowych (pożary, katastrofy) i lokalnych, jak spalanie śmieci bez filtrowania spalin, wypalanie traw, palenie papierosów, smażenie czy grillowanie potraw. Jedynie słabym tłem dla sumy antropogenicznych źródeł WWA są naturalne procesy tworzenia się węglodorów aromatycznych. To także w pewnej mierze procesy termiczne, choć zachodzić mogą w dużo niższej temperaturze, w długim geologicznym czasie przeobrażeń osadów organicznych, w specyficznych warunkach złożowych i z udziałem naturalnych aktywatorów procesu. Dotyczy to zarówno materii organicznej rozproszonej w skałach (kerogen), jak i silnie zdiagenezowanych rop, a w stopniu jeszcze wyższym — organicznej materii węgla kopalnych znacznie bardziej przeobrażonej w procesach kata- i metagenezy (np. Bojakowska & Sokołowska, 2001; Matuszewska, 2001, 2002; Rushdi & Simoneit, 2002). Węglowodory aromatyczne mogą też wchodzić w skład produktów przemiany materii bakterii, glonów i roślin wyższych (np. Knorr & Schenk, 1968). Do naturalnych znaczących źródeł generowania WWA zalicza się także dość częste, zwłaszcza w porach upalnych, pożary lasów, choć wynikają one nie tylko z przyczyn naturalnych (np. od wyładowań elektrycznych), ale są też powodowane celową działalnością człowieka, np. wypalaniem (Simoneit, 1999).

Wśród skoncentrowanych naturalnych form węglodorów aromatycznych w skorupie ziemskiej warto zwrócić

¹Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; aniela.matuszewska@us.edu.pl



Ryc. 1. Lokalizacja obszaru badań
Fig. 1. Location of the study area

uwagę na te rzadziej opisywane —różne organiczno-mine-
ralne asocjacje powstałe w warunkach podwyższonej tem-
peratury (Aleksejewa & Teplickaja, 1981). Autorki na
podstawie badań własnych i danych literaturowych podały,
iż w karpacie stwierdzono obecność koronenu i benzo(g,h,i)perylenu, ślady pirenu i benzo(a)pirenu. W kerty-
sycie zidentyfikowano zaś: picen, 1,2-naftofluoren i benzo-
naftopiren, a w podobnych jemu kertysytooidach, poza
wymienionymi, także domieszki homologów fenantrenu,
chryzenu i benzofluorantenów. W chryzmatycie pow-
stałym w niższej temperaturze wykryto ślady benzo(a)pire-
nu, benzo(g,h,i)perylenu, koronenu, benzonaftopirenu,
tetrahydrobenzo(a)pirenu i wysokopodstawione węglodo-
dory aromatyczne 2–4-pięścieniowe.

Porównawczo wybrane inne dane literaturowe (Warze-
cha i in., 1988) wskazują, iż w składzie WWA ze spalin
z silników samochodowych dominują: piren, chryzen,
trifenylen, benzo(g,h,i)perylene, benzo(c)fenantren, ben-
zo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren.

To zestawienie jest przykładem, iż naturalne procesy
mogą dostarczać środowisku wielu podobnych WWA
(również tych wysokokondensowanych) co procesy
antropogeniczne. Różnica zaś polega m.in. na intensywno-
ści emisji z obu tych źródeł, względnej ilości poszczegól-
nych WWA oraz relacji alkilopodstawionych WWA i ich
niepodstawionych odpowiedników.

Istotny wpływ na skład środowiskowych zanieczysz-
czeń WWA mają także termodynamiczne warunki procesu
i materiał wyjściowy. Badania produktów spalania drewna
drzew liściastych i iglastych wykazały na przykład domi-
nację niskokondensowanych WWA — w obu przypad-
kach trój- i czteropięścieniowych, jak fenantren,
fluoranten i piren (Simoneit, 1998).

Sumaryczny wkład produktów różnorodnych proces-
sów nisko- i wysokotemperaturowych tworzy ostatecznie
w środowisku mieszaninę WWA, w składzie której najczę-
ściej pojawiają się naftalen, fenantren i ich metylowe
pochodne, antracen, piren, chryzen, fluoranten, ben-
zo(b)fluoranten, benzo(a)antracen, trifenylen, diben-
zo(a,h)antracen, benzo(a)piren i benzo(e)piren
(Migaszewski & Gałuszka, 2007).

