

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej

Rozprawa doktorska

***BADANIA WPŁYWU NA ŚRODOWISKO TECHNOLOGII WYTWARZANIA,
DYSTRYBUCJI I STOSOWANIA ASFALTÓW NAFTOWYCH***

mgr inż. Grzegorz Boczka

Promotor: prof. dr hab. inż. Marian Kamiński

Gdańsk 2012

Dziękuję

Panu prof. dr hab. inż. Marianowi Kamińskiemu

za przekazaną wiedzę oraz pomoc, kiedy jej potrzebowałem,
a także za wyrozumiałość, zaufanie i możliwość samodzielnej
realizacji podejmowanych wyzwań.

Panu inż. Wacławowi Janickiemu

za pomoc i wiele cennych rad, bez których,
wielokrotnie „wyważałbym otwarte drzwi”.

Panu Bogusławowi Świętoniowskiemu

za zaangażowanie i fachowe rady oraz profesjonalne wykonanie
stanowisk do badań.

Byłym i obecnym członkiem Zespołu, za wspaniałą atmosferę i
duże poczucie humoru.

Niniejszą pracę dedykuję dwóm najważniejszym osobom w moim życiu Natalii i Malwinie

Spis Treści

INDEKS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW.....	8
1. WPROWADZENIE	12
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	16
2.1 Rodzaje asfaltów, technologie ich wytwarzania, dystrybucji oraz wykorzystania	16
2.1.1 Zarys historyczny - początki zainteresowania materiałami bitumicznymi -asfalty naturalne	16
2.1.2 Asfalty naftowe.....	17
2.1.3 Asfalty modyfikowane.....	19
2.1.4 Zastosowanie asfaltów naftowych do budowy dróg o nawierzchni bitumicznej.....	20
2.1.5 Emulsje asfaltowe i asfalty upłynnione - rozwiązania alternatywne do technologii budowy nawierzchni "na gorąco"	20
2.2 Problemy środowiskowe związane z wytwarzaniem, magazynowaniem, dystrybucją i transportem oraz wykorzystaniem mas bitumicznych	22
2.2.1 Problem krakingu termicznego i powstawania lotnych związków chemicznych na etapie wytwarzania asfaltów naftowych	22
2.2.2 Emisja lotnych związków chemicznych z gorących materiałów bitumicznych	23
2.2.2.1 Emisja zanieczyszczeń powietrza na etapie wytwarzania i magazynowania asfaltów	24
2.2.2.2 Emisja zanieczyszczeń powietrza na etapie dystrybucji i transportu asfaltów.....	27
2.2.2.3 Emisja oparów podczas wytwarzania mieszanek mineralno asfaltowych	28
2.2.2.4 Emisja oparów asfaltu podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej.....	30
2.3 Przegląd technik i metod badania emisji oparów asfaltu	40
2.3.1 Problematyka pobierania próbek oparów o złożonym składzie i oznaczania sumarycznej wielkości emisji oparów	40
2.3.1.1 Problem oznaczania wielkości emisji lotnych związków chemicznych.....	43
2.3.2 Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w emitowanych oparach	44
2.3.3 Inne parametry kontrolne emisji oparów	44

2.3.4	Różnice wyników oznaczeń opracowanych metodyk badań w warunkach rzeczywistych.	45
2.3.5	Symulacja zjawiska emisji w warunkach laboratoryjnych	47
2.3.6	Techniki i metody szczegółowej analizy składu oparów.....	49
2.3.6.1	Oznaczanie lotnych związków siarki	49
2.3.6.2	Oznaczanie lotnych związków azotu.....	51
2.3.7	Porównanie wyników badań w warunkach rzeczywistych i symulacji zjawiska emisji	52
2.4	Stan wiedzy na temat wpływu emisji oparów asfaltu na zdrowie człowieka – techniki i metody badań oraz stwierdzone powiązania.....	54
2.4.1	Pierwsze badania wpływu oparów asfaltu na zdrowie człowieka	54
2.4.2	Badania kancerogenności oparów asfaltu.....	55
2.5	Stan wiedzy na temat metody Destylacji Symulowanej (SIMDIS)	57
2.6	Podsumowanie	61
3.	UZASADNIENIE WYBORU TEMATYKI BADAŃ I WYTYPOWANYCH METOD BADAWCZYCH. ZNACZENIE OTRZYMANYCH REZULTATÓW BADAŃ.....	63
4.	CEL PRACY	64
5.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	65
5.1	Materiały	65
5.2	Aparatura i wyposażenie	66
5.3	Metody postępowania	68
5.3.1.	Identyfikacja składników lotnych uwalnianych w podwyższonych temperaturach z pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej i z materiałów bitumicznych.....	68
5.3.1.1.	Identyfikacja składników lotnych techniką dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS).....	68
5.3.1.2.	Identyfikacja lotnych związków siarki techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (SHS-GC-PFPD).....	69
5.3.1.3.	Identyfikacja lotnych związków azotu techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem azotu i fosforu (SHS-GC-NPD).....	73

5.3.1.4 Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych w fazie nadpowierzchniowej materiałów bitumicznych techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (SHS-GC-FID)	75
5.3.2. Badania składników lotnych w ściekach pooksydacyjnych	75
5.3.2.1. Identyfikacja lotnych składników ścieków pooksydacyjnych.....	75
5.3.2.2. Identyfikacja lotnych związków siarki techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (SHS-GC-PFPD).....	77
5.3.2.3. Identyfikacja lotnych związków azotu techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem azotu i fosforu (GC-NPD)	78
5.3.2.4. Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (SHS-GC-FID)	78
5.3.3. Metodyka porównywania profili LZO dla produktów bitumicznych w warunkach laboratoryjnych - technika dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS)	78
5.3.4. Zbadanie imisji w zakresie LZO w wybranych miejscach potencjalnej emisji związków o charakterze odorowym i eko-toksycznym	79
5.3.4.1. Oznaczanie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych - chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).....	79
5.3.4.2. Identyfikacja lotnych związków organicznych - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS)	84
5.3.4.3. Identyfikacja i oznaczenie lotnych związków siarki - chromatografia gazowa z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-PFPD).....	85
5.3.5. Destylacja symulowana (SIMDIS)	90
5.3.6. Inne metody postępowania	92
5.3.6.1. Badania składu ścieków pooksydacyjnych z podziałem na grupy substancji według hydrofobowości.....	93
5.3.6.2. Badania zawartości mgły asfaltowej	93
5.3.7. Statystyczne opracowanie wyników	94

6. WYNIKI I DYSKUSJA	95
6.1 Badania nad identyfikacją lotnych składników uwalnianych w podwyższonych temperaturach z materiałów bitumicznych.....	95
6.1.1. Identyfikacja LZO z zastosowaniem metodyki DHS-GC-MS	96
6.1.2. Identyfikacja i rozkład stężeń LZS w oparach asfaltów - metodyka SHS-GC-PFPD	101
6.1.3. Identyfikacja i rozkład stężeń Lotnych Związków Azotu (LZA) w oparach asfaltów - metodyka SHS-GC-NPD	103
6.1.4. Wyniki badań sumarycznej zawartości LZO w oparach asfaltów - metodyka SHS-GC-FID	105
6.2 Porównanie profili LZO dla produktów bitumicznych	106
6.3 Identyfikacja lotnych związków organicznych i opracowane metody kontroli składu ścieków pooksydacyjnych.....	111
6.3.1. Identyfikacja LZO w ściekach pooksydacyjnych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LLE-GC-MS)	112
6.3.2. Identyfikacja LZO w ściekach pooksydacyjnych z zastosowaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS).....	115
6.3.3. Identyfikacja i rozkład stężeń LZS w oparach ścieków - metodyka SHS-GC-PFPD.....	120
6.3.4. Identyfikacja i rozkład stężeń LZA w oparach ścieków - metodyka SHS-GC-NPD	123
6.3.5. Wyniki badań sumarycznej zawartości LZO w oparach ścieków - metodyka SHS-GC-FID	124
6.4 Porównywanie profilu LZO pomiędzy materiałami bitumicznymi, a ściekami pooksydacyjnymi powstającymi przy ich produkcji	126
6.5 Imisja w wybranych miejscach potencjalnego uwalniania lotnych związków chemicznych o charakterze odorowym i eko-toksycznym	128
6.5.1. Wyniki badań stanu jakości powietrza w rejonie emisji oparów uwalnianych z gorących lepiszczy bitumicznych.....	128
6.5.2. Wyniki badań stanu jakości powietrza w rejonie emisji LZO uwalnianych podczas oczyszczania ścieków pooksydacyjnych	141

6.6 Nowa metodyka wyznaczania rozkładu temperatury destylacji metodą destylacji symulowanej (SIMDIS)	155
6.6.1 Wyniki analiz próbek rzeczywistych	159
7. STRESZCZENIE I WNIOSKI KOŃCOWE	163
8. ABSTRACT AND CONCLUSIONS.....	173
LITERATURA.....	182
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	202
PUBLIKACJE W CZASOPISMACH NAUKOWYCH.....	202
ZGŁOSZENIA PATENTOWE	203
KOMUNIKATY KONFERENCYJNE OPUBLIKOWANE W STRESZCZENIU W MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH.....	203
RAPORTY Z PRAC BADAWCZO-ROZWOJOWYCH, OPINII I EKSPERTYZ.....	206

INDEKS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Akronim / Skróót	Pełna nazwa	
	Termin w języku polskim	Termin w języku angielskim
1-OHP	1-hydroksypiren	<i>1-hydroxypyrene</i>
AED	detektor emisji atomowej	<i>Atomic Emission Detector</i>
AFF	pomiar fluorescencji oparów asfaltu	<i>Asphalt Fume Fluorescence</i>
B(a)P	benzo[a]piren	<i>Benzo[a]pyrene</i>
BSM	substancje ekstrahowalne benzenem	<i>Benzene Soluble Matter</i>
BTEX	benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny	<i>Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes</i>
CN	żel krzemionkowy modyfikowany grupą propylo-nitrylową	<i>propyl-nitrile HPLC stationary phase</i>
DCM	dichlorometan	<i>DiChloroMethane</i>
DHS	dynamiczna analiza fazy nadpowierzchniowej	<i>Dynamic Headspace</i>
DMSO	sulfotlenek dimetylu	<i>DiMethyl SulfOxide</i>
EC-GC	chromatografia gazowa z kolumną bez fazy stacjonarnej	<i>Empty Column Gas Chromatography</i>
EPDM	terpolimer etylen-propylen-dien	<i>Ethylene-propylene diene terpolymer</i>
EVA	kopolimer etylenu i octanu winylu	<i>Ethylene Vinyl Acetate</i>
FBP	końcowa temperatura destylacji	<i>Final Boiling Point</i>

FID	detektor płomieniowo-jonizacyjny	<i>Flame Ionization Detector</i>
FLD	detektor fluorescencyjny	<i>FLuorescence Detector</i>
FPD	detektor płomieniowo-fotometryczny	<i>Flame Photometric Detector</i>
FTIR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera	<i>Fourier Transform InfraRed Spectroscopy</i>
GC	chromatografia gazowa	<i>Gas Chromatography</i>
GC-MS	chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas	<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>
GPC/ SEC	chromatografia wykluczania (dawniej chromatografia żelowa)	<i>Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography</i>
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
HS	analiza fazy nadpowierzchniowej	<i>Headspace Analysis</i>
HT- SIMDIS	wysokotemperaturowa destylacja symulowana	<i>High Temperature-SIMulated DIStillation</i>
IBP	początkowa temperatura destylacji	<i>Initial Boiling Point</i>
ID	metoda rozcieńczenia izotopowego	<i>Isotope Dilution</i>
IIR	kopolimer izobutylen-izopren	<i>isobutene-isoprene copolymer</i>
LZA	Lotne Związki Azotu	<i>volatile nitrogen compounds</i>
LZN	Lotne Związki Nieorganiczne	<i>volatile inorganic compounds</i>
LZO	Lotne Związki Organiczne	<i>volatile organic compounds (VOC)</i>
LZS	Lotne Związki Siarki	<i>volatile sulfur compounds (VSC)</i>

MA	mieszanka asfaltowa	-
MMA	Mieszanka Mineralno Asfaltowa	<i>Mineral-Asphalt Mixtures</i>
NIOSH	Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy Stanów Zjednoczonych	<i>U.S. National Institute for Occupational Safety and Health</i>
P&T	technika wymywania z jednoczesnym wychwytem analitów	<i>Purge & Trap</i>
PAC	Policykliczne Związki Aromatyczne	<i>Polycyclic Aromatic Compounds</i>
PCV	Poli(chlorek winylu)	<i>Poly(vinyl chloride)</i>
PDMS	polidimetylosiloksan	<i>PolyDiMethylSiloxane</i>
PE	Polietylen	<i>PolyEthylene</i>
PFPD	pulsacyjny detektor płomieniowo-fotometryczny	<i>Pulsed Flame Photometric Detector</i>
PM	pył zawieszony	<i>Particulate Matter</i>
PP	Polipropylen	<i>PolyPropylene</i>
PS	Polistyren	<i>PolyStyrene</i>
PTFE	politetrafluoroetylen, teflon	<i>PolyTetraFluorEthylene</i>
RP-HPLC	Wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz odwróconych	<i>Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography</i>
SBR	kopolimer styrenu i butadienu	<i>Styrene-butadiene copolymer</i>
SBS	kopolimer styren-butadien-styren	<i>Styrene-Butadiene-Styrene copolymer</i>
SCD	chemiluminescencyjny detektor siarki	<i>Sulfur Chemiluminescence Detector</i>

SHS	statyczna analiza fazy nadpowierzchniowej	<i>Static Headspace</i>
SIMDIS	destylacja symulowana	<i>SIMulated DIStillation</i>
SPE	ekstrakcja do fazy stacjonarnej	<i>Solid Phase Extraction</i>
SPME	mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej	<i>Solid Phase MicroExtraction</i>
TCD	detektor cieplnoprzewodnościowy	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
THC	suma węglowodorów	<i>Total Hydrocarbons</i>
THF	tetrahydrofuran	<i>TetraHydroFurane</i>
TOM	suma materii organicznej	<i>Total Organic Matter</i>
TPM	suma materii zawieszanej	<i>Total Particulate Matter</i>
U.S. EPA	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych	<i>United Stated Environmental Protection Agency</i>
WWA	Wielopierścieniowe Węglowodory Aromatyczne	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)</i>

1. WPROWADZENIE

Emisja lotnych związków organicznych (LZO), ale także nieorganicznych (LZN), w tym substancji chemicznych o charakterze złośliwym, a często i ekotoksycznym, stanowi wyzwanie dla współczesnej nauki i techniki zarówno od strony minimalizacji tego niekorzystnego efektu, jak również w zakresie analityki chemicznej. Zastosowanie odpowiednich technik i metod oceny rodzaju i wielkości emisji, warunkuje podjęcie działań zmierzających do wyeliminowania problemu uwalniania lotnych związków do atmosfery. Miarodajna informacja na temat problemu emisji jest podstawą dobrowolnej, a w przypadku jej braku - wymuszonej, aktywności emitenta w celu dostosowania działalności do standardów ochrony środowiska, obowiązujących na danym obszarze. W celu podjęcia działań adekwatnych do występującego problemu emisji, konieczne jest zidentyfikowanie emitowanych grup związków chemicznych oraz określenie rozkładu stężeń. Dobór właściwej technologii wytwarzania lub oczyszczania warunkuje skuteczność zastosowanych rozwiązań i dotrzymanie standardów emisyjnych. W związku z powyższym istnieje oczywista potrzeba kontroli procesowej efektywności zastosowanych rozwiązań technologicznych.

W przypadku procesów technologicznych realizowanych w hermetycznych warunkach, do emisji lotnych związków chemicznych może dochodzić na etapie przeładunku i ekspedycji materiałów (w przypadku produkcji wielkotonażowej, realizacja poprzez transport w cysternach kolejowych lub autocysternach), podczas użytkowania produktów, a także podczas procesów ich utylizacji, oczyszczania ścieków lub gazów odlotowych powstających na poszczególnych etapach procesu technologicznego.

W sytuacji, kiedy emitowany strumień gazów odlotowych czy emitowanych oparów posiada niezbyt skomplikowany skład, redukcja emisji niepożądanych składników nie stanowi w dobie dzisiejszego zaawansowania technologii chemicznej większego problemu. Również, technologie oczyszczania ścieków o dobrze poznanym składzie można uznać za dobrze opanowane. Dużo większy problem stanowią skomplikowane pod względem składu mieszaniny gazów lub cieczy.

W zakresie podejmowanej w niniejszej pracy doktorskiej problematyki środowiskowej:

- emisji LZO i mikro kropel asfaltu podczas operacji nalewczycy asfaltów drogowych oraz dalszego wykorzystania, jako lepiszczy, podczas budowy dróg o nawierzchni asfaltowej,
 - kontroli składu i efektywności oczyszczania ścieków z instalacji oksydacji asfaltów,
- forma fizykochemiczna badanych strumieni komplikuje, zarówno procedury skutecznego oczyszczania tych strumieni, jak również metod stosowanych do charakterystyki zjawisk emisji.

Badania przeprowadzone dotychczas w naszym zespole, pozwalają na spójny opis genezy powstawania lotnych związków organicznych (LZO), w tym związków o charakterze odorowym. Wytwarzanie asfaltów, jest procesem polegającym na utlenianiu tzw. pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej (poddanej niekiedy, wstępnie, operacjom wydzielania określonych, możliwych do zagospodarowania lub niekorzystnych z punktu widzenia produkcji asfaltów frakcji) w celu uzyskania produktu o pożądanych parametrach (przede wszystkim penetracji, temperaturze mięknięcia i temperaturze łamliwości). Utlenianie odbywa się w reaktorach, do których doprowadzany jest surowiec oraz wdmuchiwane gorące powietrze (z reguły przeciwwąadowo lub z wykorzystaniem odpowiedniej konstrukcji turbin intensyfikujących wymianę masy w reaktorze oraz wprowadzających powietrze w formie niewielkich pęcherzyków – np. reaktory BITUROX®). Zarówno na etapie uzyskiwania surowca do produkcji asfaltów (destylacja próżniowa) jak również samego procesu utleniania (proces technologiczny określany jest terminem *oksydacja*), na elementach grzejnych dochodzi do częściowego krakingu termicznego masy bitumicznej, w wyniku czego powstają związki chemiczne o charakterze nienasyconym, oraz aromatyczne, a także siarkowodór, para wodna, tlenosiarczek i dwusiarczek węgla oraz inne, które ulegają dalszym przemianom w wyniku czego powstaje cała gama związków lotnych tj. ketony, aldehydy i kwasy organiczne jak również fenole i ich pochodne, związki siarko- i azoto-organiczne. Część z powstałych lotnych związków chemicznych usuwana jest z reaktora wraz z gorącym powietrzem, tworząc tzw. gazy odlotowe, które poddawane są myciu wodnym roztworem o charakterze zasadowym (Grupa LOTOS) lub absorpcji w oleju płuczkowym (PKN Orlen). W przypadku ścieku w postaci alkalicznego roztworu wodnego, jest on kierowany jest do oczyszczalni ścieków.

Duże utrudnienie w przypadku oczyszczania tego typu ścieków stanowi ich forma fizykochemiczna. W fazie "wodnej" ścieków występuje silnie zemulgowana faza organiczna,

której zawartość wynosi od kilku do 10% masowych strumienia. W jej skład wchodzi skondensowana faza olejowa - węglowodory o długości łańcucha od kilku do ok. 20-tu atomów węgla oraz inne silnie i średnio hydrofobowe związki organiczne powstałe w trakcie utleniania asfaltów.

W trakcie procesu oczyszczania ścieków, realizowanego w zbiornikach otwartych, dochodzi do uwalniania części tych związków chemicznych do atmosfery. Wyprodukowany asfalt najczęściej jest transportowany poza teren zakładu w autocysternach, których napełnianie odbywa się poprzez nalew gorącego asfaltu z króćca głowicy nalewczej. W tym etapie również może dochodzić do emisji lotnych związków organicznych rozpuszczonych w asfalcie, jak również do intensywnego wydzielania (emisji) mikrokropeł asfaltu. Sprzyja temu nalew ze stosunkowo dużej wysokości (cysterna ma wysokość ponad 1,5 m), wysoka temperatura asfaltu (ok. 180°C) jak również, niekiedy, obecność skroplonej w cysternie wody. Kontakt gorącego asfaltu z wodą powoduje jej gwałtowne odparowanie, czego efektem jest swoista destylacja z parą wodną lotnych związków chemicznych, co znacznie zwiększa emisję do atmosfery.

Przeprowadzone w Zespole badania, wskazują na niezwykle specyficzną formę oparów asfaltu, w skład, których wchodzi mikrokrople asfaltu, para wodna i lotne związki chemiczne. Taka mieszanina znacznie utrudnia skuteczne oczyszczanie gazów odlotowych.

Obecność lotnych związków organicznych, jak również mniej lotnych innych produktów krakingu termicznego tj. wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) czy lotnych związków nieorganicznych, w masie bitumicznej, ma także dalsze – dużo bardziej poważne konsekwencje środowiskowe. Możliwość minimalizacji emisji towarzyszącej nalewowi asfaltu do autocystern poprzez hermetyzację nalewu i odsysanie oraz utylizację oparów i mgły, jest niemożliwa do osiągnięcia w przypadku wykorzystania masy bitumicznej podczas budowy dróg lub pokrywania/uszczelniania dachów czy innych operacji technologicznych użytkowania asfaltu. W celu wykorzystania masy bitumicznej, jako lepiszcza, stosowanego przy budowie dróg o nawierzchni asfaltowej, konieczne jest podgrzanie bitumu w celu zmniejszenia jego lepkości, co umożliwia jego adhezję do kruszywa i wytworzenie tzw. mieszanki mineralno asfaltowej, stosowanej przede wszystkim, jako nieporowata warstwa ścierna (górna) nawierzchni drogowych. Masa bitumiczna przed połączeniem z kruszywem jest podgrzewana - w zależności od technologii - do temperatury od 120-180°C. W tych warunkach uwalniane są opary asfaltu w wytwórni mieszanek

mineralno-asfaltowych. Budowa nawierzchni jest również procesem prowadzonym w podwyższonej temperaturze. W miejscu budowy ma miejsce emisja oparów asfaltu do atmosfery – oznacza to bezpośrednią ekspozycję pracowników budujących drogi na opary mogące zawierać groźne dla ich zdrowia substancje chemiczne, a także mgłę w postaci nano-cząstek i mikrokropeł pokrywających cienką warstwą błony śluzowe i skórę.

Powyższe zagadnienia tylko w pewnym stopniu znalazły zainteresowanie wśród zespołów badawczych zajmujących się analityką środowiska. Największą uwagę zwracano, jak dotąd, na ocenę wpływu oparów asfaltu na zdrowie robotników pracujących przy budowie dróg. Analizowano głównie wielkość emisji związków z grupy WWA. Dużo mniejszą uwagę zwracano na skład fazy lotnej oparów asfaltu podczas budowy dróg, zakładając, że produkt powstały z utleniania pozostałości próżniowej ropy naftowej nie powinien ich zawierać.

W odniesieniu do powstających podczas produkcji asfaltów ścieków po-oksydacyjnych oraz do procesów ekspedycji materiałów bitumicznych istnieje niewiele prac naukowych.

