

Jerzy Zwoździak
Andrzej Lisowski
Anna Zwoździak

ZANIECZYSZCZENIE POWIETRZA WIELOPIERŚCIENIOWYMI WĘGLOWODORAMI AROMATYCZNYMI W OTOCZENIU ELEKTROWNI WĘGLOWYCH

Elektrownie węglowe stanowią poważne źródło emisji dwutlenku siarki, tlenków azotu, pyłów lotnych oraz produktów niepełnego spalania węgla. Wśród tych ostatnich występują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), które oddziałują silnie toksycznie i rakotwórczo oraz wywołują nieodwracalne zmiany genetyczne w organizmach żywych [1—3]. Szkodliwość WWA zaznacza się już w bardzo małych dawkach. Potęguje ją zdolność łatwego kumulowania się tych substancji w tkankach organizmów. Stąd też przyjęto, że dopuszczalne stężenie benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym (jedyne WWA ujętego w wykazie norm NDS) wynosi zaledwie 0,00012 mg/m³ w czasie 30 min, i 0,00005 mg/m³ w czasie 24 godz. Jest ono zatem bez porównania mniejsze niż wszystkich innych zanieczyszczeń wyszczególnionych w tej normie. Duża toksyczność WWA uzasadnia obawy związane z zagrożeniem, jakie stwarza nawet małe zanieczyszczenie powietrza tymi związkami. Nie jest wykluczone, że ich negatywne oddziaływanie na środowisko zaznaczać się może w stopniu większym, niż innych szkodliwych substancji znajdujących się w spalinach. Zanieczyszczenie powietrza WWA w pobliżu elektrowni węglowej należy uznać za wyjątkowo duże. Wszystkie oznaczone WWA, poza chryzenem, występowały tam w ilościach większych niż w obrębie aglomeracji miejskiej [4, 5]. Bez porównania mniej WWA wykrywano na obszarach wiejskich [6], natomiast tego samego rzędu stężenia WWA, jak w strefie oddziaływania elektrowni węglowej, rejestrowano w masach powietrza nad Szwecją [7]. Inne badania wykazały, że prawie 95% WWA w aerozolu miejskim związana jest z cząstkami pyłu poniżej 3 µm, natomiast od 60 do 70% z cząstkami poniżej 1 µm [8]. Oznacza to, że węglowodory te mogą być transportowane na dalekie odległości od miejsca wyemitowania, a świadectwem tego są wysokie stężenia WWA nad obszarami Skandynawii [7, 9]. Analiza toru przemieszczania się mas powietrza wykazała, że zanieczyszczenia te pochodzą z terenów Anglii i Francji.

W procesach spalania węgla w największych ilościach powstają węglowodory dwu- lub trypierścieniowe, tj naftalen, fenantren i antracen [10, 11]. Stwierdzono, że związki, których ciś-

nienie par jest wyższe od $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa mogą występować w atmosferze w stanie gazowym [12]. Dla fenantrenu ciśnienie par wynosi $92 \cdot 10^{-3}$ Pa, natomiast już dla węglowodorów o wyższej masie cząsteczkowej, jak np. dla pirenenu, ciśnienie to kształtuje się na poziomie $91 \cdot 10^{-6}$ Pa. Wynika z tego, że węglowodory o czterech pierścieniach skondensowanych (i powyżej) występują już tylko w stanie zaadsorbowanym na cząstkach stałych. Stwierdzono, że WWA samoistnie nie mogą tworzyć cząstek stałych, jak np. pary kwasu siarkowego czy pary niektórych metali (np. tlenku cynku). Przy stężeniach w popiele lotnym rzędu 10 µg/g WWA podlegają chemisorpcji, natomiast przy stężeniach powyżej 30 µg/g adsorpcja WWA zachodzi w wyniku kondensacji par na powierzchni utworzonych cząstek stałych [13]. Zgodnie z teoretycznym modelem adsorpcji, rozwiniętym dla lotnych substancji odparowanych podczas procesów wysokotemperaturowych i następnie kondensujących się na cząstkach stałych, zawieszonych w strumieniu gazów spaliny, o zmniejszającym się gradientem temperatury, WWA będą koncentrować się głównie na najdrobniejszych cząstkach popiołów lotnych [14]. Stwarza to dodatkowe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, bowiem WWA będą występować we frakcjach pyłu wdychanych przez człowieka.