Niezależnie jednak od źródła i przebiegu generowania,
WWA (zwłaszcza te z procesów niepełnego spalania: ener-
getyka, transport naziemny i powietrzny, pożary, celowe
wypalania) mogą się znaleźć w powietrzu. Rozproszenie
WWA w powietrzu zależne jest od warunków klimatycz-
nych (temperatura, nasłonecznienie, opady oraz siła i kie-
runek wiatru), ale też od zapylenia powietrza. Pyły są
zwykle bowiem dobrymi adsorbentami (np. Rietmeijer &
Janeczek, 1997; Jabłońska i in., 2001), wraz z nimi zaad-
sorbowane związki organiczne przenoszone są dalej albo
opadają do gleby czy wody. Stanowi to rodzaj samooczysz-
czającego mechanizmu usuwania WWA z powietrza.

W odpowiedzialnych za powstanie większości WWA
w środowisku procesach termolizy materii organicznej
zachodzi wyzwolenie energii i powstałe związki aroma-
tyczne są bardziej stabilne niż ich prekursorzy chemiczne.
Pomimo to w środowisku, zwłaszcza w powietrzu, ulegają
one różnym procesom z udziałem czynników zewnętrz-
nych, głównie utlenieniu i fotolizie, uczestnicząc także
w powstawaniu smogu fotochemicznego o szkodliwości
powiększonej przez bardziej złożony i aktywny skład
zanieczyszczeń (np. Bodzek & Tyrpień, 1994). Wtórnych
przemian WWA w powietrzu można się spodziewać szcze-
gólnie w okresie letnim. Powietrze bardziej nasłonecznione
zawiera prawdopodobnie więcej reaktywnych związków,
jak np. ozon, chlor, tlenki siarki czy azotu (Aleksejewa &
Teplickaja, 1981). Współwystępowanie zaś różnych zanie-
czyszczeń daje efekt tzw. synergizmu, przez wzmocnienie
kancerogenności WWA w wyniku reakcji z innymi
substancjami (np. O'Neil, 1998). Przykładem może być
współdziałanie benzo(a)pirenu i SO₂ (Aleksejewa &
Teplickaja, 1981). Latem bardziej intensywne są też utle-
nianie w podwyższonej temperaturze, fotolityczne
działanie promieniowania UV i wymywanie WWA
z powietrza przez opady deszczu. Może to powodować
obniżenie stężenia albo też wzrost reaktywności WWA,
wśród których bardziej podatne na transformację będą
związki alkilopodstawione. Ich większa reaktywność jest
też prawdopodobnie przyczyną, że choć dla niektórych
WWA nie stwierdzono wyraźnej kancerogenności, to taką
właściwość wykazują ich alkilopochodne, co występuje
np. w relacji: chryzen albo piren i niektóre ich pochodne
metylowe (Aleksejewa & Teplickaja, 1981). W cytowanej
pracy podkreśla się jednak, iż są także przypadki, że
właśnie podstawienia alkilowe osłabiają albo eliminują
kancerogenną aktywność WWA.

Powietrze środowiska wielkomiejsko-przemysłowe-
go, o wielorakich źródłach zasilania, stanowi więc swoistą
„fabrykę chemiczną”, korzystającą obficie z energii
słonecznej i naturalnych katalizatorów, jakimi są pyły
złożone z cząstek substancji mineralnych.

Celem pracy była charakterystyka niektórych proble-
mów związanych z występowaniem WWA zaadsorbowa-
nych na pyłe zawieszonym w powietrzu obszaru
uprzemysłowionego Górnośląskiego Zagłębia Węglowe-
go. Skład zanieczyszczeń powietrza w letnim sezonie jest
prawdopodobnie ograniczony ze względu na mniej liczne
źródła emisji niż w okresie zimowym (grzewczym). Mniej
skomplikowane mieszaniny zanieczyszczeń węglowodo-
rowych (proces synergizmu przypuszczalnie intensyfikuje
stężenie związków polarnych), dodatkowo rozdzielane na
frakcje zależnie od celów analitycznych, stwarzają więk-
sze możliwości analizy zmian, jakie w składzie WWA
w powietrzu mogą zachodzić w wyniku działania czynni-
ków środowiskowych.

Zakres i metodyka badań

W badaniach wykorzystano głównie metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), potwierdzenie niektórych wyników zaś przeprowadzono metodą luminescencyjną.