W niniejszej pracy doktorskiej podjęto próbę rozszerzenia wiedzy na temat składu oparów asfaltu uwalnianych podczas ekspedycji produktów bitumicznych oraz budowy dróg o nawierzchni bitumicznej oraz składników alkalicznych ścieków po-oksydacyjnych, które stanowią swego rodzaju "uzupełnienie" problematyki, ponieważ substancje powstające w procesie krakingu i oksydacji, szczególnie składniki lotne, zostają w istotnej części zatrzymywane w tych ściekach. Opracowano m.in. nowe metodyki, a także narzędzia do kontroli emisji lotnych związków chemicznych i mgły asfaltu do atmosfery z produktów bitumicznych i ścieków po-oksydacyjnych.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Rodzaje asfaltów, technologie ich wytwarzania, dystrybucji oraz wykorzystania

Asfalt definiuje się, jako materiał uzyskiwany bezpośrednio ze złoża głębinowego (skały, piaski bitumiczne) lub powierzchniowego (jeziora asfaltowe) – określany wówczas, jako *asfalt naturalny*, albo, jako produkt otrzymywany w wyniku destylacji ropy naftowej, jako z tzw. pozostałości próżniowej – określany, jako *asfalt naftowy* lub *ponaftowy* (asfalt pochodzenia naftowego) (CAS no. 8052-42-4). Określenie „naturalny” ma raczej znaczenie wyłącznie historyczne, ponieważ ropa naftowa także ma pochodzenie naturalne. W zależności od regionu stosuje się określenia bitum (ang. *bitumen* – w Europie) lub asfalt (ang. *asphalt* – głównie w USA), które stosuje się zamiennie do określania masa bitumiczna. Potocznie terminem asfalt określa się także mieszanekę masy bitumicznej i kruszywa stosowaną do budowy dróg. W języku polskim stosowane są zamiennie określenia masa bitumiczna i asfalt.

2.1.1 Zarys historyczny - początki zainteresowania materiałami bitumicznymi - asfalty naturalne

Już w starożytności, łatwo dostępne, powierzchniowe masy bitumiczne były wykorzystywane w podobnych celach, jak ma to miejsce współcześnie – tj., jako substancja łącząca kawałki kruszywa oraz warstwa izolacji nieprzepuszczalnej dla wody. W literaturze, najczęściej, jako moment zainteresowania ludzkości asfaltem podaje się rok 1595, kiedy sir Walter Raleigh odnotował napotkane w Trynidadzie jezioro asfaltowe. Odkryty materiał uznał za doskonały („*most excellent good*”) środek do pokrywania połączeń w statkach w miejscach gdzie wymagana jest nieprzepuszczalność dla wody. W połowie dziewiętnastego wieku masy bitumiczne zaczęto stosować przy konstrukcji nawierzchni dróg. Od tamtej pory, wraz z rozwojem technologii i ze wzrostem stopnia przeróbki ropy naftowej, w coraz większym stopniu zaczęto stosować w budownictwie pozostałość z destylacji próżniowej ropy naftowej – głównie przy budowie dróg oraz jako pokrycia dachów i impregnaty, jako warstwy izolacyjne i inne. Istnieje ponad 250 innych zastosowań asfaltów [1].

W przypadku asfaltów naturalnych, obecnie wykorzystywane są głównie masy bitumiczne uzyskiwane z jezior asfaltowych (Trinidad Epure) oraz wydobywane w postaci stałej ze złóż głównie na wschodzie stanu Utah w USA (Gilsonit). Ciężkie frakcje możliwe do

wydobycia ze złóż podziemnych, jak również do otrzymania z tzw. piasków roponośnych, czy łupków bitumicznych, jak na razie dopiero nabierają znaczenia. Aktualne, rosące, zainteresowanie tego typu złożami - w kontekście rosnących cen ropy naftowej, jako źródła paliw - może przyczynić się do wzrostu produkcji także ciężkich produktów ropopochodnych z tego rodzaju źródeł. Będzie to związane z koniecznością zagospodarowania ciężkich frakcji powstających podczas eksploatacji tego typu złóż, co będzie się przekładało na opłacalność produkcji asfaltów z tych źródeł.

Asfalt uzyskiwany z jezior asfaltowych jest gotowy do dalszego wykorzystania po oczyszczeniu surowca z wody oraz elementów roślin i fragmentów mineralnych. Surowy asfalt podgrzewa się do 160°C, co pozwala na usunięcie wody. Płynny asfalt jest oczyszczany z obcych materiałów stałych tj. biomasa, kamienie z zastosowaniem systemu krat. Uzyskany w ten sposób surowiec nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania, ponieważ jest zbyt twardy i kruchy. Stanowi jednak cenny składnik stosowany przy komponowaniu ("blendingu") asfaltów.

2.1.2 Asfalty naftowe

Najpowszechniej stosowanymi asfaltami są, jednak, asfalty "pochodzenia naftowego". Ze względu na niezadowalające parametry użytkowe pozostałości z destylacji próżniowej, otrzymywanej z większości rodzajów ropy naftowej, konieczne jest utlenianie pozostałości próżniowej, często z dodatkowymi produktami. Istnieje również, kilka rodzajów ropy naftowej, nieprzydatnych do wytwarzania asfaltów z pozostałości próżniowej. Do reaktorów wprowadza się gorącą masę bitumiczną oraz wdmuchuje się gorące powietrze. Temperatura w reaktorach jest utrzymywana w zakresie 200-260°C. Produkt uzyskiwany w tym procesie, niekiedy określa się nazwą asfalty dmuchane (air-blown/air-refined bitumen/asphalt) (CAS no. 64742-93-4) [2]. W starszych rozwiązaniach, konstrukcja reaktorów nie była skomplikowana – był to zbiornik z przestrzenią reakcyjną typu cylindrycznego lub tabularnego, do którego wprowadzano podgrzany i często wstępnie wymieszany z powietrzem surowiec (pozostałość próżniową), który kontaktowano w przeciwnym kierunku z nadmiarem powietrza. Wsad podaje się w górnej części reaktora na wysokości "lustra" utlenianego asfaltu, a od dołu wdmuchuje powietrze, które jest czynnikiem reakcyjnym, ale także odpowiada za intensyfikację wymiany masy poprzez mieszanie wsadu. Nowoczesne rozwiązania wykorzystują reaktory wyposażone w wysokosprawne turbiny (np. reaktory

BITUROX®) mające na celu efektywne zdyspergowanie powietrza w utlenianej masie bitumicznej. Oksydacja asfaltów jest procesem silnie egzotermicznym, stąd istnieje konieczność kontroli temperatury procesu – odbiór ciepła z przestrzeni reakcyjnej odbywa się poprzez płaszczyznę chłodzoną powietrzem lub/i poprzez „dostrzyk” wody, która odbiera ciepło bezpośrednio z asfaltu. Na chemizm procesu oksydacji asfaltów składają się głównie reakcje utleniania, odwodornienia, kondensacji oraz polimeryzacji. Wprowadzany tlen łączy się z atomami wodoru tworząc parę wodną, zmniejszając jednocześnie tzw. stopień nienasycenia związków obecnych we wsadzie. Powoduje to wewnętrzne i międzycząsteczkowe „usieciowanie” składników asfaltu. Sumarycznie, efekt procesu sprowadza się do podwyższenia średniej masy cząsteczkowej asfaltenów już obecnych w asfalcie, a także konwersji składników polarnych – głównie żywic, ale także związków aromatycznych do asfaltenów. Zawartość związków nasyconych w utlenionym asfalcie jest porównywalna z wyjściową we wsadzie do oksydacji. Zwiększa się natomiast zawartość tlenu (w postaci związanej).

Produkt uzyskiwany w wyniku procesu oksydacji posiada założone parametry użytkowe w wyniku kilku alternatywnych rozwiązań stosowanych w przemyśle

- utleniania do momentu uzyskania oczekiwanych właściwości (opcja wymaga bardzo efektywnej kontroli procesu oraz odpowiedniej optymalizacji w trakcie testów instalacji) lub
- przedłużonego utleniania, co prowadzi do powstania materiału silniej przetworzonego, a następnie: skomponowania oczekiwanego produktu z zastosowaniem dodatku surowej pozostałości próżniowej.

Niekiedy istnieją także inne strumienie, często mające charakter „odpadowy” z procesów rafinacji ropy naftowej lub konwersji, możliwe do zagospodarowania poprzez ich dodatek do asfaltów o określonych właściwościach użytkowych. Mieszanie strumieni stosuje się w zależności od ich typu – niektóre typy materiałów dodaje się przed etapem utleniania (np. produkt odasfaltowania propanem - asfalt PDA czy ekstrakty furfurolowe), a niektóre miesza się z asfaltem utlenionym (jak ma to miejsce np. w przypadku surowej pozostałości próżniowej). Okazuje się, że w wielu przypadkach uzyskuje się wysoko-jakościowe produkty poprzez domieszki do asfaltu frakcji o znikomej wartości handlowej [3].

2.1.3 Asfalty modyfikowane

W ostatnich latach, na znaczeniu zyskały asfalty modyfikowane. Są to materiały wytwarzane z asfaltów utlenionych i modyfikatora. Istnieje szereg dodatków do asfaltów, tj. mączka wapienna, pył węglowy, lignina, siarka, zmielone opony samochodowe (służą głównie, jako wypełniacze) oraz dodatki zmieniające właściwości lepko-sprężyste asfaltu; organiczne aminy i amidy, przeciwutleniacze na bazie fenoli, amin, a także cynku i ołowiu; związki metaloorganiczne manganu i kobaltu, włókna pochodzenia nieorganicznego, asfalt naturalny (Gilsonit, Trynidad Epure) [4]. Najczęściej są to jednak modyfikatory na bazie polimerów. Stosuje się modyfikatory z grupy polimerów termoplastycznych (PE, PP, PCV, PS, EVA); termoutwardzalnych (żywice epoksydowe) oraz elastomery naturalne (kauczuk) i syntetyczne (SBR, SBS, EPDM, IIR). Do najczęściej stosowanych należy kopolimer styren – butadien – styren (SBS) w formie liniowej albo „gwieździstej”. Asfalty modyfikowane polimerami nazywa się "polimeroasfaltami" - odpowiednio w przypadku zastosowania do modyfikacji elastomerów lub plastomerów - "elastomeroasfaltami" i "plastomeroasfaltami". Modyfikator stanowić mogą także zmielone odpady gumowe lub włókna na bazie poliestrów lub polipropylenu. Zmielony polimer dodaje się do masy bitumicznej "na gorąco" (w temperaturach 140-200°C), a następnie całość wprowadza się do młyna szybko-ścinającego, w którym następuje wymieszanie ziaren składników z fazą ciągłą. Jednak, najczęściej nie dochodzi do pełnej homogenizacji. Produkt "dojrzewa" w zbiornikach magazynowych przez okres czasu ok. kilku do kilkunastu godzin. Można wyróżnić mieszaniny fizyczne oraz usieciowane.

Stosowane są także technologie modyfikacji pozostałości próżniowej na drodze innych, niż utlenianie powietrzem, reakcji chemicznych np. poprzez dodatek monomerów (reakcja addycji), siarki (wulkanizacja), kwasu azotowego (nitrowanie). Asfalty modyfikowane charakteryzują się znacznie lepszymi właściwościami użytkowymi w porównaniu z asfaltami utlenianymi. Elastomery w warunkach eksploatacji nawierzchni drogowych, odznaczają się tzw. sprężystością "natychmiastową" oraz "opóźnioną" (zwaną nawrotem sprężystym). Mają także szeroki temperaturowy zakres lepko-sprężysty oraz korzystnie wpływają na odporność mieszanek mineralno asfaltowych (MMA) na odkształcenia trwałe, pękanie zmęczeniowe, a także na pękanie indukowane termicznie [5]. Jednak, są z reguły znacznie bardziej kosztowne, stąd stosowaną są tylko w wybranych miejscach podczas budowy dróg.

2.1.4 Zastosowanie asfaltów naftowych do budowy dróg o nawierzchni bitumicznej

Przygotowanie materiału do produkcji nawierzchni polega na zmieszaniu masy bitumicznej podgrzanej do temperatury 140-180°C z podgrzanym do temperatury 135-165°C kruszywem i powstaje tzw. mieszanka mineralno-asfaltowa (MMA). Operację wykonuje się w wytwórni MMA, z której gotowa mieszanka jest transportowana do miejsca, w którym zostanie wykorzystana. Mieszankę MMA wykłada się na złożone z kilku warstw izolacji i kruszywa zagęszczone i utwardzone uprzednio podłoże za pomocą maszyn zwanych rozkładarkami (ang. *pavers*). Ważne jest zapewnienie równej powierzchni każdej warstwy, a szczególnie warstwy ścieralnej drogi i jednorodnego zagęszczenia wstępnego, w celu nadania mieszance wystarczającej stabilności. Jest to warunek konieczny dla powodzenia procesu zagęszczania podłoża z wykorzystaniem walców.

Lepsze efekty zapewniają rozkładarki gąsienicowe w porównaniu z rozkładarkami kołowymi. Także ich właściwości trakcyjne pozwalają na pracę w bardziej wymagających warunkach. Za równomierność warstwy mieszanki odpowiada deska rozkładająca. Jej dolna część mająca kontakt z mieszanką MMA, jest ogrzewana palnikami na paliwo płynne lub palnikami gazowymi albo elektrycznie. Zapobiega to przywieraniu gorącej mieszanki do płyt. Może to jednak - w przypadku zbyt wysokiej temperatury powierzchni - prowadzić do częściowego rozkładu termicznego masy bitumicznej na styku faz, a także intensyfikować emisję LZO do atmosfery. Normalne prędkości układania nawierzchni wynoszą od 4 do 20 m/min. Ostateczne zagęszczenie warstwy nawierzchni wykonuje się przy pomocy walców. Istnieją dwie odmiany – walce wibracyjne i statyczne walce stalowe lub z połączone z walcem ogumionym. Dużo bardziej wydajnym, a także zapewniającym większą jakość nawierzchni jest walec wibracyjny.

2.1.5 Emulsje asfaltowe i asfalty upłynnione - rozwiązania alternatywne do technologii budowy nawierzchni "na gorąco"

Inną grupę produktów bitumicznych stosowanych powszechnie przy budowie i remontach dróg o nawierzchni bitumicznej są emulsje asfaltowe. W skład emulsji wchodzi asfalt i woda. Fazę rozproszoną (zdyspergowaną) stanowi asfalt. Dobrej jakości emulsje asfaltowe zawierają cząstki fazy rozproszonej o wymiarach od 0,1 do 5,0 µm. Emulsję wytwarza się w młynach koloidalnych lub homogenizacyjnych – jest to proces wysoce

energochłonny. W celu zapewnienia stabilności emulsji mieszanina musi być odpowiednio podgrzana (zmniejszenie napięcia powierzchniowego do wartości pozwalającej na dobre zemulgowanie), a także konieczne jest zastosowanie emulgatora. Jako emulgatory stosuje się związki powierzchniowo czynne, składające się z części hydrofilowej i hydrofobowej. Część hydrofobową najczęściej stanowi węglowodorowy łańcuch alifatyczny. Optymalna długość łańcucha węglowodorowego w emulgatorze wynosi od 12 do 18 atomów węgla. Część hydrofilową najczęściej stanowią grupa karboksylowa (-COOH) lub aminowa (-NH₂). W zależności od ładunku zdysocjowanej grupy polarnej emulgatora wyróżnia się emulgatory anionoaktywne (anionowe) i kationoaktywne (kationowe). Emulgatory anionowe to najczęściej sole sodowe lub potasowe kwasów tłuszczowych (mydła, R-COONa). Do najczęściej stosowanych emulgatorów kationowych zalicza się chlorowodorki amin alifatycznych w postaci soli kwasów nieorganicznych (R-NH₃Cl). Łańcuch hydrofobowy emulgatora odpowiada za oddziaływanie z substancjami zawartymi w asfalcie. W zależności od typu emulgatora cząsteczki asfaltu przyjmują ładunek dodatni (emulgatory kationowe) lub ujemny (emulgatory anionowe). Wokół naładowanej cząsteczki gromadzą się przeciwjony emulgatora. Jednoimienne naładowanie cząsteczek asfaltu zapobiega ich łączeniu (koagulacji), przez co zapewnia trwałość emulsji. Emulgator stanowi od 0,2 do 3% masowych asfaltu. Zawartość asfaltu w emulsji wynosi od 45 do 72%. Do wytwarzania emulsji potrzebny jest także upłynniacz (najczęściej benzyna techniczna) w ilości 0,1% masowego emulsji. Rozpad emulsji po zmieszaniu z kruszywem następuje na skutek odparowania wody, a także poprzez reakcje pomiędzy składnikami emulsji a jonami ziaren minerałów wchodzących w skład kruszywa.

Innym rozwiązaniem – wychodzącym obecnie z użycia – jest zastosowanie tzw. asfaltów upłynnionych. Rozwiązanie polega na zastosowaniu roztworu asfaltów w lotnych lub średniolotnych rozpuszczalnikach organicznych. Wiązanie asfaltu zaaplikowanego w formie upłynnionej odbywa się na drodze odparowania rozpuszczalnika. Po zakończeniu procesu asfalt posiada formę bliską wyjściowej. Rozwiązanie to eliminuje potrzebę stosowania wysokich temperatur podczas operacji drogowych. Dużą wadą, która jest głównym powodem odchodzenia od stosowania technologii asfaltów upłynnionych jest jednak znaczna emisja LZO do atmosfery na skutek odparowania rozpuszczalnika organicznego.

2.2 Problemy środowiskowe związane z wytwarzaniem, magazynowaniem, dystrybucją i transportem oraz wykorzystaniem mas bitumicznych

Wydajności projektowe instalacji oksydacji asfaltów, są osiągalne jedynie w początkowym okresie eksploatacji nowych lub wyremontowanych instalacji. Jest to związane z problemem koksowania wsadu na wymiennikach ciepła, co zmniejsza wydajność instalacji wraz z czasem jej użytkowania i wymusza okresowe remonty wykonywane z reguły raz do roku.

2.2.1 Problem krakingu termicznego i powstawania lotnych związków chemicznych na etapie wytwarzania asfaltów naftowych

Właśnie rozkład (kraking) termiczny wsadu i przetwarzanego strumienia procesowego na elementach grzejnych jest przyczyną istotnych problemów środowiskowych. W wyniku krakingu termicznego powstają lotne i nielotne związki chemiczne o charakterze nienasyconym - głównie alkeny (olefiny) i związki aromatyczne, w tym benzen, a także policykliczne związki aromatyczne (PCA; ang. *polycyclic aromatic compounds*, PAC), podstawione alkilowo lub naftyłowo związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA; ang. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAHs), a także - uznawane za kancerogenne – niepodstawione WWA [6-11]. Związki chemiczne o charakterze nienasyconym, powstałe podczas utleniania ulegają dalszym przemianom, w tym głównie utlenianiu, a także reakcjom kondensacji i addycji. Powoduje to generowanie szerokiego spektrum lotnych, a także nielotnych, związków organicznych. W wyniku termicznego rozkładu wysokocząsteczkowych związków siarki i azotu powstają odpowiednie lotne związki chemiczne zawierające te pierwiastki. W dużych ilościach powstaje także siarkowodór, a oprócz tego w niewielkich tlenosiarczek i dwusiarczek węgla, tlenek i dwutlenek węgla, para wodna i inne [12, 13].

Znaczna część powstałej frakcji lotnej jest "usuwana" z reaktora wraz z parą wodną i gazami pooksydacyjnymi. Gazy poreakcyjne poddawane są oczyszczaniu, najczęściej z zastosowaniem skrubarów. Oczyszczanie ma na celu kondensację fazy organicznej i mgły asfaltu. Jako ciecz absorbująca stosuje się olej płuczkowy albo wodny roztwór o silnie zasadowym pH (najczęściej roztwór wodorotlenku sodu). Zaletą "mycia" gazów odlotowych alkalicznym roztworem wodnym jest możliwość absorpcji siarkowodoru na drodze reakcji chemicznej oraz innych składników „kwaśnych” obecnych w gazach odlotowych.

Oczyszczone wstępnie gazy odlotowe są następnie utylizowane na drodze termicznej w dopalaczu (w tzw. "pochodni"). Usunięcie dzięki reakcji z NaOH z kierowanych do spalania gazów odlotowych siarkowodoru ogranicza emisję tlenków siarki do atmosfery. W przypadku mycia wodnego-ługowego powstają ścieki pooksydacyjne o skomplikowanym składzie [14]. Ich oczyszczanie jest utrudnione nie tylko z uwagi na złożony skład, ale i ze względu na formę fizykochemiczną - wysoki stopień zemulgowania fazy organicznej w fazie wodnej ścieków. Zagadnienia związane z analityką składu i opracowaniem metod kontroli procesu oczyszczania tego typu ścieków stanowi jeden z problemów badawczych podejmowanych w niniejszej pracy doktorskiej.

2.2.2 Emisja lotnych związków chemicznych z gorących materiałów bitumicznych

Część lotnych związków chemicznych pozostaje rozpuszczona w asfalcie i może być uwalniana podczas kolejnych operacji na terenie zakładu produkcyjnego tj. magazynowania [15-17] i ekspedycji oraz podczas wykorzystania asfaltu – przy budowie dróg o nawierzchni bitumicznej ("asfalty drogowe"), do pokrywania dachów, izolacji nieprzepuszczalnych dla wody ("asfalty przemysłowe").

Gorąca masa bitumiczna jest kierowana z reaktorów oksydacji do zbiorników magazynowych. Asfalty są przechowywane w temperaturze 130-168°C w zbiornikach magazynowych z dachem stałym. W trakcie wielogodzinnego, a czasem znacznie dłuższego okresu, przechowywania lotne związki chemiczne zawarte w asfalcie mają tendencję do odparowywania (w zależności od prężności par poszczególnych związków oraz polarności), a układ asfalt – gazowa faza nadpowierzchniowa w zbiorniku dąży do równowagi termodynamicznej. Zbiorniki magazynowe wyposażone są w zawory zabezpieczające zbiornik przed wahaniami ciśnienia atmosferycznego oraz wewnętrznego. W momencie wzrostu ciśnienia w zbiorniku jeden z zaworów otwiera się i uwalnia część fazy gazowej ze zbiornika – towarzyszy temu emisja lotnych związków organicznych, a także LZN, w tym siarkowodoru do atmosfery (jeśli H₂S nie został związany w asfalcie poprzez specjalny dodatek reakcyjny. Ten efekt określa się, jako tzw. *duży oddech zbiornika*. W przypadku spadku ciśnienia w zbiorniku (np. na skutek wypompowywania zawartości) drugi z zaworów otwiera się i zaciąga powietrze z atmosfery (tzw. *mały oddech*). Zjawisko „oddychania” zbiorników, z punktu widzenia oddziaływania na środowisko, ma największe znaczenie w przypadku magazynowania komponentów i produktów naftowych stosowanych, jako paliwa

(benzyna, paliwo do silników odrzutowych). W przypadku magazynowania asfaltów wielkość emisji zależy od temperatury przechowywania produktów w zbiornikach magazynowych. Niższe temperatury przechowywania sprzyjają niższej emisji, ponieważ stężenia składników w fazie nadpowierzchniowej będą w tych warunkach niższe. Szczęśliwie, z punktu widzenia procesowego i ekonomiki zakładu, niższe temperatury składowania materiału, przeciwdziałają przegrzewaniu oraz skutkują niższymi kosztami energii potrzebnej na utrzymywanie podwyższonej temperatury materiału [1]. Jednak w przypadku długiej drogi transportu w nieogrzewanych cysternach mimo ich izolacji termicznej musi nastąpić podgrzanie materiału.

2.2.2.1 Emisja zanieczyszczeń powietrza na etapie wytwarzania i magazynowania asfaltów

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (ang. *United States Environmental Protection Agency*, U.S. EPA) opracowała współczynniki dla procesów utleniania asfaltów pozwalające na oszacowanie emisji pyłu zawieszonego (PM, ang. *Particulate Matter*), sumy LZO oraz tlenku węgla. Współczynniki zestawiono w opracowaniach serii AP-42 [18]. Tego typu opracowanie przygotował również m.in. amerykański koncern Owens Corning [12] - uzupełnione o dane emisji tlenków siarki i azotu. W przytoczonych opracowaniach zakłada się spalanie powstających przy utlenianiu asfaltów, lotnych związków chemicznych, po uprzedniej kondensacji fazy olejowej. Z tego powodu tylko chlorowódz, który może być potencjalnie emitowany do atmosfery po dopalaniu, został zidentyfikowany, jako niebezpieczne zanieczyszczenie powietrza. Jego obecność w gazach odlotowych jest związana z zastosowaniem katalizatorów (głównie chlorku żelaza i magnezu), wspomagających proces utleniania. Katalizatory są, jednak, stosowane w zasadzie wyłącznie, w przypadku produkcji asfaltów przemysłowych.