Wyemitowane WWA podlegają w atmosferze dalszym przemianom, przechodząc w związki bardziej toksyczne [15, 16]. Warunki panujące wokół elektrowni, a dotyczy to głównie wysokich stężeń związków azotowych, sprzyjają powstawaniu nitrozwiązków aromatycznych. Istotnym czynnikiem nitrującym jest pięciotlenek azotu i dwutlenek azotu. W czasie spalania węgla w elektrowniach węglowych powstaje tlenek azotu (NO) i on głównie jest emitowany do atmosfery. W momencie emisji gazów odlotowych w powietrzu przy wylocie z komina tworzy się dwutlenek azotu (NO₂) w rezultacie termicznego utleniania NO. Reakcja ta ma duże znaczenie tylko bardzo blisko komina i stanowi zaledwie kilka procent reakcji przemiany NO do NO₂ [17]. Następnie gazy odlotowe zawierające NO mieszają się z masami otaczającego powietrza i następują dalsze przemiany NO do NO₂. Trójtlenek azotu tworzy się głównie w atmosferze w wyniku reakcji:



natomiast pięciotlenek azotu w wyniku następującej reakcji:



Stałe równowagi dla powyższych reakcji zostały podane w pracy [18].

Jak wynika z tych bardzo skrótowych rozważań, istnieje duże prawdopodobieństwo dalszych reakcji, powstającego wokół elektrowni NO_2 i dalej N_2O_5 z emitowanymi WWA. Badania laboratoryjne, prowadzone w warunkach symulujących stężenia spotykane w atmosferze wykazały, że w ciągu 50 minutowych serii pomiarowych ponad 60% pirenu zaadsorbowanego na cząstkach pyłu ulegało przemianom do 1-nitropirenu [19]. W przypadku perylenu tylko od 3 do 6% tego związku ulegało przemianom do 3-nitroperyleny. Zbyt skąpe dane literaturowe na temat przemian WWA w atmosferze nie upoważniają do praktycznego wykorzystania tych informacji. Niemniej jednak jest faktem, że reakcje te zachodzą w atmosferze, bowiem zidentyfikowano tam wiele nitrozwiązków aromatycznych [11, 16, 20]. Najbardziej rozpowszechnione są pochodne azotowe WWA o mniejszej ilości pierścieni, tj. fenantrenu, antracenu, fluorantenu i pirenu.

Metodyka badań

W celu określenia wpływu elektrowni węglowych na stan zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi wykonano pomiary ich stężeń w powietrzu atmosferycznym w otoczeniu elektrowni Turów (teren, na którym zlokalizowany jest ten obiekt zanieczyszczany jest dodatkowo przez 3 inne elektrownie położone w NRD). Oznaczeniu poddano 5 różnych WWA, tj. benzo(a)piren, benzo(a)antracen, piren, fluoranten i chryzen. Cząstki aerozolu atmosferycznego zbierano po zawietrznej stronie elektrowni, w odległościach 150, 300 i 3000 m od tego obiektu. Pył gromadzono na filtrach z włókna szklanego (TFA-810 firmy Staplex) przy pomocy wysokoprzepływowego urządzenia pomiarowego typu Staplex. W celu zebrania odpowiedniej ilości pyłu pobór prób trwał 4 doby. Filtry po przewiezieniu do laboratorium umieszczano w aparacie Soxhleta i przeprowadzano ekstrakcję substancji smolistych benzenem (100 cm³) w temperaturze 353 K przez 12 h, po czym odparowywano benzen w temperaturze pokojowej, a pozostałość suszono w temperaturze 313 K przez 2 h i ważono w celu oznaczenia całkowitej zawartości substancji smolistych. Po rozpuszczeniu suchej masy w chloroformie rozdzielano wstępnie WWA w kolumnie chromatograficznej wypełnionej Al_2O_3 . Węglowodory wymywano cykloheksanem z dodatkiem 6, 8, 12 i 15% benzenu. Poszczególne frakcje odparowywano do sucha w temperaturze pokojowej, a pozostałość rozpuszczano w cykloheksanie do objętości 2 cm³ i oznaczano WWA metodą chromatografii gazowej. Wyniki pomiarów porównywano z wartościami normowymi, a w przypadku ich braku z danymi charakterystycznymi dla innych obszarów.

Wyniki badań

Badania popiołów lotnych wykazały obecność w nich substancji smolowych w ilościach ok. 1,14%, co przy emisji pyłów rzędu 1 mln Mg rocznie z obiektów energetycznych, oznacza wyemitowanie ok. 11400 Mg tych substancji. Przy dobowej emisji pyłów z elektrowni Turów w ilości 339 Mg zostaje wyemitowane do atmosfery około 4 Mg substancji smolowych i około 12 kg WWA. Związki organiczne wykrywano na całym badanym obszarze wokół elektrowni w ilościach od 3 do 151 μgm^{-3} , przeciętnie jednak od 21 do 31 μgm^{-3} . Przekroczenia NDS wynoszącego 50 μgm^{-3} wynosiły od 6 do 10%. Związki te koncentrują się w drobnych frakcjach popiołów lotnych, bowiem udział ich w aerozolu atmosferycznym jest 16-krotnie wyższy w stosunku do udziału w emitowanym pyłu. Około 0,3% substancji smolistej stanowiły WWA. W powietrzu wokół elektrowni Turów zidentyfikowano 5 związków. Najczęściej wykrywano fluoranten (94% pomiarów) i benzo(a)antracen (94% pomiarów), a następnie benzo(a)piren (77% pomiarów) i piren (79% pomiarów). Chryzen wykryto tylko w 42% przypadków.