Badany pył pobrano w okresie letnim w 2007 r. w Mysłowicach (ryc. 1). Analizowana próbka pyłu została osadzona na filtrze włókna szklanego metodą aspiracyjną przez całodobowe zasysanie powietrza (720 m^3) z użyciem pompy. Spośród 3 próbek pobranych w okresie letnim z tego samego rejonu do szczegółowych analiz wybrano jedną o najlepszym stosunku sygnału do szumu. Pomimo jakościowego podobieństwa ilościowo zróżnicowana dystrybucja WWA w próbkach może być wynikiem zmian środowiskowych, ale też zmian, które następują na filtrze w czasie osadzania próbek (np. ucieczka niektórych związków z filtra, Aleksejewa & Teplickaja, 1981). Zachowanie się próbek na filtrze może być przedmiotem odrębnych badań statystycznych, wymagających jednak dużej reprezentacji próbek. W niniejszej pracy skoncentrowano się na analizie składu jakościowego aromatycznej frakcji ekstraktu rozpuszczalnikowego uzyskanego z pyłu, w którym poza WWA o różnym stopniu kondensacji i alkilopodstawienia zidentyfikowano też wiele słabo polarnych heterozwiązków zawierających tlen albo siarkę.

Badaną mieszaninę związków organicznych wyodrębniono z filtra na drodze ekstrakcji chlorkiem metylenu w aparacie Soxhleta (3 godz.). Uzyskany ekstrakt rozdzielono na frakcje alifatyczną, aromatyczną i polarną za pomocą preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej, stosując *n*-heptan jako fazę ruchomą. Frakcję aromatyczną wyizolowaną z żelu krzemionkowego *n*-heksanem poddano analizie metodą GC-MS. Analizę prowadzono przy użyciu chromatografu Hewlett Packard (HP) z kolumną kapilarną HP-5 (60 m × 0,25 mm i.d.) sprzężonego ze spektrometrem mas (HP). Warunki eksperymentalne były następujące: gaz nośny — He; program temperatury: 50°C (izoterma: 2 min), szybkość ogrzewania do 175°C — 10°C/min, do 225°C — 6°C/min, do 300°C — 4°C/min, końcowe izotermiczne ogrzewanie w 300°C przez 20 min. Spektrometr masowy był wyposażony w źródło z jonizacją elektronami (EI, energia jonizacji 70 eV) i pracował w trybie zbierania pełnego widma, monitorując masy 50–650 j.m.a. Dla porównania wykonano identyfikację niektórych związków metodą synchronicznej fluorescencji, stosując spektrofluorometr Fluorolog 3–12 Spex, Jobin Yvon z lampą ksenonową, bezozonową (45W). Frakcję aromatyczną analizowano w postaci roztworów w *n*-heksanie o stężeniu w zakresie 0,01–0,07 mg/ml. Technika synchronicznej luminescencji polega na rejestracji widm przy różnych wartościach parametru $\Delta\lambda$, charakterystycznych dla poszczególnych związków bądź grup związków. Wartości te są wyliczane jako różnice między długością fali odpowiadającej najefektywniejszemu wzbudzeniu (λ_{ex}) i długością fali odpowiadającej najbardziej intensywnemu pasmu emisji badanego związku (λ_{em}). Technika tą uzyskuje się prostsze i lepiej rozdzielone

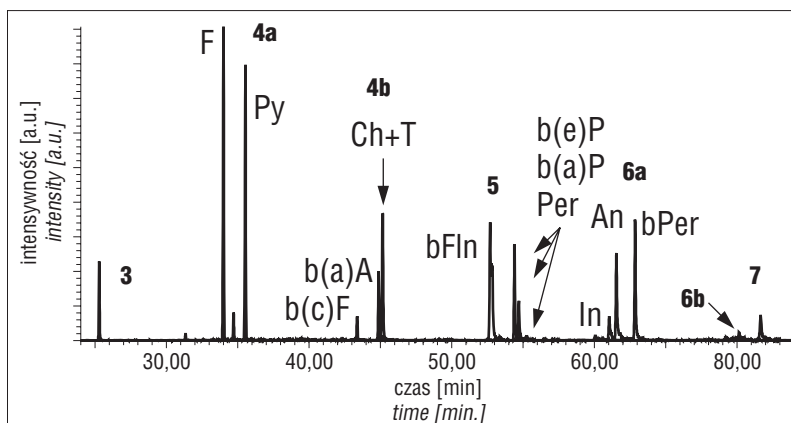
widma niż w przypadku konwencjonalnej analizy luminescencyjnej. Parametr $\Delta\lambda$ pozwala na swoiste frakcjonowanie spektralne (Aleksejewa & Teplickaja, 1981; Matuszewska & Czaja, 2000a, b).