Wpływ katalizatorów pozostających w masie bitumicznej po procesie utleniania na właściwości asfaltów drogowych, jak dotąd nie został zbadany. Stąd w przypadku produkcji asfaltów drogowych, utlenianie prowadzi się bez katalizatora.

Współczynniki emisji przedstawione w AP-42 nie uwzględniają udział emisji związanej ze spalaniem paliwa stosowanego do podtrzymania płomienia pieca dopalającego (pochodni). Jest to natomiast uwzględnione w opracowaniu Owens Corning. W przypadku stosowania nieodsiarzonych frakcji naftowych (oleje procesowe), w których zawartości siarki w postaci związków siarko-organicznych jest wysoka, udział emisji związany z dopalaniem

gazów powoduje, że współczynniki emisji podane w AP-42 są znacznie zaniżone. Podobnie wygląda to w przypadku emisji tlenków azotu. W przypadku stosowania bardziej przyjaznych środowisku rozwiązań, jakim jest opalanie pieców gazem ziemnym, emisja tlenków siarki będzie znacznie niższa. Wielkość emisji tlenków siarki, będzie zminimalizowana, także w przypadku zastosowania alternatywnego procesu oczyszczania gazów wylotowych z reaktorów oksydacji - tj. kondensacji oparów i absorpcji uwalnianego siarkowodoru w roztworze wodnym o silnie zasadowym odczynie pH. Praktycznie 100 procentowa absorpcja siarkowodoru (a także merkaptanów) przez roztwór ługu w sposób drastyczny obniża wielkość emisji tlenków siarki do atmosfery z dopalacza gazów i ogranicza go tylko do minimalnej wartości, właściwej dla tzw. "komponenty paliwowej".

Współczynniki emisji dla instalacji utleniania asfaltów zestawione w AP-42 oznaczone są kategoriami ocen "D" i "E", co oznacza, że są one obarczone dużą niepewnością. Indeks "D" oznacza, że jakość danych znajduje się poniżej średniej dla tego typu opracowań - niewielka liczba punktów danych oraz ich "nie-losowy" charakter. Indeks "E" oznacza niską jakość danych - stosowanie nienormowanych metod analitycznych stosowanych do oznaczeń ilościowych, niewielka liczba punktów danych i "nie-losowy" charakter. Wartości współczynników emisji zestawione w AP-42 wynoszą:

- pył zawieszony: 12 kg/Mg asfaltu
- suma lotnych związków organicznych (LZO): 1,7 kg/Mg asfaltu
- tlenek węgla: 0,135 kg/Mg

W przypadku wyników badań zestawionych przez Owens Corning obliczona wielkość emisji poszczególnych zanieczyszczeń do powietrza w przeliczeniu na tonę wytwarzanego asfaltu wynoszą (w nawiasie podano liczbę punktów pomiarowych oraz wartość średnią zwiększoną o wartość trzech odchyłeń standardowych);

- pył zawieszony (PM): 0,05 kg/Mg asfaltu (N = 24; 0,145 kg/Mg)
- suma lotnych związków organicznych (LZO): 0,015 kg/Mg asfaltu (N=12; 0,07 kg/Mg)
- tlenek węgla (CO): 0,295 kg/Mg asfaltu (N=18; 1,545 kg/Mg)
- tlenki siarki (SO_x): 0,430 kg/Mg asfaltu (N=12; 0,67 kg/Mg)
- tlenki azotu (NO_x): 0,025 kg/Mg asfaltu (N=11; 0,08 kg/Mg)

Różnice w wartościach dla poszczególnych zanieczyszczeń wynikają zarówno z metodyki generowania i opracowania wyników, jak również założeń brzegowych w odniesieniu do procesu oksydacji asfaltów. W przypadku zastosowania kondensacji oparów składników gazów po-oksydacyjnych i dopalania gazów odlotowych, konieczne okazuje się uwzględnienie w oddziaływaniu na środowisko emisji tlenków siarki, a w mniejszym stopniu także tlenków azotu. Porównanie współczynników emisji AP-42 dla PM, LZO i CO z danymi Owens Corning pokazuje, że wielkości emisji pozostałych wskaźników w AP-42 są przeszacowane, w tym szczególnie dla pyłu zawieszonego. Może to wynikać zarówno z założeń obliczeniowych przyjętych w AP-42, jak również znacznych różnic technologicznych instalacji oksydacji asfaltów, dla których EPA przez lata zbierała dane.

Asfalt utleniony jest kierowany z reaktorów oksydacji do zbiorników magazynowych. Jak już wspomniano powyżej, na tym etapie także dochodzi do emisji LZO związanej z uwalnianiem lotnych substancji do atmosfery na skutek tzw. "oddychania" zbiornika. Uwalniany może być także siarkowodór i tlenek węgla. W literaturze istnieje niewiele prac związanych z tym problemem. Istnieją empiryczne zależności obliczeniowe pozwalające na oszacowanie emisji tlenku węgla, siarkowodoru jak również sumy LZO ze zbiorników magazynowych (założenia i wymagane dane opisano w kolejnym podrozdziale niniejszej pracy) opracowane przez US EPA. Porównanie wyników pomiarów rzeczywistych z wartościami obliczonymi na podstawie zależności z AP-42 zostało wykonane przez koncern Owens Corning [13] dla sumy LZO. Porównanie rezultatów wykazało, że w przypadku zastosowania metody obliczeniowej na bazie Ap-42 wielkość emisji jest przeszacowana blisko czterokrotnie. W trakcie badań Owens Corning zbadało także wielkość emisji tlenku węgla i siarkowodoru. Zestawienie wyników uzyskanych w ramach opisywanych badań zestawiono poniżej:

- siarkowodór (H_2S): 0,0495 kg/h
- tlenek węgla (CO): 0,09 kg/h
- suma lotnych związków organicznych (LZO): 1,659 kg/h

Powyższe wartości wskazują na istotną wielkość emisji LZO do atmosfery. Udział emisji LZO ze zbiorników magazynowych asfaltu nie jest jednak wielkością znaczącą w bilansie emisji wykonywanym dla rafinerii - emisja LZO ze zbiorników z dachem stałym na lekkie produkty naftowe jest znacznie wyższa [19]. Badania nad emisją LZO ze zbiorników

magazynowych asfaltu prowadził także koncern Shell [15]. Wielkość emisji lotnych związków organicznych oznaczono dla trzech typów asfaltów i wynosiła:

- asfalty utleniane: 0,043 kg/h
- pozostałość z procesu visbreakingu (upłynniania pozostałości próżniowej na drodze krakingu): 0,169 kg/h
- asfalt surowy nieutleniany: 0,174 kg/h.

Jednocześnie nie stwierdzono różnic jakościowych w składzie fazy lotnej powyższych materiałów bitumicznych. Uzyskane wielkości emisji są niższe od danych opublikowanych przez Owens Corning. Co ciekawsze, dla asfaltów utlenianych, które w trakcie produkcji są narażone na kraking termiczny w porównaniu z asfaltami nieutlenianymi wielkość emisji LZO okazała się mniejsza. Może to wynikać z różnego czasu magazynowania poszczególnych asfaltów, co jak wskazują autorzy w największym stopniu wpływało na wyniki badań [15]. W ciągu 153 godzin wielkość emisji malała szesnastokrotnie. W oparach zidentyfikowano związki z grupy BTEX (Benzen, Toluen, Etylobenzen, Ksylen), których zawartość w oparach oszacowano na poziomie 6% emitowanych LZO w przypadku asfaltów utlenionych i 12,5-13,9% dla pozostałych dwóch rodzajów materiałów bitumicznych. Inaczej wyglądały wzajemne relacje oznaczonej zawartości siarkowodoru - 2% zawartości fazy gazowej dla asfaltów utlenionych i 0,1 - 0,8% dla pozostałych materiałów. Pozostałe lotne związki siarki mieściły się w przedziale 7 - 14% zawartości fazy lotnej. Związki z grupy BTEX, szczególnie benzen, znajdują się od wielu lat w obszarze zainteresowań służb odpowiedzialnych za monitorowanie jakości powietrza, ze względu na ich potencjalną kancerogenność.

2.2.2.2 Emisja zanieczyszczeń powietrza na etapie dystrybucji i transportu asfaltów

Masa bitumiczna jest ekspediowana z zakładu produkcyjnego ze zbiorników magazynowych w cysternach kolejowych i tzw. "autocysternach" (tzn. cysternach samochodowych). Napełnianie cystern (nalew asfaltu) prowadzi się w kilku wariantach - poprzez nalew z wysokości lub "pod lustro" (opcja uciążliwa w związku z lepkością masy bitumicznej). Podczas nalewu masy bitumicznej uwalniane są lotne związki organiczne, siarkowodór, a w zależności od dynamiki nalewu, mikrokrople i mgła asfaltu. Kluczową rolę w ograniczaniu wielkości emisji do atmosfery odgrywa tzw. "hermetyzacja" procesu nalewu oraz stosowanie i stan techniczny rozwiązań odsysania oparów i ich neutralizacji.

Hermetyzacja operacji nalewczyczych może być zapewniona przez szczelność powierzchni styku włącz cysterny - głowica nalewczycza wraz z istnieniem systemu odsysania oparów bezpośrednio z cysterny, albo poprzez zastosowanie zamkniętej przestrzeni nalewczycza, do której wjeżdża cysterna. Wówczas opary i mgła uwalniane podczas nalewu nie wydostają się do atmosfery, nawet w momencie podniesienia głowicy nalewczyczej, a powietrze jest odpompowywane z przestrzeni do systemu utylizacji oparów.

Typowe układy nalewu asfaltów były analizowane przez EPA w celu określenia wielkości emisji towarzyszącej operacjom nalewczyczym [20]. Na podstawie wykonanych badań wyznaczono współczynnik emisji sumy węglowodorów (ang. *Total Hydrocarbon*, THC) - 0,82 kg LZO (w przeliczeniu na propan)/tonę asfaltu. Jest to wartość szacunkowa - w metodzie EPA 25A - zastosowanej w pomiarach - stosuje się detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID, ang. *flame ionization detector*). Analizator kalibrowano na propan. W celu dokonania bardziej dokładnego oznaczenia wielkości emisji wymagane jest, zastosowanie odpowiedniego dla badanego strumienia, współczynnika odpowiedzi.

Alternatywą dla ekspedycji materiałów bitumicznych "na gorąco" (podczas transportu w cysternach asfalt musi być utrzymywany znacznie powyżej temperatury mięknięcia) jest opracowany przez firmę Porner układ do transportu asfaltów w temperaturze otoczenia. Masa bitumiczna jest nalewana do pojemników z tworzywa sztucznego i po ochłodzeniu transportowana do miejsca przeznaczenia w temperaturze otoczenia. Następnie asfalt jest poddawany kruszeniu i wprowadzany do podgrzewacza, który doprowadza masę bitumiczną do temperatury pozwalającej na przepompowywanie. Jedna jednostka układu pozwala na podgrzewanie do 2 ton asfaltu na godzinę - istnieje możliwość połączenia kilku jednostek w szereg [21]. Układ wraz z odpowiednim systemem utylizacji oparów zapewnia przyjazny środowisku transport i przygotowanie asfaltu do dalszego wykorzystania.

Najbardziej przyjaznym środowisku rozwiązaniem, wydaje się jednak zastosowanie emulsji asfaltowych na bazie wody, niewymagających podgrzewania na żadnym z etapów wykorzystania podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej.

2.2.2.3 Emisja oparów podczas wytwarzania mieszanek mineralno asfaltowych

Najczęściej, jednak, wyprodukowany asfalt drogowy jest przewożony do wytwórni mieszanek mineralno asfaltowych. Proces polega na podgrzaniu asfaltu, w celu zmniejszenia jego lepkości i zmieszaniu z wysuszonym gorącym kruszywem. Temperatura mieszanych

strumieni wynosi od 135 do 180 °C [22]. Do MMA dodaje się także wypełniacz, a niekiedy także modyfikatory polepszające adhezję asfaltu do kruszywa (dodatki adhezyjne). Podczas procesu wytwarzania MMA dochodzi do emisji zanieczyszczeń do powietrza tj. pyły (głównie na etapie suszenia kruszywa) – czasem usuwane z zastosowaniem filtrów. W trakcie przygotowania MMA może dochodzić do przegrzewania asfaltu, co skutkuje wytworzeniem dodatkowych ilości lotnych związków chemicznych.

W trakcie całego procesu LZO i LZN obecne w asfalcie ulegają, więc, częściowemu uwalnianiu do atmosfery. Wytwórnia mieszanek mineralno asfaltowych jest wyposażona w systemy utylizacji oparów - na ogół są to układy dopalania – na tym etapie ma miejsce emisja dwutlenku siarki, tlenków azotu, tlenku i ditlenku węgla [23, 24]. Badania nad wielkością emisji poszczególnych zanieczyszczeń powietrza podczas wytwarzania MMA, prowadzono także w Europie oraz na Tajwanie [11, 25, 26]. Oszacowane współczynniki emisji dla poszczególnych zanieczyszczeń w przeliczeniu na tonę (Mg) wytwarzanej mieszanki mineralno asfaltowej porównano w poniższej tabeli 1. zestawiono poniżej:

- pył zawieszony (PM10): 155 g/Mg
- dwutlenek siarki (SO₂): 3,55 g/Mg
- tlenki azotu (NO_x): 29 g/Mg
- tlenek węgla (CO): 140 g/Mg
- lotne związki organiczne (LZO): 50 g/Mg

Tabela 1. Porównanie współczynników emisji poszczególnych zanieczyszczeń powietrza dla wytwórni mieszanek mineralno asfaltowych

Źródło	Pył zawieszony (PM10) [g/Mg]	Dwutlenek siarki (SO ₂) [g/Mg]	Tlenki azotu (NO _x) [g/Mg]	Tlenek węgla (CO) [g/Mg]	Lotne związki organiczne (LZO) [g/Mg]
<i>U.S. EPA [23]</i>	155	3,55	29	140	50
<i>Centralne laboratorium mostów i dróg, Francja [25]</i>	-	1,1 - 8,0	2,0 - 8,1	4,9 – (>500)	12,5 - 15,8

Transport wytworzonej mieszanki mineralno asfaltowej do miejsca wykorzystania odbywa się z reguły ciężarówkami samowładowczymi pod przykryciem. Podczas budowy nawierzchni dróg, mieszanka MMA jest rozkładana na przygotowane podłoże na gorąco. W celu zagęszczenia mieszanki stosuje się walce. Niekiedy, dla zapewnienia „szorstkości” nawierzchni, przed zagęszczaniem gorącą mieszankę posypuje się piaskiem lub suchym grysem odpornym na polerowanie [28]. Masa lepizcza w mieszance MMA wynosi od 3-8% jego łącznej masy, w zależności od rodzaju warstwy i rodzaju drogi.

Produkcja „typowych” wytwórni MMA wynosi ok. 100 000 ton rocznie. Ilość emitowanych zanieczyszczeń do atmosfery, stanowi, więc istotny aspekt oddziaływania na środowisko przedsięwzięć polegających na budowie dróg – w zasadzie pomijany obecnie w raportach oddziaływania na środowisko, opracowywanych dla inwestycji drogowych.

2.2.2.4 Emisja oparów asfaltu podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej

Etap budowy dróg o nawierzchni bitumicznej znalazł, jak dotąd, największe zainteresowanie ze strony krajowych i międzynarodowych organizacji i agencji ochrony środowiska. Jeśli chodzi o ocenę emisji do atmosfery, powstało też wiele prac naukowych poświęconych badaniom emisji zanieczyszczeń do powietrza, towarzyszącej budowie dróg. W mniejszym stopniu badania prowadzono nad emisją mgły asfaltowej, czy nad emisją obu czynników, podczas pokrywania dachów impregnatami bitumicznymi [12, 26, 29-32].

Jeden z podstawowych aspektów badań nad emisją podczas budowy dróg, dotyczy oceny wpływu na zdrowie pracujących na budowie robotników. Drugi analizowany typ oddziaływań na środowisko to emisja poszczególnych grup związków chemicznych do atmosfery. Niekiedy analizowano także zjawisko wymywania niektórych związków chemicznych z nawierzchni bitumicznej [33].

Emitowane podczas budowy drogi opary asfaltu (ang. *bitumen fumes*) zawierają materię zawieszoną, na którą składają się pyły pochodzenia mineralnego oraz mikrokrople asfaltu, lotne związki organiczne, para wodna, a niekiedy także inne gazy nieorganiczne, szczególnie siarkowodór. W sumarycznej emisji towarzyszącej operacjom drogowym należy uwzględnić również emitowane składniki dodatków (np. amin alifatycznych) do MMA [34], a także spalin pojazdów pracujących na budowie [6]. Opary są pobierane z zastosowaniem dozometrów indywidualnych (osobistych) lub systemu pobierania próbek z wymuszonym przepływem powietrza. Charakterystykę poszczególnych metodyk pobierania próbek oraz

wykonywania oznaczeń przedstawiono w rozdziale 2.3 niniejszej pracy. Kontrolowane parametry to z reguły sumaryczna zawartość materii zawieszanej (ang. *Total Particulate Matter*, TPM), substancje rozpuszczalne w benzenie (ang. *benzene soluble matter*, BSM) – część TPM, ekstrahowalna benzenem, suma lotnych związków organicznych, zawartość WWA [35]. Układy do pobierania próbek pozwalają na wstępne rozdzielenie oparów na część stałą – pułapowaną na filtrze (przeważnie teflonowym) oraz lotne związki chemiczne zatrzymywane na pułapce – najczęściej na złożu sorbentu, rzadziej z zastosowaniem pułapki kriogenicznej. Poszczególne frakcje oparów poddaje się analizie w celu wyznaczenia parametrów opisujących jakość powietrza w miejscu pobierania próbek (imisję) [36-37]. Do tej pory opracowano, niezależnie, kilka odmiennych metod w celu wyznaczenia powyższych parametrów. Amerykański Narodowy Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (U.S. National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH) opracował metodę oznaczania TPM i BSM (metoda NIOSH 5042) [38]. W Niemczech Instytut Bezpieczeństwa i Higieny Pracy (BGIA) opracował metodą monitorowania narażenia pracowników na opary i aerozole asfaltowe (metoda BGIA 6305) [39]. Ze względu na różną metodologię badań, bezpośrednie porównanie wyników uzyskiwanych poszczególnymi metodami jest utrudnione [40, 41].

Istnieją również metody pozwalające na oznaczenie zawartości związków z grupy PCA w mieszaninach o skomplikowanym składzie tj. frakcje lotne smoły węglowej, kondensaty oparów z pieców koksujących czy mgieł asfaltu - metody NIOSH 5506 [42], 5515 [43], 5800 [44]. Skrócony opis metod przedstawiono w rozdziale 2.3, a także metoda opracowana w naszym zespole pozwalająca na oznaczanie związków z grupy WWA w ciężkich produktach naftowych, w tym, w asfaltach [45].

Wyniki modelowania statystycznego wielkości emisji poszczególnych typów zanieczyszczeń emitowanych podczas budowy dróg [46, 47] wskazują, zauważalną tendencję spadkową. Wynika to zarówno ze zmian w technologii i kontroli procesów wytwarzania [9], jak również nacisku kładzionego na bardziej przyjazną środowisku produkcję i wykorzystanie materiałów bitumicznych [48]. Oszacowana wielkość emisji oparów asfaltu na przełomie lat 1960-1996 zmniejszyła się ponad trzykrotnie z $1,33 \text{ mg/m}^3$ do $0,44 \text{ mg/m}^3$. Dla tego samego okresu czasu sumaryczna emisja LZO zmniejszyła się z ponad 100 mg/m^3 do 6 mg/m^3 .

Zestawienie wyników dotychczasowych badań wielkości emisji poszczególnych zanieczyszczeń podczas budowy dróg przedstawiono w tabelach 2 i 3. Przedstawione dane

wskazują na duże różnice w wielkości emisji, w zależności od stosowanego typu asfaltu oraz technologii budowy nawierzchni.

Obecnie istnieje tendencja do recyklingu zużytych nawierzchni bitumicznych - po odpowiednim rozdrobieniu stosuje się je, jako dodatek do nowo produkowanych mieszanek. Badania składu oparów emitowanych podczas budowy dróg z użyciem tego typu mieszanek wskazują jednak na większą (dwukrotnie) emisję związków z grupy WWA [9, 22, 49]. Dużo większy wpływ na narażenie robotników pracujących bezpośrednio przy układaniu gorącej mieszanki ma miejsce robót, a dokładniej, stopień wymiany powietrza w miejscu pracy. Porównanie wyników dla budowy dróg na otwartej przestrzeni i w tunelu pokazuje, że narażenie robotników na związki z grupy WWA w tunelach rośnie od 6 do 10-cio krotnie. Emisja podczas budowy dróg na otwartej przestrzeni (wartości średnie, dla poszczególnych projektów badawczych) wyniosła od 7,12 do 2491,7 ng/m³. Duży rozrzut wyników jest związany zarówno z odmienną metodyką pobierania próbek, jak również różnymi rodzajami stosowanych asfaltów i technologią wytwarzania mieszanek oraz operacji i stosowaniem różnych urządzeń do budowy nawierzchni.

W przeważającej większości prac oznaczona sumaryczna zawartość związków z grupy WWA przekraczała 200 ng/m³. Udział benzo[a]pirenu mieścił się na poziomie kilku procent sumarycznej emisji WWA. Jest to niewielka zawartość w powietrzu w rejonie budowy dróg w porównaniu z wartościami sumarycznej zawartości materii zawieszanej. Podczas pracy na otwartej przestrzeni wartości TPM mieszczą się w przedziale od 0,15 do 3,9 mg/m³. W przypadku pracy w tunelu oznaczono wyższe zawartości TPM - od 1,8 do 39,4 mg/m³. Zastosowanie asfaltu recykulowanego nie wpływa na wielkość emisji TPM.

Jedynie w kilku projektach badawczych realizowanych w warunkach rzeczywistych analizowano wielkość emisji lotnych związków organicznych. Sumaryczna zawartość LZO mieściła się w przedziale od 0,38 do 7,3 mg/m³. Brakuje, jednak, informacji na temat identyfikacji, tak grup, jak również, indywidualnych związków chemicznych, występujących w lotnej frakcji oparów asfaltu. Istotność identyfikacji emitowanych LZO jest związana zarówno z ich toksycznością, jak również odorowością niektórych grup substancji. W przypadku emisji LZO towarzyszącej operacjom z wykorzystaniem gorącej masy bitumicznej można się spodziewać, na podstawie badań fazy nadpowierzchniowej asfaltu w zbiornikach magazynowych lub badań laboratoryjnych, że w skład oparów będą wchodziły związki aromatyczne, w tym związki w grupy BTEX, a także lotne związki siarki, w tym siarkowodor

(charakterystykę i porównanie wyników z pomiarami w warunkach rzeczywistych przedstawiono w rozdziale 2.3). Pomijanie w badaniach prowadzonych w warunkach rzeczywistych analityki ukierunkowanej na identyfikację i oznaczenie poszczególnych LZO, należy uznać za niedoskonałość dotychczasowych projektów badawczych poświęconych tematyce szkodliwości oparów asfaltu. Obiektywna ocena narażenia robotników pracujących przy budowie dróg musi uwzględniać ich ekspozycję także na szkodliwe LZO i LZN (wymienione z nazwy), zawarte w tym większym stężeniu w asfalcie, im większy stopień krakingu termicznego miał miejsce w czasie produkcji oraz im krócej asfalt był magazynowany w zbiorniku przed ekspedycją.