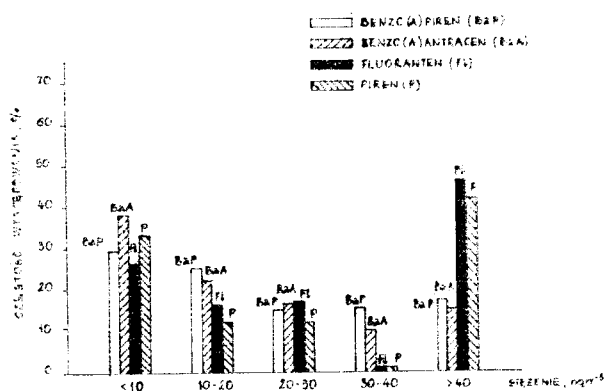
W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań substancji smolowych i WWA w powietrzu atmosferycznym (uzyskane w jednym z punktów pomiarowych), natomiast na rys. 1 częstość występowania poszczególnych klas stężeń kolejnych WWA. W obliczeniach uwzględniono wyniki ze wszystkich punktów pomiarowych.

Tabela 1
ZAWARTOŚĆ SUBSTANCJI SMOLOWYCH I WWA W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM W ODLEGŁOŚCI 3000 M OD ELEKTROWNI WĘGLOWEJ

mięsiąc poboru	substancje smolowe μgm^{-3}	benzo(a) piren ngm^{-3}	benzo(a) antracen ngm^{-3}	fluoranten ngm^{-3}	piren ngm^{-3}	chryzen ngm^{-3}
11.83	34	12	16	46	22	n.w.
12.83	12	8	14	9	20	n.w.
01.84	36	12	22	81	29	2
02.84	44	3	10	120	16	2
03.84	76	40	32	160	80	4
04.84	102	17	17	14	26	4
05.84	34	5	5	14	n.w.	13
06.84	3	7	11	10	14	13
07.84	24	2	2	10	1	n.w.
08.84	86	n.w.	1	9	n.w.	n.w.
09.84	36	n.w.	n.w.	6	n.w.	2
10.84	13	5	4	20	9	n.w.
11.84	30	27	26	28	14	6
12.84	53	60	122	94	115	n.w.

Spośród badanych WWA piren i fluoranten występowały w ilościach największych. W powietrzu znajdowało się przeważnie powyżej 40 ng/m^3 pirenu, powyżej 40 ng/m^3 fluorantenu, a w niektórych okresach (zwłaszcza zimą) nawet powyżej 100 ng/m^3 tych węglowodorów. Mniej było benzo(a)antracenu i benzo(a)pirenu, bo przeciętnie do 20 ng/m^3 . Stężenie benzo(a)antracenu raz tylko przekroczyło 100 ng/m^3 , a benzo(a)piren występował zawsze w ilościach

mniej niż 60 ng/m³. W najmniejszych ilościach pojawiał się chryzen. Jego zawartość w powietrzu wynosiła na ogół od 2 do 6 ng/m³ i bardzo rzadko osiągała wartości kilkunastu ng/m³.



Fys. 1 Częstość występowania WWA w powietrzu w otoczeniu elektrowni węglowej

Podsumowanie

Mając na uwadze stwierdzone wartości stężeń WWA w powietrzu nie można pomniejszyć zagrożenia, jakie stwarza ich emisja z elektrowni węglowych tylko dlatego, że stężenia B(a)P przekraczały sporadycznie i nieznacznie dopuszczalną wartość 50 ng/m³. WWA wykrywano w każdym badanym punkcie pomiarowym, przy czym w punkcie odległym o 3000 m od elektrowni stwierdzono przyrost stężeń WWA od 6 do 150%. Ze względu na ograniczone możliwości analityczne zidentyfikowano w atmosferze tylko pięć spośród WWA. Opierając się na danych literaturowych można sądzić, że w powietrzu wokół elektrowni węglowej występuje znacznie więcej tego typu związków. Dotyczy to zwłaszcza nitrozwiązków aromatycznych. Jest to problem bardzo ważny, ponieważ pochodne WWA są znacznie bardziej szkodliwe dla człowieka niż same WWA. Dlatego też dalsze badania będą zmierzały w kierunku identyfikacji większej ilości związków organicznych obecnych w powietrzu atmosferycznym.