Wyniki badań

Metodą GC-MS zidentyfikowano związki aromatyczne znajdowane zazwyczaj w próbkach środowiskowych badanego typu, w zakresie 2–7 skondensowanych pierścieni. Dominowały wyraźnie wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) niepodstawione: fluoranten, piren, mniej licznie były reprezentowane fenantren, cyklopenta(c,d)piren, benzo(c)fenantren, benzo(a)antracen, chryzen, trifenylen, benzo(a)piren, benzo(e)piren, perylen, antantren, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(g,h,i)perylen, dibenzopireny i koronen (ryc. 2). Znacznie mniejszy jest udział alkilopodstawionych WWA. Ich niewielki udział może wskazywać, iż badane zanieczyszczenia pochodzą głównie z wysokotemperaturowych procesów pirolizy. Inną przyczyną ich niskiej zawartości może być jednak ich transformacja w powietrzu w odmienne połączenia, jak to przedyskutowano w części wstępnej.

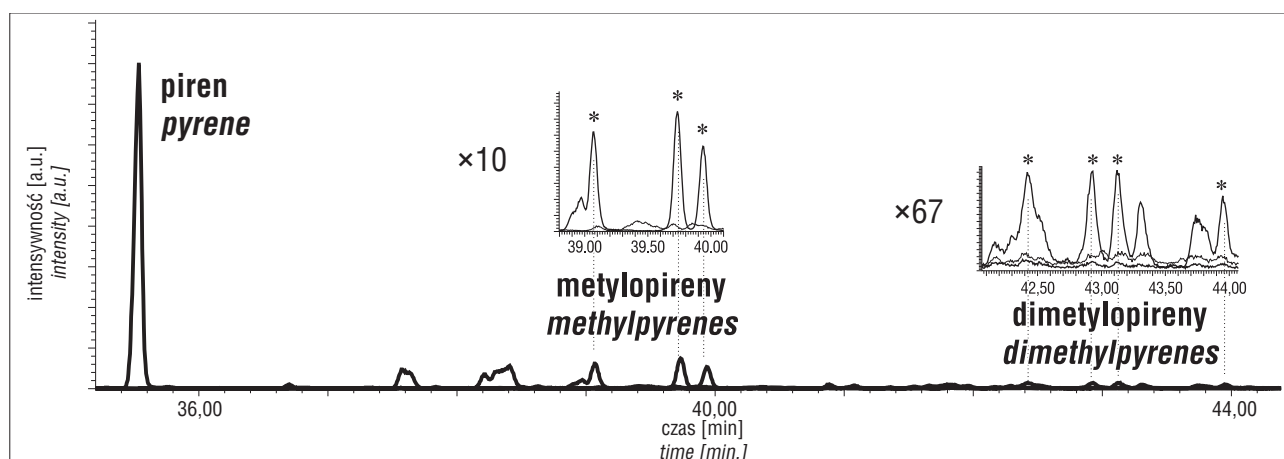
Względna różnica stężeń, pokazana na rycinie 3 na przykładzie pirenu i jego metylowych pochodnych, jest podobna i dla innych WWA w analizowanej próbce (albo nawet większa) w stosunku do mniej skondensowanych węglowodorów aromatycznych. Duża zaobserwowana tu dysproporcja w zawartości pirenu i jego metylowych pochodnych wydaje się być korzystna dla środowiska, jeśli weźmie się pod uwagę różnice w bioaktywności tych związków przedstawione w części wstępnej.

Piren i jego pochodne zaznaczają się również wyraźnie w widmach luminescencyjnych (charakteryzuje je wysoka wydajność luminescencji). Na rycinie 4A pokazano widmo



Ryc. 2. Chromatogramy masowe głównych niepodstawionych WWA zidentyfikowanych w badanej próbce: 3-pierścieniowy (fenantren, $m/z = 178$); 4-pierścieniowe [a — fluoranten (F), piren (Py), $m/z = 202$; b — benzo(c)fenantren (b(c)F), benzo(a)antracen (b(a)A), chryzen (Ch), trifenylen (T), $m/z = 228$]; 5-pierścieniowe [benzofluoranteny (bFln), benzopireny (b(e)P), (b(a)P), perylen (Per), $m/z = 252$]; 6-pierścieniowe [a — indeno(1,2,3-cd)piren (In), antantren (An), benzo(g,h,i)perylen (bPer), $m/z = 276$; b — dibenzopireny, $m/z = 300$]; 7-pierścieniowy (koronen; $m/z = 300$); m/z — stosunek masy m jonu (w daltonach) do jego ładunku z