Tabela 2. Porównanie wyników badań wielkości emisji oparów asfaltu podczas budowy dróg z literatury przedmiotu

Oдноśnik literatury	Liczba prób/robotników	Suma materii zawieszanej (TPM) średnia, zakres [mg/m ³]	Suma LZO średnia, zakres [mg/m ³]	Suma WWA średnia, zakres [ng/m ³]	Benzo[a] piren B(a)P średnia, zakres [ng/m ³]	Skrótowy opis metodyki pobierania i przygotowania próbek	Uwagi
[35]	7	0,2 (0,1-0,3)	-	-	-	Zastosowano filtr z włókna szklanego z membraną srebrną oraz 37-mm filtrem z teflonu (0,45 μm) (PTFE).	-
[41]	44 różne przedsięwzięcia drogowe	3,46 (mediana) 1,80-5,90	-	2473 1256- 18448	45 6-460	Metoda BGIA nr 6305; zastosowanie próbnika GGP - zatrzymywanie materii zawieszanej na 37-mm filtrze z włókna szklanego (0,4 μm) oraz lotnych związków chemicznych na rurce sorpcyjnej z XAD-2. Opary i aerozole oznaczane z zastosowaniem FTIR po ekstrakcji czterochloroetylenem. WWA oznaczane GC-MS po ekstrakcji w aparacie Soxhleta mieszanina heksan/toluen 7:3 (v/v).	Oznaczono także zawartość (ng/m ³): Benzo[e]pirenu - 99 (23-223); 1-Benzotiofenu - 81 (8,7-2610); Dibenzotiofenu - 120 (24,5-1290); Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofenu - 171 (11-888).

[46]	217 firm zajmujących się budową nawierzchni bitumicznych	0,15 0,13-0,18	1,84 1,45-2,33	-	1,98 1,56- 2,46	Współczynniki emisji wyznaczono na podstawie danych z kwestionariuszy wypełnianych oraz metod statystycznych.	
[49]	X	A = 0,3-0,6; B - C = brak danych	-	-	A= 10-50; B - C= brak danych	Zastosowano filtr szklany pokryty teflonem do zatrzymywania pyłów oraz WWA i sorbent XAD-2 do pułapkowania lotnych związków chemicznych.	Badano emisję dla MMA z dodatkiem recykulowanego asfaltu. X: budowa drogi - zastosowano 30% recykulowanego asfaltu; Y: budowa drogi w tunelu - 65% recykulowanego asfaltu; Z: budowa drogi rowerowej o nawierzchni bitumicznej - ok. połowa szerokości drogi w X - 50% recykulowanego asfaltu; A- próbnik przymocowany w pobliżu deski rozpraszającej MMA; B- próbnik pracowników pracujących w miejscu rozkładania MMA; C- kierowca rozkładarki.
	Y	A = 0,6-3,9; B = 0,8-3,8; C = 0,7-2,0.	-	-	A = 100- 700; B = 10- 200; C = 60- 110.		
	Z	A=0,3-1,7; B= 0,1-2,8; C=1,3-2,8	-	-	A=0-40; B= 0-20; C=30-70		

[50]	7	0,42 0,09-1,07	-	-	110	Zatrzymywanie materii zawieszanej na 37-mm filtrze z PCV. Za filtrem umieszczono rurkę wypełnioną Chromosorbem 102 w celu pułapkowania WWA.	
[51]	37	0,24	-	-	poniżej LOD metody (0,151 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Zatrzymywanie materii zawieszanej na 37-mm filtrze z włókna szklanego. Za filtrem umieszczono rurkę sorpcyjną wypełnioną sorbentem XAD-2 w celu pułapkowania lotnych związków organicznych.	
[52]	80	0,09	0,38	-	-	zmodyfikowana metoda NIOSH 5023; zastosowanie filtra materii zawieszanej i rurki sorpcyjnej z węglem aktywnym	
[53]	2	0,54	-	210	30	brak szczegółowych danych - filtr cząstek stałych z wypełnieniem z	Pobieranie w sposób ciągły przez 2h
		3,67	-	970	610	włókien szklanych (Gelman), ekstrakcja eterem dietylowym.	Pobieranie przez 2h, tylko podczas operacji rozkładania gorącej mieszanki
[54]	362	0,54 ± 1,7 (n=362)	7,3 ± 17 (n=222)		45 ± 126 (n=155)	zatrzymywanie materii zawieszanej na 37-mm filtrze z PTFE (0,45 μm ; Millipore) oraz lotnych związków na rurce sorpcyjnej z XAD-2, następnie ekstrakcja benzenem.	

[55]	-	-	-	7,12	9 ± 10	zastosowano filtr z włókna szklanego oraz rurki sorpcyjne ORBO-43 (specjalnie preparowany XAD-2), następnie ekstrakcja benzenem.	
[56]	Badania podczas 14-tu różnych przedsięwzięć	1,50 0,70-3,95	0,43 0,2-0,62	- -	-	j.w. w [41]	
	Badania podczas 6-ciu różnych przedsięwzięć	7,84 5,22-11,49	2,64 2,07-4,64	-	-		Budowa drogi w tunelu
[57]	grupa sześciu robotników	1,8	-	2491,7	2,4	j.w. w [41]	Układanie nawierzchni bitumicznej w tunelu; zastosowanie betonu asfaltowego (5% masowych asfaltu w mieszance, temperatura pracy ok.180°C)
		34,9	-	5205,5	45		Układanie nawierzchni bitumicznej w tunelu; zastosowanie mastyksu grysowego (7-10% masowych asfaltu w mieszance, temperatura pracy ok.230-250°C)

Tabela 3. Porównanie wielkości emisji oparów asfaltu

Oдноśnik literatury	Liczba prób/pracowników	Suma materii zawieszanej (TPM) [mg/m ³]	Średniolotne związki organiczne [mg/m ³]	BSM [μg/m ³]	WWA [ng/m ³]	B(a)P [ng/m ³]	Skrót metody pobierania i przygotowania próbek	uwagi
[58]	badania prowadzone przez trzy dni, dla grupy pracowników	A=0,56; B=0,141; C=0,251; D=0,072.	A=1,443; B=0,420; C=0,743; D=0,388.	A=0,245; B=0,046; C=0,104; D=0,011.	A=1856; B=1365; C=681,1; D=233,9.	A=1,485; B=0,682; C=0,545; D=(<LOD)	zastosowano filtr teflonowy oraz rurkę sorpcyjną z XAD-2.	Brak deszczu, lekka mgła na początku badań. Prędkość wiatru: 2-4 m/s. Zastosowano MMA; Oznaczenia: A-robotnik idący za rozkładarką; B i C-robotnicy nadzorujący równomierność rozłożenia mieszanki (bezpośrednio za rozkładarką); D - operator rozkładarki (kierowca)
	(4 osoby)	A=0,266; B=0,275; C=0,251; D=0,148	A=0,944; B=0,550; C=0,788; D=0,360	A=0,105; B=0,097; C=0,063; D=0,012	A=1632; B=841,9; C=1508; D=657,7	A=1,632; B=0,505; C=1,06; D=0,592		Deszcz i mgła na początku badań. Prędkość wiatru: 0-7 m/s. Zastosowano MMA; oznaczenia j.w.
		A=0,534; B=0,331; C=0,365; D=0,206	A=0,500; B=0,519; C=0,412; D=0,483	A=0,125; B=0,149; C=0,114; D=0,048	A=762,6; B=432,1; C=916,8; D=615,3	A=0,839; B=0,475; C=0,458; D=0,431		Brak deszczu, brak mgły. Prędkość wiatru: 2-10 m/s. Zastosowano MMA z dodatkiem asfaltu z recyklingu; oznaczenia j.w.

Z danych zawartych w tab. 2 i 3 oraz ich analizy, a także z analizy zagadnień związanych z wytwarzaniem, magazynowaniem oraz transportem i wykorzystaniem mas bitumicznych, wynika, że:

- jedynie budowa nawierzchni realizowana na otwartej przestrzeni jest etapem, podczas którego nie ma możliwości albo bardzo trudna jest neutralizacja emitowanych składników mgły asfaltowej. W rezultacie następuje emisja LZO do atmosfery, jak również narażenie dróg oddechowych i skóry robotników pracujących przy budowie dróg na emitowane związki chemiczne i mgłę;

- ma miejsce znacząca ekspozycja pracowników wykonujących roboty drogowe na opary asfaltów - zarówno mgłę asfaltu, jak również lotne związki chemiczne;

- istnieje konieczność monitoringu narażenia pracowników podczas prac budowlanych związanych z budową dróg na opary asfaltu;

- ze względu na aspekty środowiskowe budowy dróg o nawierzchni bitumicznej, najkorzystniejszym rozwiązaniem jest stosowanie emulsji asfaltowych. Stosowanie emulsji do budowy nawierzchni ma wtedy miejsce w temperaturze otoczenia;

- w przypadku najnowszych technologii, pozwalających na stosowanie w emulsjach wody, eliminuje to konieczność stosowania organicznych „upłynniaczy” asfaltu, co zmniejsza do minimum oddziaływanie na środowisko operacji budowy dróg o nawierzchni bitumicznej;

- przyjmuje się, że w temperaturze otoczenia emisja oparów asfaltu do otoczenia nie ma miejsca. Zjawisko uwalniania LZO i mgły asfaltowej podczas procesów wytwarzania mas bitumicznych lub emulsji asfaltowych nie powinno stanowić zagrożenia dla środowiska z uwagi na konieczność stosowania odpowiednich rozwiązań związanych z hermetyzacją poszczególnych operacji mających miejsce na terenie zakładu wytwarzającego masy bitumiczne i mieszanki mineralno asfaltowe oraz oczyszczaniem gazów odlotowych.

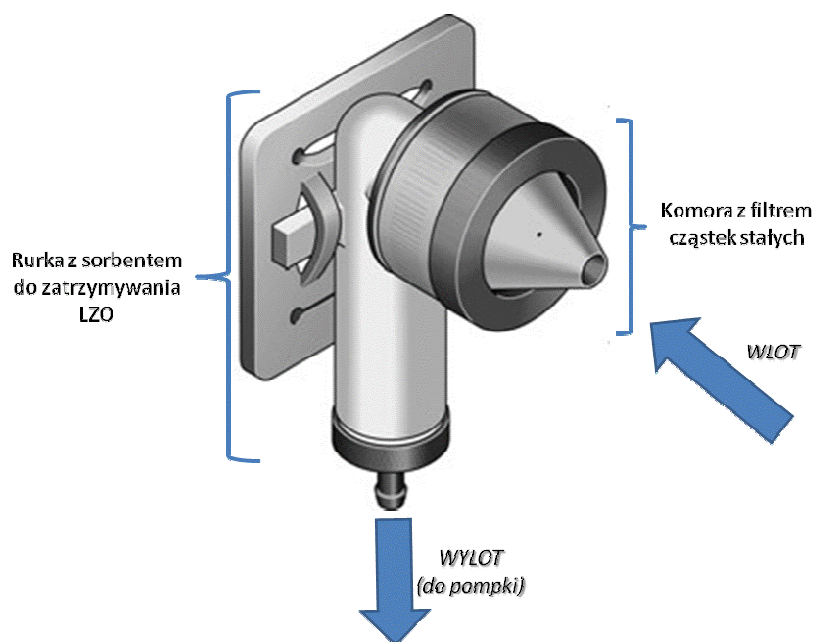
2.3 Przegląd technik i metod badania emisji oparów asfaltu

Wśród czynników, które wpływają na narażenie pracowników wykonujących czynności przy produkcji i wykorzystaniu mas bitumicznych, należy wyróżnić zróżnicowanie warunków i procesów oraz operacji, warunków meteorologicznych, temperatury asfaltu oraz rodzaju wykonywanej pracy. Dotychczas nie opracowano kompletnych metodyk postępowania, ani nie opublikowano przekonujących wyników badań opisujących narażenie pracowników na opary asfaltu, pomimo wielu lat zainteresowania tym problemem. Istniejące dane należy uznać za fragmentaryczne i niejednoznaczne. Brak również standardowych metodyk pozwalających na pełną szczegółową ocenę emisji oparów asfaltu. Istniejące metody pozwalają na oznaczenie niektórych parametrów „grupowych” opisujących emisję. Zostały opracowane przez kilka instytucji zajmujących się problematyką oddziaływań środowiskowych, jednak, porównywane między sobą, wykazują natomiast znaczne różnice w wynikach oznaczeń.

2.3.1 Problematyka pobierania próbek oparów o złożonym składzie i oznaczania sumarycznej wielkości emisji oparów

Opary emitowane podczas poszczególnych etapów przetwarzania lub wykorzystania asfaltu stanowią złożoną mieszaninę składającą się w różnych proporcjach z lotnych związków organicznych, mikro-kropele asfaltu, pary wodnej, siarkowodoru, a także pyłów.

Najczęstszą praktyką - w przypadku pobierania oparów emitowanych ze zbiorników magazynowych, z wylotu systemów oczyszczania gazów odlotowych lub próbek powietrza w miejscu robót drogowych - jest zastosowanie próbników wyposażonych w filtr cząstek stałych (pyły i mokro-krople asfaltu) oraz w rurkę wypełnioną sorbentem zatrzymującym składniki lotne. Przepływ przez próbnik ma z reguły charakter wymuszony (zasysanie strumienia powietrza pompką). Przykład takiego urządzenia przedstawiono na rysunku 1. Jest to próbnik GGP (Gesamtsstaub-Gas-Probenahme, opracowany w Niemczech) stosowany w metodzie BGIA nr 6305 [39, 41]. W niektórych badaniach stosowano także dozymetry pasywne.



Rys. 1. Budowa próbnika GGP [41] za [39]

W przypadku metody BGIA nr 6305, jako filtr stosuje się 37 mm filtr z włókna szklanego, a LZO są zatrzymywane w rurce sorpcyjnej wypełnionej sorbentem XAD-2 (AmberlitTM). Jest to konfiguracja najczęściej stosowana w przypadku badań w warunkach rzeczywistych [41,51,53,55-57]. Niektóre zespoły badawcze, jako filtr cząstek stałych, stosowały, alternatywnie, filtry z politetrafluoroetylenem (PTFE, TEFLON) [35,49,52,54,58] lub z PCV [50]. Zarówno filtr, jak i rurkę z sorbentem poddaje się następnie, ekstrakcji rozpuszczalnikiem. Ekstrakt można poddać analizie w celu oznaczenia sumy substancji ekstrahowalnych lub bardziej szczegółowej analizie składu. Jako ekstrahenty stosuje się najczęściej benzen, cykloheksan, dichlorometan, tetrachloroetylen.

Sumaryczną zawartość substancji ekstrahowalnych w zastosowanych warunkach oznacza się grawimetrycznie (po odparowaniu rozpuszczalnika) lub z zastosowaniem technik instrumentalnych tj. z zastosowaniem chromatografii gazowej (ang. *Gas Chromatography*, GC) lub spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) [7]. W zależności od zastosowanego ekstrahentu parametr nosi nazwę zawartości substancji ekstrahowalnych benzenem (ang. *Benzene Soluble Matter*, BSM), cykloheksanem etc. Dobór rozpuszczalnika jest podyktowany jego zdolnością do rozpuszczania organicznych składników stałych zatrzymywanych na filtrze oraz analitycznego przeznaczenia ekstraktu. W przypadku stosowania techniki GC do oznaczeń preferowane są lotne rozpuszczalniki tj. dichlorometan czy dwusiarczek węgla [59]. Do

oznaczeń z zastosowaniem FTIR najczęściej stosuje się tetrachloroetylen [22]. Dotychczasowe badania nad doborem odpowiedniego rozpuszczalnika jako ekstrahentu materii organicznej oznaczanej w oparach asfaltu, wykazały, że najbardziej efektywnym rozpuszczalnikiem jest benzen, który w porównaniu z cykloheksanem charakteryzuje się znacznie większą "siłą" rozpuszczania organicznych składników oparów asfaltu czy smoły węglowej [60]. Także wybór metody oznaczeń końcowych okazuje się mieć istotny wpływ na uzyskane wyniki. Porównanie wyników oznaczeń BSM metodą grawimetryczną oraz z zastosowaniem GC, pokazuje, że w większości przypadków metodą grawimetryczną uzyskuje się dla tych samych próbek wartości wyższe o ok. 10-35% [58].

Każda z tych dwóch metodyk ma pewne niedoskonałości, które rzutują na wynik oznaczeń. W przypadku metody grawimetrycznej, rozpuszczalnik z ekstraktu jest usuwany w strumieniu azotu w 60°C, a następnie pod obniżonym ciśnieniem w 40°C przez dwie godziny. W przypadku częściowego zatrzymywania na filtrze związków średnio i nisko lotnych - filtr w trakcie pobierania pokrywa się mikrokroplami asfaltu, które mogą działać jak cienka warstwa sorpcyjna zatrzymująca niektóre grupy związków chemicznych. Następnie będą one usuwane w warunkach odparowania, „zanizając” wynik oznaczeń.

Zastosowanie techniki GC, wiąże się z koniecznością kalibracji z zastosowaniem wybranego materiału o zbliżonym do ekstraktu składzie. Stosowane metody zakładają porównywalną odpowiedź detektora płomieniowo-jonizacyjnego (ang. *Flame Ionization Detector*, FID) na wszystkie związki obecne w mieszaninie - co jest w ogólności (z pewnymi wyjątkami) słuszne. Stosowane warunki chromatograficzne, nie zapewniają jednak, że wszystkie składniki ekstraktu, szczególnie niskolotne, a zwłaszcza nielotne, składniki mikrokropel asfaltu zostaną wyeluowane z kolumny chromatograficznej GC - końcowa temperatura pracy chromatografu stosowana w opisywanych w literaturze metodach to ok. 300°C [58]. W przypadku niskolotnych produktów i frakcji naftowych, dla których wykonuje się tzw. destylację symulowaną, końcowa wartość temperatury w programie pracy chromatografu gazowego wynosi od 430-450°C [61-63], a mimo to dla najcięższych frakcji stosuje się korektę wyników o tzw. stopień odzysku ze względu na częściowe pozostawanie składników próbki w kolumnie chromatograficznej (dozowanie w trybie *on-column*). Te zjawiska mogą i z pewnością prowadzą do zaniżania wyników oznaczeń techniką GC. Pod tym względem zdecydowanie bardziej korzystne wydaje się zastosowanie techniki chromatografii

wykluczania GPC/SEC (ang. *Gel Permeation Chromatography/Size Exclusion Chromatography*).

2.3.1.1 Problem oznaczania wielkości emisji lotnych związków chemicznych

Składniki lotne niezatrzymywane na filtrze, są zatrzymywane z zastosowaniem rurek sorpcyjnych. Jak wspomniano powyżej, najczęściej stosowanym sorbentem jest żywica syntetyczna XAD[®]-2 (kopolimer styrenu i diwinylobenzenu). Jest to adsorbent o średniej sile energii sorpcji [64]. Dla dużej grupy LZO ma porównywalną charakterystykę z innym popularnym sorbentem TENAX[®] (poli(tlenek 2,6-difenylenu)). Związki zawierające atomy halogenów wykazują znacznie silniejsze powinowactwo do XAD[®]-2 niż do TENAX-u. Desorpcja substancji zatrzymanych w rurce z XAD-2 odbywa się z zastosowaniem rozpuszczalnika organicznego - najczęściej dichlorometanem (2-5 ml rozpuszczalnika, ekstrakcja przez 2 godziny wspomagana promieniowaniem ultradźwiękowym) [55,65], ale także czystym toluenem [49] lub mieszaniną toluen-heksan [41]. Wadą tej metodyki jest stosowanie rozpuszczalników do desorpcji analitów. Stanowi to także dodatkowe utrudnienie, które musi zostać uwzględnione na etapie optymalizacji warunków rozdzielania techniką GC - pik od rozpuszczalnika może ko-eluować z częścią „lekkich” składników. Dużo bardziej korzystne wydaje się, więc, zastosowanie sorbentów, pozwalających na wykorzystanie termicznej desorpcji - np. sorbentów typu TENAX [66-68]. W przypadku TENAX-u, obecnie stosowana technologia wytwarzania tego sorbentu pozwala na stosowanie desorpcji termicznej analitów w temperaturze do 330°C. Zapewnia to szeroki zakres zastosowań, bez konieczności desorpcji rozpuszczalnikiem, co jest zgodne z ideą „zielonej chemii” [69], a także zwiększa czułość oznaczeń. Całość zatrzymanych na złożu sorbentu analitów jest kierowana w postaci wąskiego pasma - często dodatkowo zogniskowanego z zastosowaniem mikro-pułapki sorpcyjnej lub kriogenicznej - do kolumny chromatograficznej. Zwiększenie czułości oznaczeń jest istotne zarówno z punktu widzenia oznaczenia, możliwie dokładnie, sumarycznej zawartości LZO, jak również z uwagi na możliwość identyfikacji analitów z zastosowaniem spektrometrii mas (ang. *Mass Spectrometry*, MS). Oba sorbenty nie zapewniają jednak „ilościowego” zatrzymywania (100% stopnia odzysku) dla polarnych niskocząsteczkowych LZO (metanotiol, formaldehyd, metanol), a także innych istotnych dla analityki emisji oparów asfaltu związków chemicznych tj. m.in. siarkowodoru, w przypadku zastosowania dużych objętości powietrza przepuszczanego przez układ. W większości badań w warunkach rzeczywistych objętościowe natężenie przepływu powietrza zaciąganego przez

próbniki wynosiło od 3-5 dm³/min, a filtry i rurki sorpcyjne wymieniano co 1-2 godziny. Z tego powodu korzystne byłoby zastosowanie wielo-złożowych rurek sorpcyjnych, w których za sorbentem typu XAD-2 lub TANAX znajdowałby się silniejszy adsorbent np. węglowe sito cząsteczkowe czy węgiel grafityzowany zapewniające ilościowe pułapowanie niskocząsteczkowych lotnych związków chemicznych- takie rozwiązanie zastosowano w badaniach emisji LZO ze zbiorników magazynowych asfaltu [15].

2.3.2 Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w emitowanych oparach

Jednym z ważnych parametrów stosowanych w ocenie toksyczności oparów asfaltu jest zawartość związków chemicznych z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w tym benzo[a]pirenu. W opisanych powyżej warunkach pobierania próbek, związki z grupy WWA są zatrzymywane na filtrze wraz z cząstkami stałymi. Po ekstrakcji możliwe jest dokonanie oznaczeń z zastosowaniem (alternatywnie) techniki GC sprzężonej z MS (GC-MS) w trybie monitorowania wybranych jonów (ang. Single Ion Monitoring, SIM) [41,49,58,70,71] lub wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych i detektorem fluorescencyjnym (ang. *Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detection*, RP-HPLC-FLD) [53,55,71]. Konieczne jest zastosowanie etapu przygotowania próbki, polegającego na oczyszczeniu ekstraktu z zastosowaniem techniki ekstrakcji do fazy stacjonarnej (ang. *Solid Phase Extraction*, SPE) [55].

Ze względu na konieczność redukcji objętości ekstraktu, w celu zwiększenia czułości oznaczeń i możliwe straty analitów, korzystne jest zastosowanie wzorca wewnętrznego, co eliminuje konieczność korekty wyników o wyznaczone na etapie walidacji wartości stopnia odzysku poszczególnych WWA. Najlepszym wyborem w przypadku techniki GC-MS jest zastosowanie wzorca wewnętrznego w postaci deuterowanych pochodnych oznaczanych WWA (metoda rozcieńczenia izotopowego = ang. *isotope dilution*, ID) [58,72]. W sytuacji stosowania RP-HPLC-FLD wzorcem wewnętrznym może być chloro-piren, a gdy stosuje się technikę RP-HPLC-UV-VIS/DAD nitro-piren.

2.3.3 Inne parametry kontrolne emisji oparów

W celu oszacowania potencjalnej kancerogenności oparów asfaltu, niekiedy, zamiast pracochłonnego przygotowania próbki i oznaczania zawartości związków z grupy WWA z

zastosowaniem GC-MS lub RP-HPLC-FLD, stosowano pomiar sumarycznej fluorescencji oparów asfaltu (ang. *Asphalt Fume Fluorescence*, AFF) [73-75]. Metoda polega na oczyszczeniu roztworu próbki mgły w DCM z zastosowaniem techniki SPE. Jako fazę stacjonarną stosuje się żel krzemionkowy modyfikowany grupą nitrylo-propylową (CN) w pierwszym etapie i niemodyfikowany żel krzemionkowy, jako drugi etap oczyszczania. Badania wykazały możliwość korelowania kancerogenności związków z grupy PCA zawierających od 3 - 7 pierścieni aromatycznych z ich fluorescencją. Wynik pomiaru AFF podaje się w przeliczeniu na wzorzec - difenyloantracen. Metody spektrofotometryczne próbowano zastosować także do oznaczania sumarycznej zawartości substancji organicznych w oparach asfaltu z zastosowaniem pomiaru absorbancji w świetle UV przy długości fali 320 nm próbki ekstraktu w toluenie materii zatrzymanej na filtrze [76]. Toluenu w zakresie 320 nm nie wykazuje absorpcji światła.