LITERATURA

- G. FISHER, C. E. CHRISP, O. G. RAABE: Physical factors affecting mutagenicity of fly ash from a coal-fired power plant. *Science Wash.*, 879—881, 1979.
- J. N. PITTS, D. GROSEJEAN, T. S. MISCHKE: Mutagenic activity of airborne particulate organic pollutants. *Toxicology Letters*, 1. 65—70, 1977.
- J. N. PITTS: Formation and fate of gaseous and particulate mutagens and carcinogens in real and simulated atmosphere. *Envir. Hlth Perspect.*, 47, 115—140, 1983.
- J. MILLER: The potential atmospheric impact of chemicals released to the environment. EPA-869/5-80-001, 1981.
- R. J. GORDON: Distribution of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons throughout Los Angeles. *Envir. Sci. Technol.*, 10, 370—373, 1976.
- J. C. MARTY, M. J. TISSIER, A. SALIOT: Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from the marine atmosphere. *Atmos. Envir.*, 18, 2183—2190, 1984.
- A. BJORSETH, G. LUNDE, A. LINDSKOG: Long-range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Envir.*, 13, 45—53, 1979.
- L. VAN VAECK, K. VAN CAUWENBERGHE: Cascade impactor measurements of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmos. Envir.*, 12, 2229—2239, 1978.
- G. LUNDE, A. BJORSETH: Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. *Nature*, 268, 518—519, 1977.
- P. S. PEDERSEN, J. INGWERSEN, T. NIELSEN, E. LARSEN: Effects of fuel lubricant, and engine operating parameters on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Envir. Sci. Technol.*, 14, 71—79, 1980.
- T. NIELSEN, T. RAMDAHL, A. BJORSETH: The fate of airborne polycyclic organic matter. *Envir. Hlth Perspect.*, 47, 103—114, 1983.
- C. E. JUNG: Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*, John Wiley, N. Y., 1977.
- G. A. EICEMAN, V. J. VANDIVER: Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on fly ash from a municipal incinerator and a coal-fired power plant. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 461—465, 1983.
- D. F. NATUSCH, D. R. TAYLOR: Environmental effects of western coal combustion, part IV. *Environmental Protection Agency No 660/3-80-094*, 1980.
- J. N. PITTS, D. M. LOKENSGARD, P. S. RIPLEY, K. A. CAUWENBERGHE, L. VAN VAECK: Atmospheric epoxidation of benzo(a)pyrene by ozone formation of the metabolite benzo(a)pyrene-4, 5-oxide. *Science*, 210, 1347—1349, 1980.
- J. N. PITTS, B. ZIELINSKA, W. P. HARGER: Isomeric mononitrobenzo(a)pyrenes: synthesis, identification and mutagenic activities. *Mutation Research*, 140, 81—85, 1984.
- R. C. EASTER, K. M. BUSNESS, J. M. HALES, R. N. LEE: Plume conversion rate in the SURE region. *Electric Power Research Institute Report EA-1498*, Palo Alto, California, 1980.
- E. C. TUOAZON, E. SANHUEZA, R. ATKINSON, W. P. L. CARTER, A. WINER, J. N. PITTS: Direct determination of the equilibrium constant at 298 K for the NO₂+NO₂ → N₂O₄ reactions. *J. Phys. Chem.*, 88, 3095—3098, 1984.
- J. N. PITTS, B. ZIELINSKA, J. A. SWEETMAN, R. ATKINSON, A. WINER: Reactions of adsorbed pyrene and perylene with gaseous N₂O₄ under simulated atmospheric conditions. *Atmos. Envir.*, 19, 911—915, 1985.
- T. NIELSEN, B. SEITZ: Occurrence of nitro-PAH in the atmosphere in a rural area. *Atmos. Envir.*, 18, 2159—2165, 1984.

J. Zwoździak, A. Lisowski, A. Zwoździak

AIRBORNE POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS IN THE VICINITY OF COAL-FIRED POWER PLANTS

Investigations were carried out in the vicinity of a large coal-fired power plant. The concentration of organic matter measured in the area under investigation varied from 3 to 151 g/m³ and was from 6 to

10 percent higher than the maximum admissible level. Polynuclear aromatic hydrocarbons accounted for approximately 0.3 percent of airborne tar. Five compounds were identified in the vicinity of the power plant. Of these, fluoranthene and benzo(a)anthracene were found in more than 90% of events, benzo(a)pyrene and pyrene in over 75% of events, and chryzene in only 42% of events. The concentrations of pyrene and fluoranthene were comparable with those measured in large urban areas.