Fig. 2. Mass chromatograms of main unsubstituted PAHs identified in analyzed sample: 3-rings (phenanthrene, $m/z = 178$); 4-rings [a — fluoranthene (F), pyrene (Py), $m/z = 202$; b — benzo(c)phenanthrene (b(c)F), benzo(a)anthracene (b(a)A), chrysene (Ch), triphenylene (T), $m/z = 228$]; 5-rings [benzofluoranthenes (bFln), benzopyrenes (b(e)P), (b(a)P), perylene (Per), $m/z = 252$]; 6-rings [a — indeno(1,2,3-cd)pyrene (In), anthanthrene (An), benzo(g,h,i)perylene (bPer), $m/z = 276$; b — dibenzopyrenes, $m/z = 300$]; 7-rings (coronene, $m/z = 300$); m/z — mass of the ion in daltons divided by its charge



Ryc. 3. Porównanie chromatogramów masowych badanej frakcji aromatycznej zapisanych dla piren ($m/z = 202$) i jego pochodnych mono- ($m/z = 216$) i dimetylowych ($m/z = 230$). Słabe zakresy zawierające piki metylo pochodnych piren powiększono, a prawdopodobne pozycje ich różnych izomerów zaznaczono gwiazdkami

Fig. 3. Comparison of mass chromatograms of analyzed aromatic fraction recorded for pyrene ($m/z = 202$) and its mono- ($m/z = 216$) and dimethyl ($m/z = 230$) derivatives. Weak ranges of peaks of pyrene methyl derivatives are enlarged and tentative positions of their isomers are marked with asterisk

synchronicznej luminescencji badanej frakcji aromatycznej, zapisane przy wartości $\Delta\lambda = 48$ nm. Odpowiada to różnicy długości fali emisji (376 nm; to pasmo emisji wyraźnie zaznacza się na widmie) i fali wzbudzenia (328 nm), właściwych dla 3-metylopirenu.

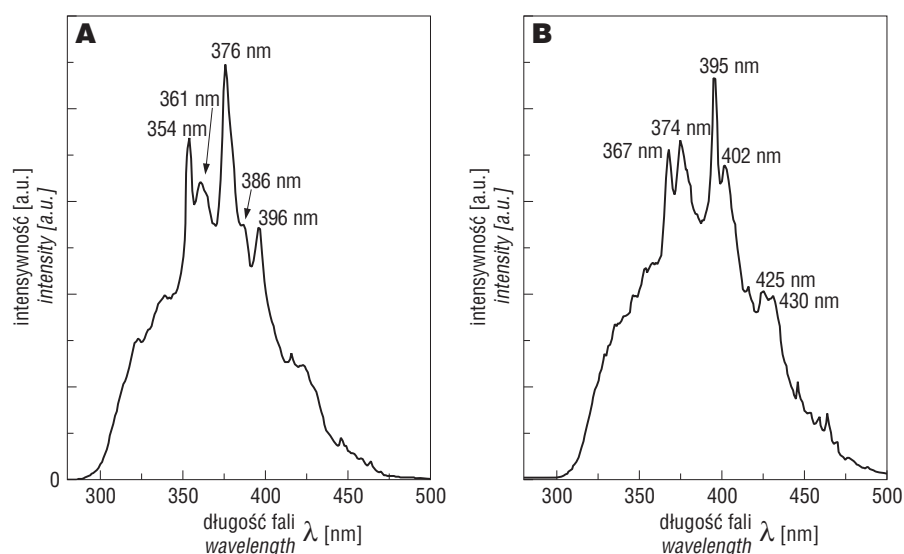
Z uwagi na szczególne znaczenie środowiskowe benzo(a)pirenu na rycinie 4B pokazano też widmo synchroniczne badanej mieszaniny zapisane przy wartości $\Delta\lambda = 33$ nm, wyliczonej z charakterystycznych wartości długości fal emisji (403 nm) i wzbudzenia (370 nm) dla tego związku. Jak i poprzednio, wartości do obliczeń zaczerpnięto z danych literaturowych (Aleksiejewa & Teplickaja, 1981). Na zarejestrowanym widmie jest wyraźne widoczne pasmo benzo(a)pirenu, przy wartości 402 nm. Różnica względem danych literaturowych (403 nm) mieści się w granicach ± 3 nm przyjętych za błąd metody.

Należy podkreślić, iż podobny jakościowo, a nawet względny ilościowy udział dominujących WWA, jak dla badanego pyłu, stwierdzono w składzie organicznej materii zaadsorbowanej na pyłach pochodzących z powietrza z innych miejscowości rejonu GZW (Wielowieś i Ustroń, Marynowski i in., 2004).