W niektórych badaniach, w celu dodatkowej charakterystyki substancji organicznych występujących w oparach, pod względem ich temperatury wrzenia, wyznaczano rozkład temperatury destylacji [36,58,77,78]. Z reguły wykorzystuje się w tym celu technikę chromatografii gazowej, a metoda nosi nazwę destylacji symulowanej (SIMDIS). Z uwagi na podjęte w niniejszej pracy badania nad modyfikacją dotychczas stosowanej metodyki destylacji symulowanej, temu zagadnieniu poświęcono osobny podrozdział (rozdział 2.5).

2.3.4 Różnice wyników oznaczeń opracowanych metodyk badań w warunkach rzeczywistych

Niektóre grupy badawcze podjęły trud wykonywania pomiarów w warunkach rzeczywistych więcej niż jedną metodą pobierania próbek i/lub oznaczeń końcowych. Prowadzono także badania porównawcze wyników uzyskiwanych dla metodyk stosowanych w różnych krajach. Ocenie poddawano również wyniki uzyskiwane empirycznie, z obliczanymi na zasadzie równań korelacyjnych stosowanych do oszacowania wielkości emisji na podstawie ogólnych danych fizykochemicznych i współczynników emisji.

Porównanie wyników oznaczeń czterech parametrów (TPM, BSM, LZO, TOM) wykonywano w ramach wspólnych badań prowadzonych przez koncerny Shell, Nysas, British Petroleum (BP) oraz Heritage Research Group i niemiecki Instytut Bezpieczeństwa Zawodowego (BIA) [36] dla 6-ciu rodzajów próbników stosowanych na świecie do oceny narażenia pracowników na opary asfaltu. Próbkę pobierano z zastosowaniem laboratoryjnego

układu do generowania oparów. Dla każdego z próbników stosowano wykorzystywaną w praktyce metodę oznaczeń poszczególnych parametrów. Dla TPM względny rozrzut wyników wynosił w zależności od stężenia generowanych oparów 22% (niskie stężenia) i 9% (wysokie) wartości średniej. Wartości względnego rozrzutu zawartości BSM wyniosły odpowiednio 55% i 43%, dla LZO wartości rozrzutu wyniosły odpowiednio 73% i 63%, a dla TOM 67% i 56%. Analiza przyczyn tak dużych rozbieżności wykazała, że problem leży głównie w różnicach w konstrukcji próbników i sposobie pobierania próbki.

W innym projekcie badawczym porównywano, pod względem wyników, metodyki stosowane przez koncern Shell oraz BIA współpracujący z Instytutem Toksykologii i Medycyny Eksperymentalnej im. Fraunhofera [58]. W przypadku oznaczania związków z grupy WWA, uzyskane wyniki badań, dla tego samego źródła emisji, wykazywały znaczące różnice dla chryzenu (wartość wyższa o 18% uzyskana metodą stosowaną przez Shell) i fluorantenu (dwukrotnie wyższa zawartość dla metody BIA) oraz dla WWA zawierających od 4-6 pierścieni aromatycznych (średnio kilkadziesiąt procent wyższe wartości uzyskane przez BIA). Przy czym, duża część wyników oznaczeń znajdowała się blisko granicy oznaczalności.

W rozdziale 2.2 wspomniano o metodach korelacyjnych opracowanych m.in. przez API, stosowanych do oszacowania wielkości emisji oparów asfaltu podczas poszczególnych operacji związanych z ich magazynowaniem oraz ekspedycją (metoda AP-42). W przypadku magazynowania asfaltu, emisję ze zbiorników z dachem stałym oblicza się na podstawie wyznaczonej prężności par asfaltu w funkcji temperatury, stąd konieczne są wyniki odpowiednich badań laboratoryjnych. Do obliczeń potrzebne są również dane dotyczące średniej masy cząsteczkowej LZO oraz stosunek LZO do materii zawieszanej (PM), a także dane o wielkości przerobu asfaltu, temperaturze składowania i wysokości słupa w zbiorniku. Podobne obliczenia można wykonać dla emisji oparów podczas ładowania cystern - oszacowanie tzw. wielkości odparowanej podczas ładowania. W obliczeniach uwzględnia się turbulencje i powierzchnię wymiany/kontaktury płynnego asfaltu - faza gazowa, w zależności od metody nalewu. Rozróżnia się nalew "pod lustro" asfaltu lub "z góry", któremu towarzyszy rozprysk gorącego asfaltu co bardzo intensyfikuje emisję oparów. Wynik obliczeń, to oszacowana wielkość emisji względem masy załadowanego produktu [13,18]. Wielkość emisji oparów ze zbiorników obliczoną na podstawie AP-42 porównano z wynikami obliczeń LZO i PM. Wielkość emisji LZO oznaczano z zastosowaniem metodyki polegającej na przepuszczaniu gazów uwalnianych ze zbiornika przez rurki sorpcyjne z węglem aktywnym,

z których następnie desorbowano LZO dwusiarczkiem węgla i powstały desorbat analizowano techniką GC-FID. Wyniki rzeczywistych analiz okazały się 3-krotnie niższe od wartości oszacowanych na podstawie AP-42 [13].

2.3.5 Symulacja zjawiska emisji w warunkach laboratoryjnych

Głównie ze względu na dużą pracochłonność i koszty badań prowadzonych w warunkach rzeczywistych, wiele zespołów badawczych podjęło tematykę oceny emisji oparów asfaltu, od strony opracowania metod laboratoryjnych pozwalających na symulację zjawiska emisji. Pierwsze badania tego typu prowadził NIOSH już w latach osiemdziesiątych XX wieku. Badania dotyczyły symulacji zjawiska emisji oparów z mas bitumicznych stosowanych do pokrywania dachów. Opary emitowano w temperaturach 232°C i 316°C [77]. Badania wykazały że dwie z pięciu frakcji uzyskiwanych w wyniku rozdzielania zebranego kondensatu techniką HPLC, charakteryzowały się wysoką kancerogennością w odniesieniu do zmian skórnych wywołanych w wyniku pokrycia skóry myszy roztworem zebranej frakcji. Warunki generowania oparów (temperatura, intensywne mieszanie) w toku kolejnych studiów nad tą problematyką, zostały jednak ocenione jako nieadekwatne do zjawisk zachodzących w warunkach rzeczywistych. Uznano za znacznie zawyżoną masę zbieranego kondensatu, jak również zakres temperatur destylacji związków uwalnianych w trakcie generowania oparów.

Metoda opracowana przez NIOSH przez wiele lat była punktem odniesienia dla badań nad możliwością symulacji zjawiska emisji [77-78], tak w celach analityki składu oparów, jak i wytworzenia odpowiedniej masy kondensatu stosowanego w dalszych badaniach nad kancerogennością składników oparów. W badaniach stosowano ogrzewane szklane naczynie okrągłodenne o pojemności 12 dm³, zaopatrzone w mieszadło. Opary pobierano poprzez zasysanie powietrza przez kolbę z zastosowaniem pompki. Na etapie generowania oparów asfaltu w laboratorium stosowano także inne rozwiązania, m.in. polegające na przepuszczaniu przez kolbę z oparami asfaltu pary wodnej zamiast powietrza [79].

Alternatywą dla zasysania powietrza z komory generowania oparów było ich wymywanie strumieniem gazu wprowadzanego bezpośrednio do asfaltu, np. z zastosowaniem perforowanej rury [80,81] lub poprzez przepuszczanie powietrza nad powierzchnią asfaltu. W toku ewolucji "generatorów oparów" stosowano także rozwiązania, które były bliższe rzeczywistym warunkom mającym miejsce podczas operacji budowy nawierzchni bitumicznej. Układy tego typu składały się z kotła, w którym podgrzewano masę bitumiczną

do pożądanej temperatury, a następnie przepompowywaną ją ze stałym przepływem do komory generowania oparów. W wielu przypadkach komora zapewniała regulowaną powierzchnię uwalniania, przez co możliwe było modelowanie wielkości emisji w oparciu o dodatkowe czynniki. W tym celu masa bitumiczna przepływała np. przez kanały o regulowanej średnicy [82]. Najczęściej stosowano jednak ogrzewaną płytę, na której rozprowadzano cienką warstwę asfaltu lub mieszanki mineralno asfaltowej [83-84]. Stosowano kilka alternatywnych układów do pułapkowania analitów z oparów. Opary przepływały przez chłodzone płuczki [77] lub w innej konfiguracji zatrzymywano opary z zastosowaniem filtra cząstek stałych i aerozolu oraz rurki sorpcyjnej umiejscowionej za filtrem wypełnionej sorbentem XAD-2. Podobnie jak w badaniach w warunkach rzeczywistych stosowano filtry teflonowe [77-78,84], szklane [81-83], a także watę silanizowaną spełniającą jednocześnie rolę filtra oraz korków utrzymujących złożę XAD-2 w rurce [85, 86].

W jednej z prac porównano dwie opcje zatrzymywania analitów, tj. "kriogeniczną" i sorpcyjną. Wyniki wykazały, że nie ma konieczności stosowania dużo bardziej skomplikowane i kosztownej "opcji" kriogenicznej, ponieważ wyniki uzyskiwane z zastosowaniem rurek wypełnionych sorbentem są takie same [84]. Wyniki badań wykonanych metodą SIMDIS, a także GC-MS wykazały jednak częściowe „przebiecie” złożeń, co skutkowało nakładaniem się części przebiegów chromatograficznych z poszczególnych części złoża. Należy, więc, za warstwą złoża typu XAD-2, zastosować złożę silniejszego sorbentu (np. węgla aktywnego), zapewniające ilościowe zatrzymywanie bardzo lotnych składników oparów. Ilościowa desorpcja zapewniana jest poprzez zastosowanie odpowiedniego rozpuszczalnika, a proces desorpcji może być wspomagany promieniowaniem ultradźwiękowym [84].

Warto tu zwrócić uwagę, że jak dotąd, nie opublikowano prac wykorzystujących w badaniach oparów asfaltu termiczną desorpcję na etapie uwalniania analitów. Szczególnie w przypadku stosowania pułapek wielo-złożowych o rosnącej sile adsorbentu, należy pamiętać o konieczności stosowania przeciwnego kierunku przepływu gazu na etapie desorpcji względem etapu pobierania. Podobnie jak w badaniach realizowanych w warunkach rzeczywistych, oznaczano TPM, BSM oraz WWA. Charakterystykę oparów uzupełniano także o wyniki rozkładu temperatury destylacji, sumarycznej zawartości LZO, pomiaru fluorescencji.

2.3.6 Techniki i metody szczegółowej analizy składu oparów

W kilku pracach charakterystykę rozszerzono o szczegółową analizę lotnych składników techniką GC-MS [77-78], a także o identyfikację i oznaczanie związków z grupy WWA zawierających siarkę (S-PAHs lub PASHs) [77, 78, 81].

2.3.6.1 Oznaczanie lotnych związków siarki

Do analizy związków siarko-organicznych wykorzystywano technikę chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-FPD). Zastosowany w tym przypadku detektor, stanowi najprostsze rozwiązanie w zakresie selektywnej detekcji związków siarko-organicznych rozdzielanych techniką chromatografii gazowej. Z powodu doniesień literaturowych o powstawaniu siarkowodoru oraz lotnych związków siarko-organicznych (LZS) na etapie wytwarzania asfaltów utlenianych [14-17], celowe wydaje się uwzględnienie w projektach badawczych badań ukierunkowanych na identyfikację i oznaczanie LZS na etapie ekspediowania asfaltu oraz budowy dróg.

Korzystne z punktu widzenia problematyki oznaczania LZS jest wykorzystanie nowoczesnych typów detektorów pozwalających na selektywną detekcję związków siarki. Pierwszym powszechnie używanym detektorem selektywnym wykorzystywanym w chromatografii gazowej do detekcji związków siarki był wspomniany powyżej płomieniowy detektor fotometryczny (ang. Flame Photometric Detektor) FPD [87-90]. Zasada działania detektora polega na wykorzystaniu zjawiska chemiluminescencji związków siarki wywołanej ich spalaniem w płomieniu o charakterze redukcyjnym. Detektor FPD nie zapewnia jednak odpowiedniej czułości oraz selektywności w stosunku do węgla, co stanowi problem w przypadku oznaczania LZS w próbkach bogatych w węglowodory, kiedy nie jest uzyskiwane całkowite rozdzielanie zw. siarki od składników matrycy. Dużym ograniczeniem jest również silne zjawisko wygaszania (quenchingu) chemiluminescencji siarki, polegające na obniżaniu odpowiedzi detektora, poprzez zakłócanie procesu wzbudzania przez ko-eluujące węglowodory.

Pierwszym rozwiązaniem technicznym w celu usunięcia problemu zakłóceń chemiluminescencji przez efekty cieplne spalania kolejnych związków eluowanych z kolumny, jak również gaszenia płomienia przy większych stężeniach próbki był dwupłomieniowy detektor FPD. Zastosowany w nim drugi płomień miał na celu wywoływać

chemiluminescencję przy założeniu zachodzenia reakcji ubocznych jedynie w pierwszym płomieniu [91].

Nowoczesnym rozwiązaniem jest modyfikacja detektora FPD, polegająca na pulsacyjnym (w FPD płomień pali się w sposób ciągły) zapalaniu i gaszeniu płomienia w detektorze. Działanie impulsowego płomieniowego detektora fotometrycznego (ang. *Pulsed Flame Photometric Detector*, PFPD) (Rys. 3) [92] oparte jest na rozchodzeniu się płomienia, który kończy się w zespole szklanej komory spalania [93] na jej podstawie. Płomień wywołuje charakterystyczne reakcje spalania analitu oraz wzbudzenia pierwiastków w nim występujących, co w konsekwencji skutkuje emisją światła o specyficznej długości fali i o określonym czasie trwania. Zmiana parametrów pracy detektora pozwala wpływać na kinetykę rozchodzenia się płomienia. Wykorzystując zjawisko opóźnienia emisji (maksimum chemiluminescencji siarki przypada na 6 milisekundę od impulsu startu palenia się płomienia) i charakterystycznego czasu trwania chemiluminescencji (do 24 ms), uzyskano - poprzez zliczanie sygnału pochodzącego wyłącznie od chemiluminescencji siarki - poprawę selektywności detektora PFPD i obniżenie wartości tła.

Innym nowoczesnym rozwiązaniem jest chemiluminescencyjny detektor siarki (ang. *Sulfur Chemiluminescence Detektor*, SCD) [94-98]. Zasada działania detektora polega na rozkładzie substancji zawierających siarkę w temperaturze 800°C w komorze pirolizacyjnej z utworzeniem tlenku siarki SO, który kontaktowany jest z ozonem w próżniowej komorze reakcyjnej. W wyniku reakcji powstaje wzbudzony dwutlenek siarki i następuje chemiluminescencja. Do detekcji związków siarkoorganicznych można stosować także detektor emisji atomowej (ang. *Atomic Emission Detector* - AED) [99-102]. Ogólną zaletą detektorów siarki wykorzystujących zjawisko chemiluminescencji (FPD, PFPD, SCD) jest bliska równomolowej odpowiedź detektora w przeliczeniu na jeden atom siarki, bez względu na strukturę związków siarki [94,95].

W celu identyfikacji i oznaczania związków siarkoorganicznych w próbkach powietrza w warunkach rzeczywistych w miejscach emisji oparów asfaltu, jak również w warunkach laboratoryjnych, można zastosować kilka technik wzbogacania próbki (głównie w przypadku próbek gazowych), oraz różne techniki izolacji analitów siarkoorganicznych ze skomplikowanej matrycy jaką są po-procesowe strumienie ciekłe (np. ścieki pooksydacyjne) czy próbki asfaltu.

Izolację analitów z próbek ciekłych, półpłynnych, a także stałych prowadzi się w większości przypadków z wykorzystaniem techniki analizy fazy nadpowierzchniowej (*ang. Headspace Analysis, HSA*). Wyróżnić można dwie główne grupy metod - metodę statyczną (SHS) [14, 103-104] (pobieranie części gazu znajdującego się bezpośrednio nad próbką w zamkniętej hermetycznie fiolce, po ustaleniu się równowagi termodynamicznej pomiędzy fazami), często w połączeniu z mikroekstrakcją do fazy stacjonarnej (*ang. Solid Phase MicroExtraction, SPME*) [104-107], a także dynamiczną analizę fazy nadpowierzchniowej (DHS) (technika wymywania z jednoczesnym wychwytem, *ang. Purge and Trap, P&T*) [104-108]. Wykorzystuje się tylko etap wymywania z bezpośrednim wprowadzaniem próbki do chromatografu [101,109] - z zastosowaniem dodatkowego etapu zawężania pasma analitów na mikrokapłapce. Do oznaczania ogólnej zawartości siarki przed etapem P&T zastosować można, dodatkowo derywatyzację związków siarki do siarkowodoru przy pomocy niklu Raney'a, a następnie wymywanie do płuczki z octanem cynku [110]. W przypadku próbek gazowych stosuje się wzbogacanie analitów z zastosowaniem krio-pułapek [111,112], mikro-ekstrakcję do fazy stacjonarnej [113] oraz rurki sorpcyjne [114, 115]. Zastosowanie detektorów o wysokiej czułości (PFPD, SCD), pozwala w wielu przypadkach na dokonanie bezpośredniego oznaczenia zawartości LZS, z pominięciem etapu wzbogacania [14].

2.3.6.2 Oznaczanie lotnych związków azotu

Podobnie, jak w przypadku oznaczania LZS, istnieją dostępne komercyjnie detektory do chromatografii gazowej charakteryzujące się wysoce selektywną odpowiedzią na związki chemiczne zawierające atomy azotu. Sprzężenie niezwykle sprawnej techniki rozdzielania, jaką jest GC, z selektywnym detektorem lotnych związków azotu (LZA) jest tematem wielu prac jeszcze z pierwszej połowy XX wieku. Ciekawe rozwiązanie stanowiło zastosowanie post-kolumnowego upochodniania (derywatywacji) związków azotu do amoniaku [116] oraz kulometryczne oznaczanie zawartości amoniaku w eluacie w trakcie procesu rozdzielania [117,118]. Opracowane rozwiązanie umożliwiało również wprowadzanie próbki bezpośrednio do reaktora gdzie zachodziło upochodnianie, przez co możliwe było oznaczenie sumarycznej zawartości azotu w próbce. Powszechnie do oznaczania LZA stosuje się selektywną detekcję uzyskiwaną przy pomocy detektora azotowo-fosforowego (*ang. Nitrogen - Phosphorous Detektor NPD*) [119-124], detektora chemiluminescencji azotu (*ang. Chemiluminescence Nitrogen Detektor CND* - przez niektórych autorów określany skrótem CLND) [125], płomieniowego detektora chemiluminescencji azotu do oznaczania dwutlenku azotu [94],

spektrometrii mas [126, 127], często z równoległym zastosowaniem NPD (wykorzystuje się podział eluatu za kolumną na dwa detektory przy użyciu dzielnika strumienia) [92, 121, 122, 128] i detektora wychwytu elektronów [129] z zastosowaniem upochodniania LZA odczynnikami posiadającymi w swojej strukturze atomy halogenów [117, 130, 131].

Detektor NPD jest detektorem termo-jonizacyjnym. Przyczyną powstawania ładunku elektrycznego jest jonizacja analitów na ogrzewanej specyficznej stałej powierzchni. Stosuje się złoża rubidowe lub cezowe. Ponieważ aktywny pierwiastek nie stanowi całego złoża, obecnie używa się terminu źródło jonizacji termojonowej. Zasada działania polega na wytworzeniu w głowicy detektora aktywnej warstewki granicznej lub plazmy, która istnieje podczas ogrzewania źródła do temperatury 600-800°C, zasilanej wodorem 2-5 ml/min (w strumieniu powietrza ok. 100 ml/min). Anality doprowadzone do głowicy zostają rozłożone do elektroujemnych indywiduów o charakterze rodników (NO_2 , CN , PO_2), które przechodzą w negatywnie naładowane jony (CN^- , PO^- , PO_2^- i PO_3^-). Detektor chemiluminescencji azotu, podobnie jak SCD, wykorzystuje zjawisko emisji promieniowania wywołanego wzbudzeniem indywiduów poprzez reakcję chemiczną, zachodzącą generalnie w dwóch etapach – powstanie indywiduów zdolnych do chemiluminescencji oraz wzbudzenie indywiduów ozonem. Rozkład związków zachodzi w bardzo wysokiej temperaturze (około 800°C).

2.3.7 Porównanie wyników badań w warunkach rzeczywistych i symulacji zjawiska emisji

Porównanie wyników uzyskiwanych metodami symulowanymi z wynikami pomiarów w warunkach rzeczywistych, prowadzono, głównie, dla podstawowych parametrów kontrolnych stosowanych w charakterystyce oparów asfaltu (TPM, BSM, zawartość WWA). Badania wykazały, że profil oparów generowanych w warunkach laboratoryjnych, wyrażany jako wzajemny stosunek oznaczanych parametrów, a także proporcje poszczególnych związków z grupy WWA, zmieniają się w zależności od ilości generowanych oparów na jednostkę objętości powietrza [7,82]. Porównanie profilu oparów dla dwóch poziomów stężeń wyrażanych jako TPM, wykazało, że w przypadku oparów generowanych na poziomie 5 mg/m^3 , odzwierciedlają skład oparów emitowanych w warunkach rzeczywistych. W przypadku stężenia na poziomie 50 mg/m^3 , zmieniają się wzajemne proporcje poszczególnych parametrów, co świadczy o nieproporcjonalnym uwalnianiu poszczególnych grup związków chemicznych. W warunkach rzeczywistych stosunek wartości poszczególnych parametrów

charakteryzujących opary w tych samych warunkach emisji okazuje się być niezależny od wielkości emisji i przy różnych stężeniach TPM jest stały [7]. Zwraca się uwagę na kilka aspektów wpływających na różnice w składzie oparów generowanych w warunkach laboratoryjnych. Za podstawowe uznano sposób wprowadzania powietrza i pobierania oparów. W niektórych pracach stosowano zasysanie oparów, co wywoływało mieralne podciśnienie w komorze generowania oparów. Drugim aspektem jest mieszanie asfaltu, co ma zapobiegać jego przegrzewaniu na elementach grzejnych komory generowania oparów [77-79]. Oba aspekty, powodują że warunki generowania oparów różnią się od tych w warunkach rzeczywistych, co odzwierciedlają różnice w składzie oparów. Stwierdzono, także różnice w wielkości mikro-kropeł asfaltu - wartość średnia rozkładu wielkości kropli dla badań w warunkach laboratoryjnych jest zaniżona względem wartości odnotowanych dla warunków rzeczywistych, a także zależy od wielkości emisji oparów generowanych w warunkach laboratoryjnych. Niezwykle istotne jest zapewnienie odtwarzalnych warunków temperaturowych w trakcie całej procedury symulacji emisji. Jest to szczególnie istotne dla związków z grupy WWA, których stężenie w oparach silnie zależy od temperatury [132 - 133]. Przyjęto, że w celu kontroli poprawności symulacji zjawiska emisji, konieczne jest wytypowanie parametrów reprezentatywności [77, 85, 86, 134]. Na tej podstawie dokonywano oceny reprezentatywności oparów, które następnie analizowano w zakresie pozostałych parametrów lub zbierano kondensat oparów do dalszych badań m.in. na zwierzętach w celu określenia toksyczności. Jako parametry kontroli reprezentatywności wytypowano AFF, rozkład temperatury destylacji, rozkład stężeń związków z grupy WWA. Tylko dla części z badanych materiałów udało się uzyskać w warunkach symulowanych skład oparów porównywalny z oparami emitowanymi w warunkach rzeczywistych [77, 85].

Oprócz badań ukierunkowanych na symulację zjawiska emisji i próby generowania oparów o odpowiadającym warunkom rzeczywistym składzie, prowadzono także badania w warunkach stricte laboratoryjnych. Badania tego typu miały na celu głównie przegląd (screening) związków chemicznych, występujących w próbkach materiałów bitumicznych. Pominięto zagadnienia związane z reprezentatywnością uwalnianych oparów względem warunków rzeczywistych, a analizę chromatograficzną wykonywano dla próbek oparów będących w równowadze z gorącym asfaltem - tzw. statyczna analiza fazy nadpowierzchniowej. W celu zwiększenia czułości oznaczeń, próbkę oparów pobierano z zastosowaniem techniki SPME, a analizę chromatograficzną wykonywano techniką GC-MS.

W ten sposób dokonano identyfikacji 25-ciu związków aromatycznych występujących w oparach asfaltu (SHS-SPME-GC-MS) [135]. Ten sam zestaw technik wykorzystano do identyfikacji składników lotnej frakcji środków stosowanych do pokrywania części mechanicznych urządzeń wykorzystywanych przy budowie dróg w celu zapobiegania przywieraniu do nich asfaltu (SHS-SPME-GC-MS) [136, 137] oraz w bitumicznych uszczelniaczy [138]. Bez etapu wzbogacania wykonywano szczegółową identyfikację LZO i WWA w masach bitumicznych stosowanych do budowy nawierzchni asfaltowych. W tym przypadku zastosowano techniki SHS-GC-FID i SHS-GC-MS [139]. W każdym przypadku, były to jednak wyłącznie informacje jakościowe dotyczące identyfikacji poszczególnych grup związków chemicznych. Z uwagi na złożoną matrycę próbki asfaltu oraz wysoką zawartość węglowodorów w oparach nie zidentyfikowano żadnych związków siarko- czy azoto-organicznych. Tym bardziej celowe wydaje się w tym przypadku zastosowanie metod selektywnej detekcji opisanych w niniejszym rozdziale.

2.4 Stan wiedzy na temat wpływu emisji oparów asfaltu na zdrowie człowieka – techniki i metody badań oraz stwierdzone powiązania

Lepiszczą asfaltowe, szczególnie asfalty utlenione, zawierają niewielkie ilości związków z grupy WWA [45], których część może być uwalniana wraz z oparami w trakcie ekspedycji lub stosowania gorących produktów bitumicznych. Pomimo, że poziom narażenia (co do stężenia) na związki z grupy WWA robotników i operatorów pracujących w miejscu emisji oparów jest bardzo niski, od wielu lat istnieje obawa o negatywny wpływ takiej ekspozycji na zdrowie w perspektywie długoterminowej. Narażenie na opary rozpatruje się głównie w odniesieniu do dróg oddechowych oraz zanieczyszczeń na powierzchni skóry.

2.4.1 Pierwsze badania wpływu oparów asfaltu na zdrowie człowieka

Pierwsze opracowania podejmujące problematykę ryzyka zachorowań na nowotwór w odniesieniu do robotników pracujących z gorącymi materiałami bitumicznymi pochodzą z lat osiemdziesiątych. I powstały, jako pochodna badań prowadzonych w tym celu dla smoły węglowej [140, 141]. Na podstawie analizy dostępnych danych, asfalt zaliczono do grupy "substancji rakotwórczych dla człowieka" (grupa 3), lecz ekstrakty z asfaltów utlenianych zaliczono do grupy "substancji potencjalnie rakotwórczych dla człowieka" (grupa 2B). Prowadzono również badania nad umieralnością na raka w przemyśle produktów asfaltowych. Wykazały one wzrost umieralności w grupie pracowników powyżej 45 roku życia,

pracujących dłużej niż pięć lat [142-143]. Na początku lat dziewięćdziesiątych stwierdzono, również, większą zachorowalność na raka płuc, a także na inne nowotwory oraz na marskość wątroby wśród pracowników i emerytowanych pracowników w wieku 40 - 89 lat. Zachorowalność na zapalenie oskrzeli, rozedmę płuc i astmę była też częstsza, niż w przypadku reszty populacji [144]. Powyższe doniesienia stały się przyczynkiem do dyskusji i dalszych prac [145-148]. Zwracano uwagę m.in. na stosowanie podczas znacznej części analizowanych operacji drogowych produktów bitumicznych zmieszanych ze smołą węglową, która charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością uznawanych za kancerogenne grup związków chemicznych, co zwiększało ryzyko zachorowalności, niewynikające wprost z emisji oparów asfaltu naftowego.

2.4.2 Badania kancerogenności oparów asfaltu

Generalnie genotoksyczność oparów asfaltu, którą ocenia się w odniesieniu do tworzenia się adduktów DNA w wyniku oddziaływania składników oparów, badano z zastosowaniem metod *in vitro* [149,150], *in vivo* (poprzez nanoszenie na skórę zwierząt kondensatów oparów [151, 152] a także metodą inhalacyjną na zwierzętach [153, 154]. Addukty DNA mogą się tworzyć poprzez kowalencyjne związanie metabolicznie aktywnych związków z grupy WWA lub PCA, z nukleofilowym, bogatym w elektrony - DNA. Niektóre związki z grupy WWA (np. benzo[a]piren) są również zdolne do nie kowalencyjnego oddziaływania z DNA poprzez włączenie dodatkowej niesparowanej zasady, co może prowadzić do powstania w DNA punktowych mutacji mogących skutkować przesunięciem otwartej ramki odczytu w obrębie sekwencji DNA kodujących geny. Włączona niesparowana zasada DNA, może być albo usunięta podczas naprawy lub, jeśli nie zostanie usunięta, może uczestniczyć w powstaniu adduktu kowalencyjnego [155]. Jedną z najbardziej popularnych metodyk stosowanych w celu określenia mutagenności oparów było zastosowanie zmodyfikowanego testu Ames'a (zastosowanie bakterii *Salmonella typhimurium*) [156, 157]. Badania prowadzono m.in. z zastosowaniem ekstraktów asfaltu w sulfotlenku dimetylowym (DMSO) [158]. Wynik testu był nieznacznie pozytywny. W badaniach prowadzonych tą samą metodyką przez inny zespół, w których dodatkowo potwierdzono obecność związków z grupy WWA na niskim poziomie stężeń, nie stwierdzono mutagenności [159]. W badaniach prowadzonych na zwierzętach wykryto m.in. akumulację adduktów DNA w skórze i płucach myszy, które nakrapiano roztworami asfaltu w tetrahydrofuranie (THF) [160]. Nie wykryto, natomiast, żadnych adduktów w białych ciałkach krwi. Inny zespół badawczy prowadził

blisko dwuletnie badania nad kancerogennością oparów asfaltu względem szczurów metodą inhalacyjną [161]. W badaniach wykorzystano opary pobrane z fazy nadpowierzchniowej zbiorników magazynowych asfaltu utlenionego 50/70. Stwierdzono jedynie nieznaczne zmiany histopatologiczne względem grupy kontrolnej. Przegląd badań epidemiologicznych dotyczących zachorowań na raka płuc pracowników pracujących przy budowie dróg, bezpośrednio narażonych na opary asfaltu, wykazał, że stwierdza się nieznacznie wyższe ryzyko zachorowań względem pracowników, którzy nie są narażeni na kontakt z oparami asfaltu [162]. Autorzy z ostrożnością podchodzą, jednak, do tych konkluzji z uwagi na wiele innych czynników mogących wpływać na ryzyko zachorowań, tj. tryb życia, nawyki żywieniowe, nałogi, które nie były uwzględniane w badaniach.

W badaniach, w których pokrywano skórę zwierząt kondensatami oparów asfaltu, stwierdzono bardzo szybką penetrację kondensatu w głąb skóry [163, 164]. Addukty DNA wykryto w skórze, płucach oraz limfocytach, lecz nie stwierdzono ich w wątrobie i nerkach. Uznano to za efekt ekspozycji skóry zwierząt na kondensaty, który jest selektywny dla określonych organów. Stwierdzono, także różne formy adduktów w poszczególnych organach, co tłumaczone jest innym szlakiem metabolicznym tych samych substancji w zależności o miejsca przemiany w organizmie [165, 166]. Porównanie rozkładu stężeń powstających adduktów z zawartością związków z grupy WWA wykazało, że nie tylko niepodstawione WWA są odpowiedzialne za genotoksyczność oparów, ale w dalszych badaniach powinno się uwzględniać także podstawione łańcuchami alkilowymi WWA, a także policykliczne związki chemiczne zawierające siarkę i azot [163, 167]. Nie stwierdzono również korelacji pomiędzy ilością adduktów DNA a zawartością 1-hydroksypirenu (1-OHP). Jest to metabolit powstający w wyniku przetwarzania w organizmie pirenu. W badaniach stwierdzono liniową korelację pomiędzy zawartością pirenu w oparach, a zawartością 1-OHP w moczu. W wielu pracach stosowano 1-OHP, jako jeden ze wskaźników narażenia robotników na związki z grupy WWA obecne w oparach [168-172].

W przypadku badań metodą inhalacyjną, nie stwierdzono adduktów DNA w żadnej z badanych tkanek u szczurów, które inhalowano oparami asfaltu generowanymi w temperaturze 200°C na poziomie zawartości TPM 5,4 mg/m³. W przypadku generowania oparów zawierających TPM na poziomie ok. 45 mg/m³, wykryto adduktu DNA w płucach badanych szczurów [153].

Podsumowując, w przypadku niektórych badań stwierdzono nieznaczną kancerogenność oparów asfaltu, szczególnie w odniesieniu do nowotworów płuc. Wchłanianie składników oparów asfaltu przez skórę skutkuje rozpowszechnianiem substancji chemicznych w organizmie z pominięciem wątroby, co uniemożliwia ich częściowe unieszkodliwienie. Dalsze przemiany np. w płucach prowadzą do powstania reaktywnych metabolitów. Tworzenie adduktów DNA potwierdzono zarówno w badaniach *iv vivo*, jak również *in vitro*. Zwraca się uwagę na znaczenie ukierunkowania analityki na związki z grupy WWA zawierające siarkę [167].

Ze względu na wyniki badań, alarmujących o ryzyku kancerogennego efektu ekspozycji robotników na opary asfaltu, ta tematyka została podjęta przez organizacje uznawane za autorytety w dziedzinie zdrowia człowieka oraz chorób nowotworowych. Szereg prac na temat szkodliwości dla zdrowia oparów asfaltów, analizowanych m.in. przez NIOSH doprowadził do konkluzji, że zebrane dotąd dane nie pozwalają na potwierdzenie związku pomiędzy rakiem płuc a narażeniem na opary emitowane podczas budowy dróg [173]. Tym niemniej taka zależność jest zauważalna dla mas bitumicznych stosowanych do pokrywania dachów [173]. Przekrojowe badania i analizy dotychczasowych prac prowadzone w Europie przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) zwięźzione raportem końcowym w 2009 roku, również nie wykazały, aby istniały dowody, co do związku pomiędzy wskaźnikami narażenia dróg oddechowych lub skóry, a ryzykiem nowotworu płuc. Stwierdzono natomiast związek pomiędzy rakiem płuc a paleniem papierosów oraz narażeniem na smołę węglową [174, 175].

2.5 Stan wiedzy na temat metody Destylacji Symulowanej (SIMDIS)

Jak przedstawiono w rozdziale 2.3, jednym z parametrów charakteryzujących w sposób "przekrojowy" składniki oparów asfaltu, w tym mgłę asfaltu, jest rozkład temperatury wrzenia. Ze względu na techniczne zastosowanie, a także sposób wykonania, w przemyśle używa się powszechnie określenia "rozkład temperatury destylacji". Jest to ważna charakterystyka procesowa i użytkowa produktów i frakcji naftowych [176, 177]. Wykonuje się ją również dla innego typu mieszanin, tj. mieszaniny długołańcuchowych kwasów organicznych, lipidów, wosków, alkoholi, rozpuszczalników farb i lakierów itd. Charakterystyka destylacyjna dostarcza również informacji m.in. o typie ropy naftowej – jej właściwościach destylacyjnych, na podstawie której można stosunkowo dokładnie określić

zawartość poszczególnych frakcji klasyfikowanych na podstawie rozkładu temperatury wrzenia. Na podstawie danych o rozkładzie temperatury destylacji można dobrać także optymalne warunki operacji i ocenić efektywność rozdzielania na frakcje w wyniku destylacji atmosferycznej i próżniowej [178 - 185]. Standardową metodyką odniesienia powszechnie stosowaną, również obecnie pomimo opracowania metody SIMDIS, jest metoda klasycznej destylacji atmosferycznej [186, 187] i próżniowej [188]. Rejestruje się udział objętości zebranego destylatu w odniesieniu do objętości wsadu w funkcji temperatury wskazanej przez termometr w momencie odczytywania poszczególnych objętości destylatu. Wyniki, przeliczone dla ciśnienia 760 mm Hg, przedstawiane są w formie tabelarycznej lub graficznej - tzw. krzywej destylacji – jako procent objętościowy zebranego destylatu w funkcji temperatury destylacji. Metoda ta jest jednak czasochłonna, wymaga znacznej objętości próbki oraz wiąże się z niebezpieczeństwem zapłonu lub pożaru.

Alternatywą dla metody klasycznej wyznaczania rozkładu temperatury destylacji, w wielu miejscach stosowaną wręcz standardowo, jest metoda destylacji symulowanej (SIMDIS), w której wykorzystuje się technikę gazowej chromatografii (GC) [189 - 198]. Stosowana jest niskopolarna ciekała faza stacjonarna w postaci polidimetylosilikonu lub polidimetylosiloksanu (PDMS) [189,190], który ze względu na swoją niską polarność powinien zapewnić rozdzielanie analitów zgodnie z ich temperaturą wrzenia. Wartość temperatury wrzenia określa się na podstawie rozkładu wartości czasu retencji, który przelicza się na temperaturę wrzenia na podstawie kalibracji wykonanej dla n-alkanów (w najszerszym zakresie zastosowania od metanu do n-C₁₂₀). Na podstawie uzyskanego chromatogramu badanej próbki wyznacza się najpierw "masowy" rozkład temperatury destylacji - procent masowy zebranego destylatu w funkcji temperatury wrzenia, dzieląc pik chromatograficzny (z reguły nie uzyskuje się rozdzielania próbki na poszczególne związki chemiczne) na wycinki odpowiadające kolejnym wartościom zakresu temperatury wrzenia frakcji destylatu. Uzyskaną krzywą destylacji można na podstawie współczynników przeliczyć na krzywą destylacji klasycznej – procent objętościowy zebranego destylatu w funkcji temperatury wrzenia. Jak podaje norma ASTM D 2887 [192] osiągnięcie pełnej zbieżności wyników destylacji symulowanej z destylacją klasyczną pod ciśnieniem atmosferycznym, zgodną z ASTM D85 i próżniową zgodną z ASTM D1160 nie jest możliwe. Destylacja klasyczna charakteryzuje się zbyt niską „sprawnością”. Zgodność wyników metody SIMDIS uzyskuje się dla metody "klasycznej" z kolumną destylacyjną o sprawności

ok. 15 pólk teoretycznych z metodą ASTM D2892 [187, 199]. W SIMDIS wykorzystywane są detektory FID, lub (znaczenie raczej historyczne) cieplnoprzewodnościowy (TCD, ang. *Thermal Conductivity Detector*). W przypadku dodatkowej charakterystyki próbki, wyznacza się również rozkład temperatury destylacji związków siarki - najczęściej stosowany jest detektor SCD [200], azotu - detektor CND [201], a szczegółową identyfikację uzupełnia się poprzez sprzężenie układu do SIMDIS z MS [202, 203]. Jednoczesną rejestrację przebiegu destylacji symulowanej dla kilku pierwiastków umożliwia zastosowanie detektora AED [204].

Porównanie wyników uzyskiwanych obiema metodami (klasyczną i symulowaną destylacją) w wielu przypadkach wykazało, pewne, a czasem nawet znaczne rozbieżności w kształcie krzywych destylacji oraz wyznaczonych temperaturach początku i końca destylacji. Jest to związane z oddziaływaniami analitów z fazą stacjonarną oraz zawartością w mieszaninie bardziej polarnych składników, które nie są eluowane zgodnie z temperaturą wrzenia względem n-parafin. Kształt krzywej destylacji SIMDIS wykazuje, z reguły, tym większe odchylenia od krzywej uzyskanej klasyczną destylacją, im wyższy jest udział związków polarnych w próbce [205 - 208]. Z tego powodu dla wielu mieszanin średnio i wysoko polarnych metoda SIMDIS nie jest stosowana i badanie wykonuje się z zastosowaniem klasycznej destylacji. W celu sprawdzenia poprawności wyznaczania rozkładu temperatury destylacji w zastosowanych warunkach chromatograficznych, stosuje się odpowiednie do typu próbki materiały referencyjne o znanym rozkładzie temperatury destylacji.

Faza stacjonarna stosowana w metodzie SIMDIS musi posiadać stabilność termiczną w zakresie temperatur do 380°C, a nawet 450°C dla metodyki odpowiedniej dla analizy ropy naftowej, ponieważ w tej temperaturze eluowane są długołańcuchowe węglowodory wchodzące w skład ciężkich frakcji naftowych, w tym pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej, dla których także wykonuje się krzywą destylacji. Obecnie stosowane kolumny kapilarne z ciekłą fazą stacjonarną (problem ten był znacznie bardziej wyraźny w kolumnach pakowanych) nie zapewniają dostatecznie wysokiej stabilności w końcowej temperaturze analizy, co skutkuje ujściem fazy stacjonarnej z kolumny (tzw. "krwawienie kolumny" ang. *column bleeding*). Jest to zjawisko niekorzystne. Wiąże się z tym wzrost sygnału i spadek czułości detekcji wysokowrzących składników badanej próbki oraz niejednoznaczne określenie końcowej temperatury destylacji, a także systematyczne zmiany

wartości czasu retencji podczas kolejnych testów. Zmniejsza to również liczbę analiz możliwych do wykonania na jednej kolumnie i wymusza częstsze wymiany dość kosztownej kolumny na nową (w przypadku opcji wysokotemperaturowej destylacji symulowanej „HT” – z przebiegiem do temperatury 430°C kolumnę wymienia się średnio co 150 analiz [206, 208, 209]. W związku z wysoką temperaturą rozdzielania, część związków może ulegać rozkładowi termicznemu. Problem stanowi, także niecałkowita elucja ciężkich związków obecnych w próbce ze względu na niską lotność oraz oddziaływania z fazą stacjonarną [63, 206]. W związku z występowaniem oddziaływań z fazą stacjonarną retencja substancji w zależności od ich polarności jest w pewnym stopniu zależna od tych oddziaływań. Stąd, przed przystąpieniem do wykonywania analiz, należy sprawdzić wielkość odchyłeń wyznaczonej krzywej destylacji dla tzw. oleju referencyjnego. Obecnie stosowanym sposobem korekcyjnym jest wykonywanie częstej re-kalibracji wartości czasu retencji substancji wzorcowych (n-parafin) oraz rejestrowanie przebiegu linii bazowej po zadozowaniu rozpuszczalnika próbki (tzw. „pusty przebieg”), a następnie odejmowanie pustego przebiegu sygnału od sygnału zarejestrowanego dla próbki. W przypadku badania wykonywanego dla ciężkich frakcji naftowych oraz ropy naftowej wymagana jest rejestracja "pustego przebiegu" przed każdą analizą.

W związku z powyższym metoda SIMDIS w zastosowaniach do ciężkich frakcji naftowych, jest mimo wszystko stosunkowo czasochłonna i kosztowna ze względu na konieczność częstej wymiany kolumn. Pomimo blisko 50 lat stosowania destylacji symulowanej [189-190], wciąż stanowi ona wyzwanie dla analityków i specjalistów od konstrukcji aparatury do chromatografii gazowej [210]. Prowadzone są badania m.in. nad możliwością zastosowania techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej do bardziej szczegółowych analiz składu badanych materiałów z wykorzystaniem destylacji symulowanej [211 - 212].

2.6 Podsumowanie

W niniejszej części tej pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat wytwarzania oraz wykorzystywania materiałów bitumicznych. Ze względu na podejmowany w pracy zakres badań, przegląd literatury ukierunkowano na lepiszcza bitumiczne stosowane do budowy dróg oraz na aspekty środowiskowe, dotyczące poszczególnych etapów procesów technologicznych, od wytwarzania po budowę dróg. Dokonano przeglądu zidentyfikowanych problemów i zagrożeń związanych z emisją do atmosfery oparów z gorących asfaltów. Przedstawiono również opracowane dotychczas i stosowane w praktyce metody analityczne oceny emisji oparów asfaltu.

Głównym nurtem badań w zakresie emisji oparów asfaltu są prace poświęcone temu efektowi mającemu miejsce podczas budowy dróg. W mniejszym stopniu w literaturze poddano analizie zjawisko emisji oparów podczas magazynowania produktów bitumicznych w zbiornikach z dachem stałym oraz w czasie wytwarzania mieszanki mineralno asfaltowej w wytwórniach MMA. Nie stwierdzono istnienia w literaturze prac dotyczących problematyki alkalicznych ścieków po-oksydacyjnych. Jedynie, ogólne informacje zostały opublikowane na temat wielkości emisji oparów podczas operacji ekspedycji materiałów bitumicznych z zastosowaniem nalewu gorącego asfaltu do autocystem.

Emisję oparów asfaltu w warunkach rzeczywistych charakteryzowano głównie z zastosowaniem "sumarycznych" parametrów, tj. TPM, TOM, BSM. Oznaczano także związki z grupy WWA. Stosunkowo niewiele uwagi poświęcono lotnej frakcji oparów asfaltu, powstającej w rezultacie krakingu termicznego. Podawane dane mają charakter "grupowy" i opierają się na identyfikacji poszczególnych grup składników techniką GC-MS w oparciu o charakterystyczne jony fragmentacyjne występujące dla alkanów czy związków aromatycznych. Nie dokonywano, natomiast, identyfikacji poszczególnych indywiduów chemicznych np. z grupy BTEX czy aromatycznych związków azotu tj. pochodnych pirydyny.

Metodyka pobierania próbek do analizy opiera się na ogół o dwuetapowe pułapkowanie składników oparów - na filtrze cząstek stałych, a następnie na złożu sorbentu (na ogół XAD-2), gdzie zatrzymywane są lotne związki chemiczne. Desorpcja z sorbentu odbywa się z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem. Współczesnym trendem w analityce chemicznej jest eliminacja, chemikaliów z procedury analitycznej i gdzie to tylko

możliwe, zastąpienie ich technikami "bezzroputczalnikowymi". Na każdym z dotychczas analizowanych etapów "operowania" gorącymi materiałami bitumicznymi możliwe i celowe jest, więc, znaczne rozszerzenie aktualnego stanu wiedzy o charakterystykę lotnej frakcji oparów, m.in. poprzez zastosowanie metod selektywnej detekcji, a także, z wykorzystaniem bardziej nowoczesnych i przyjaznych środowisku ("zielonych") technik analitycznych. Istnieje także potrzeba dalszych udoskonaleń stosowanych metodyk analitycznych, w celu zwiększenia dokładności oraz reprezentatywności uzyskiwanych rezultatów. W tym, m.in. zapewnienie warunków rozdzielania pozwalających na dokładniejsze wyznaczenie rozkładu temperatury destylacji mieszanin zawierających polarne składniki metodą SIMDIS. Badania wykonane w warunkach laboratoryjnych pozwoliły na rozszerzenie identyfikacji związków chemicznych uwalnianych z oparów asfaltu. Tym niemniej, w większości przypadków profil chemiczny oparów nie odpowiadał tym emitowanym w warunkach rzeczywistych, lub podobieństwo zależało od poziomu stężeń generowanych oparów.

Badania emisji oparów asfaltu miały na celu głównie ocenę narażenia pracowników przy operacjach, w których wykorzystuje się gorące lepiscza bitumiczne, jak również ocenę oddziaływania na środowisko poszczególnych etapów wytwarzania i stosowania asfaltów. Na podstawie zebranych dotąd danych nie uznaje się, że istnieją jednoznaczne dowody pozwalające na stwierdzenie, że ekspozycja na opary asfaltów zwiększa ryzyko zachorowań na raka u ludzi. Zwraca się uwagę, natomiast, na ich drażniący charakter dla dróg oddechowych i skóry. Zakres danych na temat składu emitowanych oparów jest, jednak, niewystarczający. Pomijane są szczegółowe informacje na temat zawartości związków siarko- i azoto-organicznych, w tym szczególnie ważnych policyklicznych związków siarki i azotu.