Przyjęta tu metodyka badań pozwala jedynie na ograniczony wgląd w skład heterozwiązków, jakie mogą powstawać z WWA w procesach utleniania czy fotolizy w powietrzu. Wydzielona frakcja węglowodorowa zawiera tylko niewielki wybór heterozwiązków — tych o niskiej polarności. Według danych literaturowych WWA mogą ulegać w środowisku utlenieniu lub fotolizie, m.in. do chinonów (np. Neilson, 2000). Jeśli powstały w powietrzu w okresie pobierania pyłu do badań, to w większości mogły jednak przejść do nieanalizowanej tu frakcji polarnej. Jedyny

zidentyfikowany związek tej grupy to układ typu antrachinonu (tab. 1, struktura 7). Jest przy tym możliwe, że wyjściowy związek — antracen uległ w powietrzu całkowitemu przeobrażeniu (albo samoistnej desorpcji z filtra). Analiza GC-MS nie wykazała bowiem jego obecności, choć często występuje w produktach wysokotemperaturowej pirolizy materii organicznej. W sezonie letnim ponadto stężenie związków chinoidowych może zmniejszać się do granicy detekcji wraz z ogólnie niższym poziomem produktów spalania (Aleksiejewa & Teplickaja, 1981).

Wśród zidentyfikowanych związków znalazło się natomiast kilka grup połączeń tlenowych o charakterze eterów: typu furanu, ksantenu czy chromenu. W tabeli 1 przedstawiono wiele związków reprezentujących występujące w badanej mieszaninie grupy połączeń izomerycznych i pokrewnych tlenu i siarki. Niektóre związki tego typu

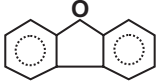
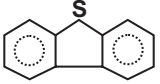
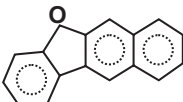
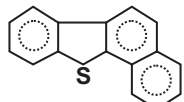
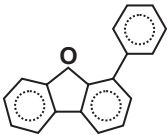
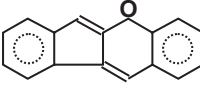
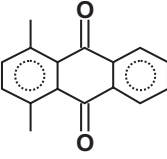
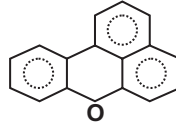
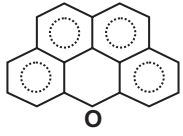
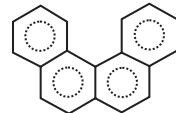
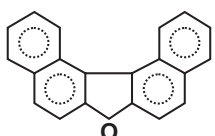
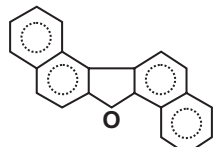
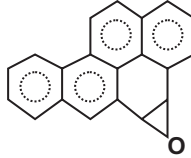



Ryc. 4. Widmo synchronicznej luminescencji aromatycznej frakcji wyodrębnionej z pyłu zawieszzonego (Górny Śląsk); **A** — $\Delta\lambda = 48$ nm; $c = 0,01$ mg/ml, **B** — $\Delta\lambda = 33$ nm; $c = 0,07$ mg/ml

Fig. 4. Synchronous luminescence spectrum of aromatic fraction isolated from suspended dust (Upper Silesia); **A** — $\Delta\lambda = 48$ nm; $c = 0.01$ mg/ml, **B** — $\Delta\lambda = 33$ nm; $c = 0.07$ mg/ml

Tab. 1. Wybrane związki aromatyczne, hydroaromatyczne i heteroaromatyczne zidentyfikowane we frakcji aromatycznej badanej próbki środowiskowej

Table 1. Selected aromatic, hydroaromatic and heteroaromatic compounds identified in aromatic fraction of analyzed environmental sample

Struktura Structure	Nazwa Name	Struktura Structure	Nazwa Name
1 	dibenzofuran <i>dibenzofuran</i>	2 	dibenzotiofen <i>dibenzothiophene</i>
3 	benzo(b)nafto- (2,3-d)furan <i>benzo(b)naphtho- (2,3-d)furan</i>	4 	benzo(b)nafto- (2,1-d)tiofen <i>benzo(b)naphtho- (2,1-d)thiophene</i>
5 	4-fenylo- dibenzofuran <i>4-phenyl- dibenzofuran</i>	6 	indeno- (2,1-b)chromen <i>indeno- (2,1-b)chromene</i>
7 	1,4-dimetylo- antrachinon <i>1,4-dimethyl- anthraquinone</i>	8 	benzo(k)ksanten <i>benzo(k)xantene</i>
9 	nafto- (2,1,8,7-k,l,m,n)- ksanten <i>naphtho(2,1,8,7- k,l,m,n)xantene</i>	10 	benzo(c)fenantren <i>benzo(c)phenanthrene</i>
11 	dinafto- (2,1-b:1',2'-d)furan <i>dinaphtho- (2,1-b:1',2'-d)furan</i>	12 	dinafto- (1,2-b:1',2'-d)furan <i>dinaphtho- (1,2-b:1',2'-d)furan</i>
13 	4,5-tlenek benzo(a)pirenu <i>benzo(a)pyrene 4,5-oxide</i>	14 	4,5,7,8,9,10- heksahydrobenzo(a)- pirenu <i>4,5,7,8,9,10- hexahydrobenzo(a)- pyrene</i>