3. UZASADNIENIE WYBORU TEMATYKI BADAŃ I WYTYPOWANYCH METOD BADAWCZYCH. ZNACZENIE OTRZYMANYCH REZULTATÓW BADAŃ

Z przeglądu literatury wynika, że emisja oparów asfaltu jest stosunkowo dobrze zbadana w zakresie niskolotnych substancji chemicznych, w tym WWA, oraz emisji mgły i mikrokropel asfaltu. Opracowane metodyki pozwalają na określenie emisji za pomocą kilku parametrów sumarycznych tj. zawartości materii zawieszanej (TPM), w tym zawartość substancji ekstrahowalnych benzenem (BSM), sumarycznej zawartości związków z grupy WWA oraz indywidualnie 16 związków chemicznych z grupy WWA wytypowanych przez EPA. Oznaczana jest także suma średniolotnych związków organicznych. Jednakże, wyniki podobnych badań wykonywanych w różnych warunkach są często rozbieżne.

Wśród wyników badań projektów badawczych realizowanych w warunkach rzeczywistych, bardzo nieliczne i niekompletne są szczegółowe dane dotyczące składu emitowanych oparów, a także imisji w miejscu robót w zakresie lotnych związków chemicznych. Rzadko są wykonywane, także, oznaczenia zawartości siarkowodoru w powietrzu podczas operacji wykonywanych z gorącymi lepiszczami bitumicznymi.

Jednocześnie, badania w "warunkach rzeczywistych" zostały w zasadzie ograniczone do badań podczas budowy dróg asfaltowych, pomijając problemy środowiskowe związane z wcześniejszymi etapami wytwarzania, nalewu, transportu i przetwarzania mas bitumicznych.

Z tych powodów badania niniejszej pracy zostały głównie ukierunkowane na opracowanie uniwersalnych metod identyfikacji i oznaczania, powstających w wyniku krakingu termicznego, LZO i LZN pozwalających na wykonywanie rutynowych badań na każdym z etapów produkcji i wykorzystania materiałów bitumicznych. W tej pracy podjęto także próbę modyfikacji dotychczasowych metodyk oraz opracowania nowych rozwiązań w zakresie wykonywania pomiarów w warunkach rzeczywistych oraz laboratoryjnych.

Rezultaty badań powinny pozwolić na poszerzenie wiedzy na temat związków chemicznych emitowanych podczas operacji, w których stosowane są materiały bitumiczne w podwyższonych temperaturach. Wyniki niniejszej pracy powinny stanowić szerokie spektrum informacji przydatnych przy całościowej ocenie oddziaływania na środowisko i analizie cyklu życia materiałów bitumicznych.

4. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy była kontynuacja badań nad opracowaniem metodyk kontroli emisji lotnych związków chemicznych na poszczególnych etapach otrzymywania, przetwarzania, dystrybucji i wykorzystania materiałów bitumicznych z ropy naftowej. Badania dotyczyły doboru optymalnych technik pobierania próbek, rozdzielania oraz identyfikacji i oznaczania poszczególnych składników oraz grup składników lotnej frakcji uwalnianych do powietrza oraz do ścieków w w/w etapach i procesach technologicznych.

Sformułowano następujące cele cząstkowe pracy:

1. Identyfikacja oraz oznaczanie lotnych składników uwalnianych w podwyższonych temperaturach z materiałów bitumicznych
2. Opracowanie nowych metodyk kontroli emisji lotnych związków chemicznych podczas operacji nalewczycy produktów bitumicznych oraz w związku z układaniem nawierzchni dróg.
3. Opracowanie metodyki badania i porównywania profili LZO dla produktów bitumicznych w warunkach laboratoryjnych
4. Porównanie profilu emitowanych związków chemicznych pomiędzy materiałami bitumicznymi, a alkalicznymi ściekami pooksydacyjnymi powstającymi przy produkcji asfaltu
5. Zbadanie emisji w zakresie lotnych związków chemicznych, a także mgły asfaltu, w tym, związków o charakterze odorowym i eko-toksycznym, związanych z wytwarzaniem, dystrybucją i stosowaniem materiałów bitumicznych.

Za dodatkowy cel pracy przyjęto wykonanie badań nad udoskonaleniem istniejącej metodyki wyznaczania rozkładu temperatury destylacji niskolotnych mieszanin według idei rezygnacji ze stosowania fazy stacjonarnej w celu wykonywania destylacji symulowanej. Z uwagi na niedoskonałości dotychczas stosowanej metodyki, za celowe uznano zaproponowanie rozwiązania pozwalającego na wyznaczenie rozkładu temperatury destylacji, bliższego rzeczywistości, niezależnie od polarności składników badanych produktów i frakcji.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1 Materiały

- Woda dejonizowana z urządzenia do produkcji ultraczystej wody Milli-Q (Millipore Corporation, USA);
- acetonitryl (LiChrosolv, Merck, Niemcy);
- dichlorometan (Pestanal, Sigma-Aldrich, USA);
- metanol (czystość do HPLC, Sigma-Aldrich, USA);
- 2-propanol (czystość do HPLC, Sigma-Aldrich, USA);
- *n* - heksan (czystość do HPLC, Merck, Niemcy);
- disiarczek węgla (czystość do GC, Fluka Analytical)
- substancje wzorcowe:
 - lotne związki siarki: siarkowodór (LindeGas Polska); 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1-heksanotiol, 1-heptanotiol, 1-oktanotiol, 1-pentanotiol, 1-propanotiol, 2-etylotiofen, 2-izopropylobenzenotiol, 2-metylotiofen, 2-propanotiol, 3-metylo-1-butanotiol, 3-metylotiofen, benzotiofen, benzylotiol, disulfid dietylu, disulfid dimetylu, disulfid dipropyłu, disulfid ditertbutyłu, disiarczek węgla, dimetylo sulfotlenek, etanotiol, p-tiokrezol, sulfid dibutyłu, sulfid dietylu, sulfid dimetylu, sulfid dipropyłu, tiofen, tiofenol (Sigma Aldrich, USA);
 - lotne związki azotu: pirydyna, 2-metylo-pirydyna, 2,4-dimetylo-pirydyna, acetonitryl (Sigma Aldrich, USA);
 - inne związki organiczne: toluen, cykloheksan, 2-butanon, (Sigma-Aldrich, Niemcy);, antracen, piren, chryzen (Merck, Niemcy); wzorce n-alkanów do destylacji symulowanej SIMDIS 2887 Extended (AC Analytical Controls, USA).
- Frakcje naftowe z destylacji próżniowej ropy naftowej (B-D) – otrzymane z Grupy LOTOS S.A.

- gazy techniczne: hel, azot, powietrze czystości 5,0 N (Linde Gas, Polska); wodór czystości 5,5N z wytwornicy wodoru (Packard USA);
- sorbent TENAX TA (Grace Davison Discovery Science, USA);
- rurki sorpcyjne o dezaktywowanej powierzchni typu Silcosteel (Restek, USA);
- pułapki do aparatu do dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej (Supelco, USA);
- worki z folii TEDLAR (SKC Inc., USA);
- fiolki do analizy fazy nadpowierzchniowej objętości 22 cm³ oraz zestaw kapsli z membraną z PTFE (BGB Analytic, Szwajcaria);
- fiolki do przechowywania roztworów obj. 10 cm³ (Merck, Niemcy), stosowane także jako naczynka do badań ścieków techniką DHS wraz z nakrętkami z otworem na membranę (BGB Analytic, Szwajcaria).

5.2 Aparatura i wyposażenie

- Chromatograf gazowy HP 5890 sprzężony ze spektrometrem mas HP 5972A (Hewlett-Packard, USA), oprogramowanie Chemstation (Agilent, USA), biblioteki widm NIST 05 i Wiley 8.0;
- Chromatograf gazowy Autosystem z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) oraz detektorem azotu i fosforu (NPD) (Perkin Elmer, USA) z przetwornikiem A/C Nelson 900 (Perkin Elmer, USA) oraz oprogramowaniem Totalchrom;
- Chromatograf gazowy HP 6890 (Hewlett-Packard, USA) z detektorem PFPD model 5380 (OI Analytical) z oprogramowaniem Chemstation, sprzężony z desorberem termicznym;
- Chromatograf gazowy HP 6890 (Hewlett-Packard, USA) sprzężony ze spektrometrem mas model 5973N (Agilent, USA) z oprogramowaniem Chemstation, sprzężony z desorberem termicznym;
- Chromatograf gazowy GC 8500 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) (Perkin Elmer, USA) z przetwornikiem A/C Nelson 900 (Perkin Elmer, USA) oraz oprogramowaniem Totalchrom;

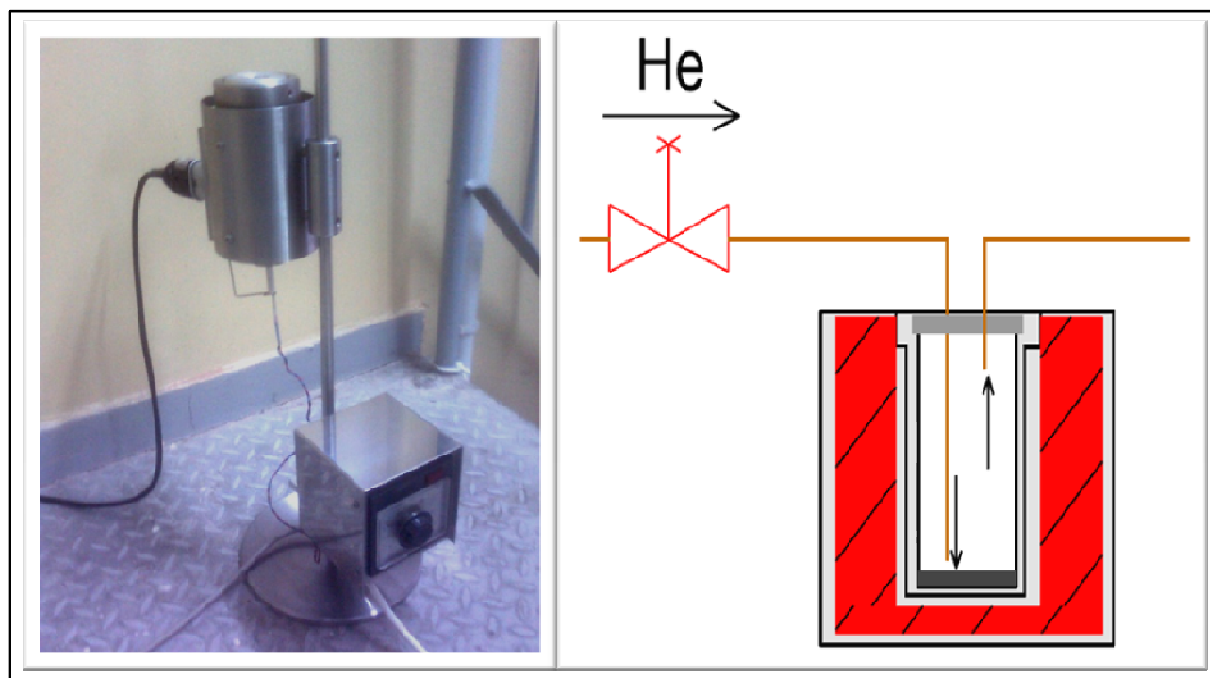
- System do dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej Hewlett Packard (USA) Purge & Trap Concentrator, model G1901-60502;
- Gradientowy chromatograf cieczowy (Merck-Hitachi) wyposażony w czterokanałowy system elucji gradientowej z zaworami proporcjonującymi (tzw. gradient niskociśnieniowy), pompę L-6200, zawór dozujący Rheodyne Rh-7161 z pętlą dozującą 1ml, termostat, detektor UV-VIS z matrycą fotodiodową (DAD) L-3000, detektor refraktometryczny 1037A, oprogramowanie HSM oraz, dodatkowo, w sześciodrogowy dwupołożeniowy zawór V 7226 (Knauer, Niemcy), do zmiany kierunku przepływu fazy ruchomej w kolumnie (back-flush);
- Aparat SQ 118 (Merck®, Niemcy) - z pomiarem absorpcji światła z zastosowaniem tzw. testów kuwetowych, testy kuwetowe do ChZT (Merck®, Niemcy);
- Zestaw do pomiaru bio-toksyczności *Microtox*®, *AZUR Environmental* (USA)
- kolumny kapilarne do chromatografii gazowej:
 - K_{GC}1: 60,0m x 0,25 mm x 0,25 μm DB5ms (Agilent, USA);
 - K_{GC}2: 60,0 m x 0,32 mm x 1,0 μm HP1 (Hewlett- Packard, USA);
 - K_{GC}3: 30,0 m x 0,32 mm x 1,00 μm PE-5 (Perkin Elmer, USA);
 - K_{GC}4: do destylacji symulowanej 10,0 m x 0.53 mm x 0.9 μm BPX 1 (SGE, Szwajcaria);
 - K_{GC}5: pusta rurka z topionej krzemionki 30,0 m x 0,32 mm (BGB, Szwajcaria).
 - K_{GC}6: 30,0 m x 0,25 mm x 1,0 um HP1-MS (Agilent, USA).
- Kolumny HPLC:
 - K_{LC}1: LiChrospher®100 RP-18e, 3 μm, 125 x 4 mm (MERCK, Darmstadt, Niemcy);
 - K_{LC}2: LiChrogel PS 1, 5 μm, 250 x 7 mm (MERCK, Darmstadt, Niemcy);
 - K_{LC}3: LiChrogel PS MIX, 5 μm, 250 x 7 mm (MERCK, Darmstadt, Niemcy);

5.3 Metody postępowania

5.3.1. Identyfikacja składników lotnych uwalnianych w podwyższonych temperaturach z pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej i z materiałów bitumicznych

5.3.1.1. Identyfikacja składników lotnych techniką dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS)

Próbkę materiału bitumicznego (ok. 0,1 g - odważono na wadze, dokładną wartość zapisywano w celu przeliczenia pól powierzchni pików na jednostkę masy asfaltu) umieszczano w 22 cm³ fiolce do analizy fazy nadpowierzchniowej, którą następnie zamknięto kapslem z membraną przy pomocy kapsłownicy. Przez membranę wprowadzono dwie kapilary z topionej krzemionki – jedną doprowadzającą gaz (hel) omywający lustro materiału bitumicznego (1 cm nad materiałem bitumicznym - docelowe położenie kapilary względem dna fiolki zaznaczano flamastrem na zewnętrznej ścianie fiolki przed rozpoczęciem badania) i drugą, którą odbierano i transportowano do pułapki sorpcyjnej gaz z uwalnianymi analitami (Rys. 2).



Rys. 2 Układ do termostatowania próbek asfaltu (po lewej) i schemat etapu wymywania oparów (po prawej)

Próbkę umieszczono w bloku grzejnym i termostatowano przez 30 minut w temperaturze 180°C. Następnie włączono przepływ gazu, którym wymywano uwalniane z masy bitumicznej anality do pułapki sorpcyjnej utrzymywanej w temperaturze 30°C. Wymywanie prowadzono przez 11 minut. Podczas etapu desorpcji termicznej analitów, pułapkę podgrzewano wstępnie do 260°C, a desorpcję analitów z pułapki prowadzono w temperaturze 270°C przez 4 minuty. Desorbat kierowano przy pomocy ogrzewanego połączenia (200°C) z topionej krzemionki (ang. *Fused silica*) bezpośrednio do chromatografu gazowego.

Warunki rozdzielania

- Zastosowano kolumnę K_{GC1};
- Gaz nośny: Hel, 1,1 cm³/min;
- Temperatura dozownika 300°C (miejsce połączenia aparatu do P&T z GC);
- Program temperaturowy 40°C (5 min.) - narost 5°C/min - 250°C (15 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem MS

- Temperatura źródła jonów (EI, 70eV) 200°C, temperatura linii łączącej GC z MS - 310°C.
- Tryb SCAN w zakresie stosunku masy do ładunku 34 - 300 m/z.

Dla każdego z badanych tą metodą materiału bitumicznego wykonano trzy niezależne analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie widma masowego z wykorzystaniem bibliotek widm NIST i Wiley.

5.3.1.2. Identyfikacja lotnych związków siarki techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (SHS-GC-PFPD)

SHS-GC-PFPD

Próbkę materiału bitumicznego (ok. 0,1 g - przygotowanie wykonywano na wadze, dokładną wartość zapisywano w celu przeliczenia pól powierzchni pików na jednostkę masy asfaltu) termostatowano w zakapslowanej fiołce o objętości 22 cm³ w temperaturze 180°C przez 30 minut. Następnie ogrzewaną strzykawką gazoszczelną pobierano z fiołki 0,5 cm³ gazu z fazy nadpowierzchniowej. Próbkę niezwłocznie po pobraniu dozowano do dozownika chromatografu gazowego.

Warunki rozdzielania

- Zastosowano kolumnę K_{GC2};
- Gaz nośny: Hel, 1,2 cm³/min, tryb dozowania z podziałem strumienia (split) 10:1;
- Temperatura dozownika 300°C;
- Program temperatury 40°C (7 min.) - narost 15°C/min - 300°C (7 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem detektora PFPD

- Temperatura detektora 300°C, ustawienia przepływów gazów w komorze spalania: wodór 21,0 psig, powietrze w komorze 12,6 psig, gaz pomocniczy (powietrze) 14,8 psig.
- Nastawy systemu rejestracji sygnału: napięcie fotopowielacza 600V, częstotliwość pracy 3,57 Hz, zakres bramki chemiluminescencji siarki: 6-24 ms.

Dla każdego z badanych tą metodą materiału bitumicznego wykonano trzy niezależne analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie wartości czasu retencji wyznaczonego na podstawie analizy chromatograficznej mieszaniny wzorcowej.

Stężenie lotnych związków siarki w fazie nadpowierzchniowej oznaczono z zastosowaniem współczynników odpowiedzi detektora PFPD. Współczynniki wyznaczono z zastosowaniem gazowych mieszanin wzorcowych, które przygotowano poprzez wprowadzenie do worka z folii TEDLAR mikrostrzykawką ciekłych substancji wzorcowych. Osobno przygotowano mieszaninę wzorcową siarkowodoru - pusty worek z folii TEDLAR napełniono mieszaniną wzorcową z butli. Worek tedlarowy stosowany do przygotowania mieszanin pozostałych wzorców związków siarki był wypełniony powietrzem syntetycznym. Na podstawie obliczonego składu pierwotnej mieszaniny wzorcowej - zakładając całkowite odparowanie wprowadzonych substancji - wykonano kolejne mieszaniny poprzez pobranie strzykawką gazoszczelną przez zawór z membraną z worka znanej objętości mieszaniny wzorcowej i wprowadzenie jej do drugiego worka wypełnionego syntetycznym powietrzem. W ten sposób przygotowano mieszaniny na poziomie stężeń poszczególnych związków siarki 0,1; 10 i 500 ppm. Dla siarkowodoru przygotowano mieszaniny na poziomie 0,5 ppm i 22 ppm (pierwotne stężenie gazu wzorcowego). W każdym przypadku dozowano 0,5 ml mieszaniny wzorcowej w identycznych warunkach chromatograficznych jak podczas analiz SHS-GC-PFPD próbek asfaltów. Współczynnik odpowiedzi wyznaczono na podstawie równania (1):

$$R_{f,i} = \frac{A_i}{n_{S,i}} \quad (1)$$

gdzie:

$R_{f,i}$ – współczynnik odpowiedzi wzorca i [$\mu V*s/pmol$]

A_i – wartość średnia ($n=3$) pola powierzchni piku [$\mu V*s$],

n_i – liczba moli w przeliczeniu na siarkę [$pmol$] związku i dozowanego do GC

Dla badanego zakresu stężeń obliczono wartość średnią R_f oraz odchylenie standardowe średnie (RSD). Wartości współczynników odpowiedzi zestawiono w poniższej tabeli 4.

Tabela 4 Zestawienie współczynników odpowiedzi detektora PFPD poszczególnych LZS

Związek	Współczynnik odpowiedzi	RSD
	$R_{f,i}$	
	[$mV*s/pmol$]	[%]
disulfid ditertbutylu	1760280	3,6
3-metylo-1-butanotiol	1751060	3,2
disulfid dipropylu	1726350	2,9
sulfon dietylowy	1698450	3,5
tiofen	1672190	3,1
3-metylotiofen	1612050	4,1
tert-butanotiol	1609950	3,7
2-metylo tiofen	1606740	4,6
tiofenol	1593640	3,3
1-pentanotiol	1590530	3,5
p-tiokrezol	1582860	3,9
1-dekanotiol	1575690	4,1
2-propanotiol	1564130	2,8
DMSO	1556090	3,4

1-heksanotiol	1549880	3,7
1-propanotiol	1517560	3,2
2-etylo tiofen	1496190	4,0
1-heptanotiol	1471150	3,9
2-izopropylobenzenotiol	1469850	4,4
Etanotiol	1451520	3,6
sulfid dimetylu	1430910	3,7
sulfid dipropyłu	1414730	3,8
disiarczek węgla	1405330	3,9
sulfid dietylu	1336430	4,2
disulfid dimetylu	1308010	3,9
sulfid dibutyłu	1294500	3,8
benzylotiol	1280290	3,5
1,3-propanoditiol	837920	3,7
1,4-butanoditiol	736570	3,9
1,2-etanoditiol	649350	3,3
siarkowodór	583490	3,6

Jak wynika z powyższej tabeli, wartości współczynnika odpowiedzi nie różnią się w sposób znaczący (blisko równomolowa odpowiedź detektora na siarkę), co stanowi o przydatności detektora PFPD do oznaczania sumarycznej zawartości LZS, także tych niezidentyfikowanych stosując średni współczynnik odpowiedzi. Średni współczynnik odpowiedzi wyznaczono na podstawie powyższej tabeli, z pominięciem współczynników odpowiedzi siarkowodoru oraz ditioli, który wykazywały znacznie zaniżoną względem

pozostałych związków odpowiedź detektora PFPD. Wartość uśrednionego współczynnika odpowiedzi wyniosła: 1530606 [uV*s/pmol].

Granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) wyznaczono dla siarkowodoru, jako związku charakteryzującego się najniższym z badanych LZS współczynnikiem odpowiedzi.

Granice wykrywalności (LOD) wyznaczono na podstawie równania (2):

$$LOD = 3 \frac{S}{N} \quad (2)$$

gdzie:

S – wartość sygnału pochodząca od analitu [pA]

N – wartość szumów w zakresie wartości czasu retencji analitu [pA],

Granice oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie równania (3):

$$LOQ = 2LOD \quad (3)$$

Powyższe parametry metodyki wyznaczone dla siarkowodoru wyniosły:

LOD = 16,7 pg (0,03 ppm)

LOQ = 33,4 pg (0,05 ppm)

5.3.1.3. Identyfikacja lotnych związków azotu techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem azotu i fosforu (SHS-GC-NPD)

Próbkę materiału bitumicznego (ok. 0,1 g - przygotowanie wykonywano na wadze, dokładną wartość zapisywano z dokładnością do 0,0001 g w celu przeliczenia pól powierzchni pików na jednostkę masy asfaltu) termostatowano w zakapslowanej fiolce o objętości 22 cm³ w temperaturze 180°C przez 30 minut. Następnie ogrzewaną strzykawką gazoszczelną pobierano z fiolki 0,5 cm³ gazu z fazy nadpowierzchniowej. Próbkę niezwłocznie po pobraniu dozowano do dozownika chromatografu gazowego.

Warunki rozdzielania

- Zastosowano kolumnę K_{GC3};
- Gaz nośny: Hel, 2,0 cm³/min, tryb dozowania z podziałem strumienia (split) 10:1;
- Temperatura dozownika 300°C;
- Program temperaturowy 40°C (2 min.) - narost 10°C/min - 250°C (10 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem detektora NPD

- Temperatura detektora 300°C, nastawy pneumatyki gazów: wodór 3,5 cm³/min, powietrze 85 cm³/min.

Dla każdego z badanych tą metodą materiału bitumicznego wykonano trzy niezależne analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie wartości czasu retencji wyznaczonego na podstawie analizy chromatograficznej mieszaniny wzorcowej.