tworzą się już podczas pirolizy materii organicznej (jak dibenzofurany, por. np. Lauer i in., 1988), mogą jednak być ważnym etapem dalszych przemian zanieczyszczeń w powietrzu, np. fotochemicznych. Podobieństwo struktury związków (9) i (10) sugeruje, że mogą stanowić etapy jednego procesu. Na uwagę zasługuje także epoksydowa struktura tlenkowa (13), która mogła powstać przez utle-

nienie benzo(a)pirenu. Przy czym analiza benzo(a)pirenu w próbkach środowiskowych stwarza często problem badaczom, ze względu na jego znaczną skłonność do przeobrażeń (Aleksejewa & Teplickaja, 1981). Częściowo uwodorniona forma tego związku (14) może zaś stanowić ogniwo pośrednie w procesie jego tworzenia na drodze cyklizacji i aromatyzacji związków organicznych.

Podsumowując, należy stwierdzić, że skład zanieczyszczeń powietrza w sezonie letnim, niegrzewczym, jak należało się spodziewać, zdominowany jest najprawdopodobniej przez spaliny z silników samochodowych. Wśród najliczniej reprezentowanych w badanej tu mieszaninie WWA znalazły się bowiem węglowodory aromatyczne dominujące wśród WWA spalin samochodowych, które opisano w części wstępnej.

Skład zanieczyszczeń powietrza niewątpliwie wzbogacony jest jednak także przez inne źródła WWA (jak wykorzystywany w energetyce węgiel) i wszelkie procesy, w których materia organiczna ulega działaniu podwyższonej temperatury. W okresie letnim można się spodziewać przy tym m.in. zwiększonej emisji WWA odparowujących pod wpływem ciepła słonecznego z różnych źródeł, jak nawierzchnie dróg czy podkłady drewniane pod torami nasycone kreozotem (Gevao & Jones, 1998).

Wnioski

Analiza metodą GC-MS składu frakcji aromatycznej organicznych zanieczyszczeń powietrza wielkomiejско-przemysłowego potwierdziła, iż zanieczyszczenia te w okresie letnim są zdominowane najprawdopodobniej przez produkty spalania paliw silnikowych. Skład zanieczyszczeń powietrza niewątpliwie wzbogacony jest jednak także przez inne źródła WWA, jak dymy z wszelkich innych procesów niepełnego spalania materii organicznej i produkty odparowywania lżejszych frakcji z otwartych nagromadzeń substancji smolistych zdeponowanych celowo czy przypadkowo. Wśród zidentyfikowanych WWA dominowały niepodstawione związki — fluoranten i piren, mniej licznie były reprezentowane: fenantren, cyklopenta(cd)piren, benzo(c)fenantren, benzo(a)antracen, chryzen, trifenylen, benzofluoranteny, benzo(a)piren, benzo(e)piren, perylen, antantren, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(g,h,i)perylene, dibenzopireny i koronen. Ich obecność i względne stężenie wykazały podobieństwo z wynikami badań innych autorów, przeprowadzonych na pyłach z powietrza z innych miejsc w regionie GZW.

Stosunkowo niewysoka zawartość niskoskondensowanych WWA — naftalenów i fenantrenów, zwykle obficie wytwarzanych w procesach termolizy paliw naturalnych, może tu wynikać częściowo z utraty tych związków w trakcie procesu osadzania się pyłów na filtrze. Problem ten jednak wymaga dokładniejszego zbadania na ważnej statystycznie liczbie próbek zebranych w różnych warunkach środowiskowych.

Do badań złożonych zjawisk i wielu czynników warunkujących skład zanieczyszczeń powietrza przez WWA niezbędny jest cały kompleks metod i technik, wśród których jednak szczególne znaczenie mają metody chromatograficzne umożliwiające rozdzielanie złożonych mieszanin. Metoda GC-MS z kolumną kapilarną o dużej rozdzielczości i czułym detektorze masowym jest tu szczególnie cenna. W przypadku zaś badania WWA interesujące dane analityczne mogą być uzyskane również dzięki wykorzystaniu metod spektroskopowych, szczególnie z zakresu widmowego UV-VIS, z uwagi na łatwość wzbudzenia elektronowego charakteryzującego te związki o specyficznej planarnej strukturze.

Literatura

- ALEKSEJEWA T.A. & TEPLICKAJA T.A. 1981 — Spektro-fluorimetryczne metody analiza aromaticznych uglewododorow w prirodnych i technogennych sredach. Gidrometeorizdat, Leningrad.
- BODZEK D., LUKS-BETLEJ K. & JANOSZKA B. 1998 — Occurrence of PAHs in various elements of environment in Zabrze (Upper Silesia, Poland). *Water, Air and Soil Pollut.*, 103: 91–100.
- BODZEK D. & TYRPIEŃ K. 1994 — Pochodne tlenowe węglowodorów aromatycznych w pyłowych zanieczyszczeniach powietrza Górnośląska. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 11: 301–308.
- BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 2001 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from Poland. *Geol. Quart.*, 45: 81–86.
- GEVAO B. & JONES K.C. 1998 — Kinetics and potential significance of polycyclic aromatic hydrocarbons desorption from creosote-treated wood. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 640–646.
- HARVEY R.G. 1991 — Polycyclic aromatic hydrocarbons: Chemistry and carcinogenicity. Cambridge University Press, Cambridge.
- JABŁOŃSKA M., RIETMEIJER F.J.M. & JANECZEK J. 2001 — Fine-grained barite in coal fly ash from the Upper Silesian Industrial Region. *Environ. Geol.*, 40: 941–948.
- KNORR M. & SCHENK D. 1968 — About the question of the synthesis of polycyclic aromatics by bacteria. *Arch. Hyg. Bacteriol.*, 152: 282–285.
- LAUER J.C., VALLES HERNANDEZ D.H. & CAGNIANT D. 1988 — Improved characterization of coal tar distillation cuts (200–500°C). Part 1. *Fuel*, 67: 1273–1282.
- MARYNOWSKI L., PIĘTA M. & JANECZEK J. 2004 — Composition and source of polycyclic aromatic compounds in deposited dust from selected sites around the Upper Silesia, Poland. *Geol. Quart.*, 48: 169–180.
- MATUSZEWSKA A. 2001 — The chosen aromatic biomarkers as geochemical indicators of thermal maturity of hard coals. *Acta Univ. Carolinae Geol.*, 45: 99–103.
- MATUSZEWSKA A. 2002 — Geochemical interpretation and comparison of biomarker composition of bitumens obtained from coals and surrounding rocks. *Polish Geol. Inst. Spec. Pap.*, 7: 169–180.
- MATUSZEWSKA A. & CZAJA M. 2000a — The use of synchronous luminescence spectroscopy in qualitative analysis of aromatic fraction of hard coal thermolysis products. *Talanta*, 52: 457–464.
- MATUSZEWSKA A. & CZAJA M. 2000b — Synchronous luminescence technique in investigations of aromatic fraction obtained from extract of urban suspended air dust from industrial region. *Zesz. Nauk. PŚI. Gór.*, 246: 343–363.
- MIGASZEWSKI Z.M. & GAŁUSZKA A. 2007 — Podstawy geochemii środowiska. WNT, Warszawa.
- NEILSON A.H. 2000 — Organic chemicals: an environmental perspective. CRS Press LLC, USA, N.W. Corporate Blvd, Boca Raton, Florida: 232, 494, 495, 497.
- O'NEIL P. 1998 — Chemia środowiska. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- PICKERING R.W. 2000 — Toxicity of polyaromatic hydrocarbons other than benzo(a)pyrene — a review. *J. Toxicol. Cutan. Ocul. Toxicol.*, 19: 55–67.
- RADKE M., WILLSCH H. & TEICHMÜLLER M. 1990 — Generation and distribution of aromatic hydrocarbons in coals of low rank. *Org. Geochem.*, 15: 539–563.
- RIETMEIJER F.J.M. & JANECZEK J. 1997 — An analytical electron microscope study of airborne industrial particles in Sosnowiec, Poland. *Atmos. Environ.*, 30: 1941–1951.
- RUSHDI A.I. & SIMONEIT B.R.T. 2002 — Hydrothermal alteration of organic matter in sediments of the Northeastern Pacific Ocean: Part 1. *Appl. Geochem.*, 17: 1401–1428.
- SIMONEIT B.R.T. 1998 — Biomarker PAHs in the environment. [In:] Neilson A.H. (ed.) *The handbook of environmental chemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- SIMONEIT B.R.T. 1999 — A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 6: 159–169.
- WARZECHA L., LUKS-BETLEJ K. & BODZEK D. 1988 — Metody analizy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występujących w naturalnym środowisku człowieka. *Chem. Anal.*, 33: 21–54.

Praca wpłynęła do redakcji 27.08.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 16.11.2009 r.