Stężenie lotnych związków azotu w fazie nadpowierzchniowej oznaczono z zastosowaniem współczynników odpowiedzi detektora NPD. Zastosowano identyczną procedurę kalibracyjną jak opisano w rozdziale 5.3.1.2. Granicę wykrywalności i oznaczalności wyznaczono dla każdej z substancji wzorcowych.

Wartości współczynników odpowiedzi w przeliczeniu na 1 ng związku oraz granice wykrywalności i oznaczalności wyznaczone dla czterech LZA zestawiono w poniższej tabeli 5.

Tabela 5 Zestawienie wyznaczonych wartości współczynnika odpowiedzi oraz granicy detekcji i oznaczalności dla czterech wzorcowych LZA

Związek	Współczynnik odpowiedzi	RSD	Granica wykrywalności (LOD)	Granica oznaczalności (LOQ)
	$R_{f,i}$			
	[$\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{ng}$]	[%]	[pg] ([ppm])	[pg] ([ppm])
acetonitryl	758918	3,4	48 (0,06)	96 (0,11)
pirydyna	987811	3,1	32 (0,02)	64 (0,03)
2-metylo-pirydyna	688812	3,3	51 (0,03)	102 (0,05)
2,4-dimetylopirydyna	521700	3,1	64 (0,03)	128 (0,06)

5.3.1.4 Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych w fazie nadpowierzchniowej materiałów bitumicznych techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (SHS-GC-FID)

Odważoną próbkę materiału bitumicznego (ok. 0,1 g, dokładną wartość zapisywano w celu przeliczenia pól powierzchni pików na jednostkę masy asfaltu) termostatowano w zakapslowanej fiolce o objętości 22 cm³ w temperaturze 180°C przez 30 minut. Następnie ogrzewaną strzykawką gazoszczelną pobierano z fiolki 0,5 cm³ gazu z fazy nadpowierzchniowej. Próbkę niezwłocznie po pobraniu dozowano do dozownika chromatografu gazowego.

Warunki chromatograficzne:

Zastosowano kolumnę K_{GC5};

Temperatura dozownika: 300°C, tryb dozowania - z podziałem strumienia (split) 5:1;

Temperatura pieca chromatografu: 275°C;

Przepływ gazu nośnego (Hel): 5,0 cm³/min;

Warunki detekcji:

Temperatura detektora (FID): 300°C, przepływy gazów w detektorze: wodór - 40 cm³/min, powietrze - 450 cm³/min;

Stężenie lotnych związków organicznych w fazie nadpowierzchniowej oznaczano z zastosowaniem metody wzorca zewnętrznego (pięciopunktowej krzywej kalibracyjnej). Jako gaz wzorcowy zastosowano metan w powietrzu.

5.3.2. Badania składników lotnych w ściekach pooksydacyjnych

5.3.2.1. Identyfikacja lotnych składników ścieków pooksydacyjnych

Identyfikacja lotnych składników ścieków pooksydacyjnych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i techniki GC-MS

Ekstrakcja ciecz-ciecz

Ścieki w objętości 250 ml poddano usunięciu fazy organicznej z zastosowaniem flokulanta. Pozostałą fazę wodną, po oddzieleniu od fazy organicznej, ekstrahowano trzykrotnie porcjami dichlorometanu w objętości 5 ml. Czas ustalenia rozdzielania faz przyjęto 15 min. Ekstrakty połączono.

Warunki analizy chromatograficznej

Ekstrakt ścieków w dichlorometanie dozowano przy pomocy mikrostrzykawkki w objętości 1 μ l.

Warunki rozdzielania

Zastosowano kolumnę K_{GC6}. Przepływ gazu nośnego (Hel): 1,5 ml/min, tryb dozowania - z podziałem strumienia (split) 10:1, temperatura dozownika 275°C.

Program temperatury: 35°C (izotermicznie 5 min.) - narost 4°C/min – 260 (izotermicznie 20 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem MS

Temperatura źródła jonów (EI, 70eV) 200°C, temperatura linii 200°C.

Tryb SCAN w zakresie stosunku masy do ładunku 34 - 300 m/z. W celu wyznaczenia profilu związków aromatycznych w ekstrakcie oraz zwiększenia czułości detekcji zastosowano również tryb monitorowania wybranych jonów (SIM) - monitorowano jony o wartościach 77 i 91 m/z. Czas skanowania 0,5 s.

Identyfikacja lotnych składników ścieków pooksydacyjnych z zastosowaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS)

Próbkę ścieków o objętości 5 cm³ umieszczano w fiolce o objętości 10 cm³, którą następnie zakręcano nakrętką z membraną. Przez membranę wprowadzono dwie kapilary z topionej krzemionki – jedną doprowadzającą gaz (hel) barbotujący próbkę ścieków i drugą, którą odbierano i transportowano do pułapki sorpcyjnej gaz z uwalnianymi analitami. Wymywanie prowadzono w temperaturze 25°C przez 10 minut. Pułapkę sorpcyjną utrzymywano w temperaturze 30°C. Podczas etapu desorpcji termicznej analitów, pułapkę podgrzewano wstępnie do 260°C, a desorpcję analitów z pułapki prowadzono w temperaturze 270°C przez 4 minuty. Desorbat kierowano przy pomocy ogrzewanego połączenia (200°C) z topionej krzemionki (ang. *Fused silica*) bezpośrednio do chromatografu gazowego.

Warunki rozdzielania

- Zastosowano kolumnę K_{GC1};
- Gaz nośny: Hel, 1,1 cm³/min;
- Temperatura dozownika 300°C (miejsce połączenia aparatu do P&T z GC);
- Program temperaturowy 40°C (5 min.) - narost 5°C/min - 250°C (15 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem MS

- Temperatura źródła jonów (EI, 70eV) 200°C, temperatura linii łączącej GC z MS - 310°C.
- Tryb SCAN w zakresie stosunku masy do ładunku 34 - 300 m/z.

Dla każdego z badanych tą metodą materiału bitumicznego wykonano trzy niezależne analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie widma masowego z wykorzystaniem bibliotek widm NIST i Wiley. Pole powierzchni pików zidentyfikowanych substancji obliczono dla wybranych jonów – charakterystycznych dla danej substancji.

5.3.2.2. Identyfikacja lotnych związków siarki techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (SHS-GC-PFPD)

Optymalizację parametrów pracy detektora PFPD oraz metodykę analiz SHS-GC-PFPD opisaną w tym podrozdziale opracowano podczas badań do pracy magisterskiej autora niniejszej rozprawy doktorskiej.

Próbkę ścieku o objętości 10 cm³ termostatowano w zakapslowanej fiolce o objętości 22 cm³ w temperaturze 80°C przez 30 minut. Następnie ogrzewaną (100°C) strzykawką gazoszczelną pobierano z fiolki 0,5 cm³ gazu z fazy nadpowierzchniowej. Próbkę niezwłocznie po pobraniu dozowano do dozownika chromatografu gazowego.

Warunki rozdzielania

- Zastosowano kolumnę K_{GC}2;
- Gaz nośny: Hel, 1,2 cm³/min;
- Temperatura dozownika 300°C;
- Program temperaturowy 40°C (7 min.) - narost 5°C/min - 260°C - narost 30°C/min - 300°C (5 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem detektora PFPD

- Temperatura detektora 300°C, nastawy pneumatyki gazów w komorze spalania: wodór 21,0 psig, powietrze w komorze 12,6 psig, gaz pomocniczy (powietrze) 14,8 psig.
- Nastawy systemu rejestracji sygnału: napięcie fotopowielacza 600V, częstotliwość pracy 3,57 Hz, zakres bramki chemiluminescencji siarki: 6-24 ms.

Dla każdego z badanych tą metodą materiału bitumicznego wykonano trzy niezależne analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie wartości czasu retencji wyznaczonego na podstawie analizy chromatograficznej mieszaniny wzorcowej.

5.3.2.3. Identyfikacja lotnych związków azotu techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem azotu i fosforu (GC-NPD)

Próbkę ścieku o objętości 10 cm³ termostatowano w zakapslowanej fiolce o objętości 22 cm³ w temperaturze 80°C przez 30 minut. Następnie ogrzewaną (100°C) strzykawką gazoszczelną pobierano z fiolki 0,5 cm³ gazu z fazy nadpowierzchniowej. Próbkę niezwłocznie po pobraniu dozowano do dozownika chromatografu gazowego.

Warunki rozdzielania

- Zastosowano kolumnę K_{GC3};
- Gaz nośny: Hel, 2,0 cm³/min;
- Temperatura dozownika 300°C;
- Program temperaturowy 45°C (2 min.) - narost 10°C/min - 285°C (15 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem detektora NPD

- Temperatura detektora 300°C, ustawienia przepływów gazów w detektorze: wodór 3,5 cm³/min, powietrze 85 cm³/min.

Dla każdego z badanych tą metodą materiału bitumicznego wykonano trzy niezależne analizy. Identyfikacji substancji dokonano na podstawie wartości czasu retencji wyznaczonego na podstawie analizy chromatograficznej mieszaniny wzorcowej.

5.3.2.4. Oznaczenie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych techniką statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (SHS-GC-FID)

Próbkę ścieku o objętości 10 cm³ termostatowano w zakapslowanej fiolce o objętości 22 cm³ w temperaturze 50°C przez 30 minut. Następnie, ogrzewaną (80°C) strzykawką gazoszczelną pobierano przez membranę 0,5 cm³ gazu z fazy nadpowierzchniowej i wykonywano oznaczenie.

Pozostałe warunki były identyczne jak opisano w rozdz. 5.3.1.4.

5.3.3. Metodyka porównywania profili LZO dla produktów bitumicznych w warunkach laboratoryjnych - technika dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej w połączeniu z chromatografią gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS)

Zastosowano warunki analiz identyczne jak opisano w 5.3.1.1. Na podstawie porównania widm poszczególnych LZO zarejestrowanych podczas badań z widmami związków

dostępny w bibliotekach NIST i Wiley identyfikowano poszczególne piki chromatograficzne dla każdego z badanych produktów bitumicznych. Dla każdego związku wybrano dwa charakterystyczne jony. W ten sposób powstała baza identyfikacji LZO. Na podstawie sygnału zliczanego tylko dla wybranych jonów, dla każdego związku, wykonywano integrację pików chromatograficznych. Uzyskiwane w ten sposób pole powierzchni piku dzielono przez masę substancji naważoną do badania. Znormalizowane w ten sposób dane były porównywane dla badanych próbek materiałów bitumicznych o różnym stopniu utlenienia.

5.3.4. Zbadanie imisji w zakresie LZO w wybranych miejscach potencjalnej emisji związków o charakterze odorowym i eko-toksycznym

5.3.4.1. Oznaczanie sumarycznej zawartości lotnych związków organicznych - chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID)

Przygotowanie mieszanin wzorcowych

Przygotowano wzorcowe mieszaniny gazowe poprzez wprowadzenie do worka z folii TEDLAR mikrostrzykawką ciekłych substancji wzorcowych - wytypowano osiem substancji o różnej polarności, temperaturze wrzenia oraz budowie - 2-propanotiol, heksan, 2-propanol, cykloheksan, 2-butanon, toluen, 2-metylo-pirydyna, acetonitryl. Worek tedlarowy był wypełniony powietrzem syntetycznym odmierzonym z zastosowaniem strzykawki gazoszczelnej, którą pobierano powietrze przez membranę zainstalowaną na przewodzie gazowym połączonym z reduktorem butli powietrza.

Na podstawie obliczonego składu pierwotnej mieszaniny wzorcowej - zakładając całkowite odparowanie wprowadzonych substancji - wykonano kolejne mieszaniny poprzez pobranie strzykawką gazoszczelną przez zawór z membraną z worka o znanej objętości mieszaniny wzorcowej i wprowadzenie jej do drugiego worka wypełnionego syntetycznym powietrzem. W ten sposób przygotowano mieszaniny o sumarycznym stężeniu na poziomie 10, 100 i 1000 ppm.

Worki przed analizą były oczyszczane z pozostałości poprzednich próbek gazowych poprzez pięciokrotne wykonanie cyklu oczyszczania - opróżnianie worka z zastosowaniem pompy próżniowej - napełnienie worka azotem wysokiej czystości - pozostawienie worka na 30 minut.

Przed sporządzeniem mieszanin wzorcowych sprawdzono tło worków tedlarowych poprzez wykonanie trzech analiz próbek powietrza z zastosowaniem aparatu GC-FID skonfigurowanego zgodnie z opisem zawartym w rozdz. 5.3.5.1.

Kontrola stabilności składu mieszanin

W celu określenia stałości składu mieszanin, dla każdego z poziomów stężeń wykonywano trzy analizy, co dwie godziny - po 2-giej, 4-tej i 6-tej godzinie. Porównywano pole powierzchni piku względem wartości zarejestrowanych dla mieszaniny analizowanej niezwłocznie po przygotowaniu.

Tabela 6 Zestawienie wyników analiz stabilności składu mieszaniny wzorcowej.

Stężenie sumaryczne [mg/m ³]	Wartość średnia (n=3) pola powierzchni piku (procent wartości początkowej) [μV*s]			
	Wartość początkowa	Po 2 godzinach	Po 4 godzinach	Po 6 godzinach
29,3	2151,60	2150,30 (99,94%)	2148,92 (99,88%)	2149,96 (99,92%)
212,2	15578,0	15585,0 (100,04%)	15580,1 (100,01%)	15577,1 (99,99%)
2341,9	171916	171870 (99,97%)	171907 (99,99%)	171904 (99,99%)

Jak wynika z powyższego zestawienia, różnice pól powierzchni piku mieszczą się w granicach powtarzalności wyników analizy chromatograficznej z manualnym nastrzykiem próbki. Na tej podstawie przyjęto, że skład mieszanin podczas przechowywania (transportu) nie zmienia się.

Walidacja metody pobierania próbek gazowych z zastosowaniem worków tedlarowych

Zbadano stopień odzysku analitów dla sumy stężeń na poziomie 10, 100 i 1000 ppm. Zaprojektowany układ (charakterystyka poniżej w opisie pobierania próbek rzeczywistych) do pobierania próbek gazowych wyposażono w pusty worek tedlarowy. Zestaw podłączono do worka z mieszaniną wzorcową. Przepłukano linię pobierania próbki mieszaniną wzorcową, a następnie zassano ok. 1,5 dm³ mieszaniny wzorcowej. Wykonano trzy analizy dla każdej z trzech mieszanin wzorcowych. Stopień odzysku obliczono na podstawie zależności (4):

$$R_i = \frac{A_{i(p)}}{A_{i(rz)}} * 100\% \quad (4)$$

gdzie:

R – stopień odzysku

$A_{i(p)}$ – wartość średnia (n=3) pola powierzchni piku uzyskana dla próbki pobranej

$A_{i(rz)}$ – wartość średnia (n=3) pola powierzchni piku uzyskana dla próbki pobieranej (mieszanina pierwotna)

Tabela 7 Zestawienie wartości stopnia odzysku.

<i>Stężenie sumaryczne [mg/m³]</i>	<i>Stopień odzysku</i>
29,3	99,96 %
212,2	100,11%
2341,9	99,89%

Wyznaczane parametry walidacyjne metody oznaczania sumarycznej zawartości LZO

Liniowość

Zbadano liniowość w opisanym powyżej zakresie stężeń sumarycznej zawartości LZO z zastosowaniem przygotowanej mieszaniny wzorcowej oraz względem mieszaniny kalibracyjnej – metanu w powietrzu, względem którego wykonywano oznaczenia ilościowe. Oceny liniowości odpowiedzi detektora w badanym zakresie dokonano na podstawie współczynnika regresji (r), który dla zależności liniowej pola powierzchni piku od stężenia analitu powinien być równy lub nieistotnie różny od 1.

Granica wykrywalności i oznaczalności metody GC-FID oznaczania sumarycznej zawartości LZO

Wartość granicy wykrywalności (LOD) obliczono na podstawie zależności (5):

$$LOD = \frac{3,3 * s_a}{b} \quad (5)$$

gdzie:

LOD – granica wykrywalności

$s_{(a)}$ – odchylenie standardowe wyrazu wolnego krzywej kalibracyjnej

b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej

Wartość granicy oznaczalności (LOQ) obliczono na podstawie zależności (3).

W poniższej tabeli 8 zestawiono wartości badanych parametrów walidacyjnych

Tabela 8 Porównanie wartości współczynnika regresji krzywych kalibracyjnych.

<i>Mieszanina</i>	<i>współczynnik kierunkowy</i>	<i>wyraz wolny</i>	<i>współczynnik korelacji (R^2)</i>	<i>LOD</i> [mg/m ³]	<i>LOQ</i> [mg/m ³]	<i>LOQ</i> [ppm]
Metan w powietrzu	154,34	0,13	0,9999	0,6	1,2	1,8
Mieszanina LZO w powietrzu	150,12	0,7	0,9999	1,1	2,2	0,7

Porównanie charakterystyk odpowiedzi detektora FID dla wzorcowej mieszaniny LZO oraz metanu, pokazuje, że sumaryczna zawartość LZO może być charakteryzowana na podstawie krzywej kalibracyjnej wykonanej dla metanu w powietrzu.

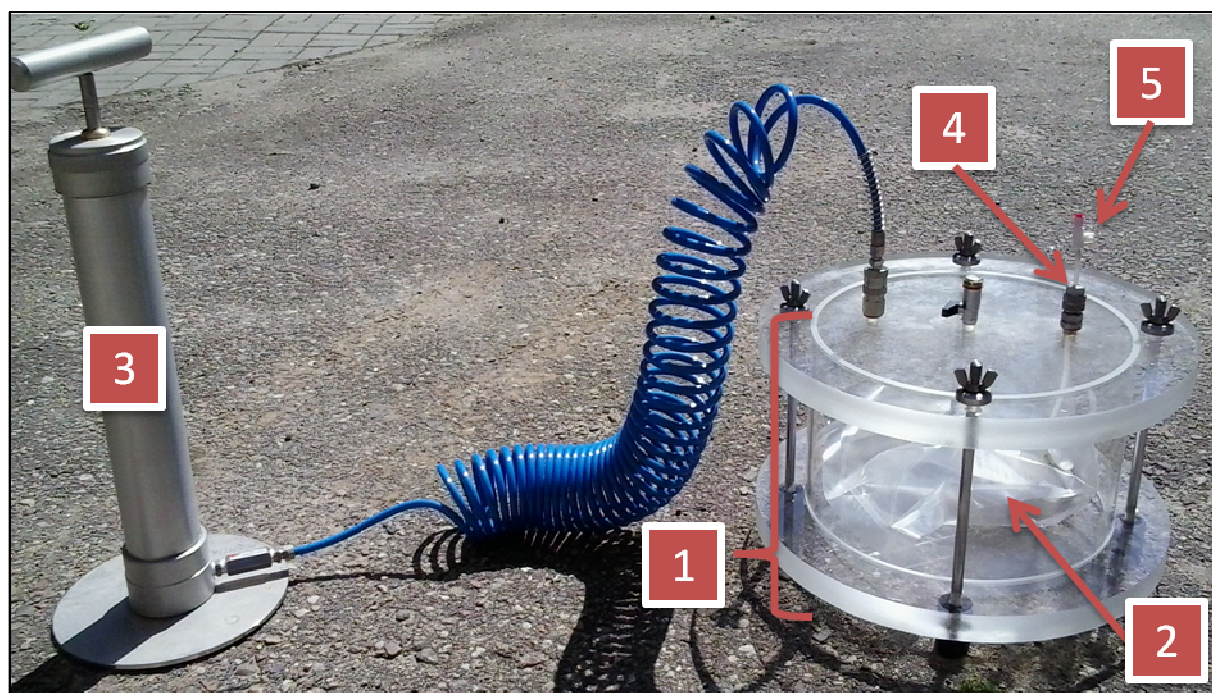
Pobieranie próbek

Do pobierania próbek w warunkach rzeczywistych stosowano worki z folii typu TEDLAR. Zaprojektowano przystawkę do zasysania powietrza do worków (rys. 3) składającą się z komory wytwarzania podciśnienia (1), w której umieszcza się pusty worek (2), połączonej z pompką ręczną (3). Worek jest połączony z atmosferą teflonowym przewodem wyprowadzonym poza komorę (4). W linii zainstalowany jest zawór odcinający (5) wykonany z teflonu. W momencie pobierania próbki powietrza, otwiera się zawór w linii zasysania próbki oraz wytwarza podciśnienie w komorze za pomocą pompki ręcznej. Wytworzone w komorze podciśnienie wymusza zasysanie powietrza do worka w celu wyrównania ciśnień. Po zakończonym pobieraniu zawór odcinający zostaje zamknięty. Zaletą zaprojektowanego układu jest zapewnienie obojętności wszystkich elementów, z którymi ma kontakt próbka zaciąganej powietrza. Układ pozwala na zasysanie próbki gazu z dowolnej wysokości/odległości od próbnika - wysokość pobierania jest uzależniona od położenia próbnika oraz długości przewodu zewnętrznego. Całość wykonano w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej WCHEM PG (wykonanie Bogusław Świętoniowski, pracownik Katedry).

W celu zapewnienia reprezentatywności pobieranej próbki - wprowadzanego do worka powietrza pobieranego w danym momencie badań i wyeliminowaniu "pamięci" przewodu

(linii) pobierania próbki przyjęto, że przed pobieraniem próbki "właściwej" (do worka), przez przewód zasysa się próbkę powietrza równą co najmniej dziesięciu wartościom objętości przewodu. W tym celu zaprojektowano ruchome połączenie zaworu odcinającego z przewodem pozwalające na sprawne przyłączenie przewodu bezpośrednio do pompki. Przewód do pobierania próbek poprzedzono nasadką wykonaną z rurki teflonowej - 5-cio centymetrowy odcinek wypełniony watą silanizowaną, spełniającą rolę filtra cząstek stałych i mikrokropel asfaltu. Nasadkę wymieniało na nową przed każdym pobieraniem. Watę silanizowaną sprawdzano przed wykorzystaniem - analizowano na zawartość LZO - poprzez wykonanie statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej próbki waty z zastosowaniem identycznej metodyki jak opisano w 5.3.2.4.

Próbki transportowano do laboratorium i wykonywano analizy w czasie nieprzekraczającym sześciu godzin od momentu pobrania próbki.



Rys. 3 Zaprojektowany układ do pobierania próbek gazowych do worków z folii TEDLAR.

1- komora wytwarzania podciśnienia, 2- worek z folii TEDLAR, 3- pompa ręczna, 4- przewód do pobierania próbki, 5- zawór odcinający

Warunki analizy

Próbkę o objętości $0,5 \text{ cm}^3$ pobierano z worka przez membranę strzykawką gazoszczelną i wykonywano jej analizę chromatograficzną. Zastosowano kolumnę K_{GC5} ;

Temperatura dozownika: 300°C, tryb dozowania - z podziałem strumienia (split) 5:1;
Temperatura pieca chromatografu: 275°C;
Przepływ gazu nośnego (Hel): 5,0 ml/min;
Temperatura detektora (FID): 300°C, przepływy gazów w detektorze: wodór - 40ml/min, powietrze - 450 ml/min;
Zastosowanie pustej rurki o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej, pozwala na zwiększenie czułości oznaczeń sumy LZO. Każdą próbkę analizowano trzy razy, następnie obliczano wartość średnią i odchylenie standardowe.
Zawartość lotnych związków organicznych oznaczano z zastosowaniem metody wzorca zewnętrznego (pięciopunktowej krzywej kalibracyjnej). Jako gaz wzorcowy zastosowano metan w powietrzu.

5.3.4.2. Identyfikacja lotnych związków organicznych - chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS)

Pobieranie próbek

Próbki oparów pobierano z zastosowaniem rurek sorpcyjnych. W celu zatrzymania pyłów oraz mikrokropeł asfaltów, rurkę poprzedzono nasadką (5 cm długości) wykonaną z rurki z teflonu wypełnionej watą silanizowaną. Stosowano nowy filtr podczas każdego pobierania. Opary zaciągano do rurki z zastosowaniem strzykawki, którą wymuszano przepływ powietrza. W zależności od oczekiwanego poziomu stężeń w miejscu pobierania próbki (nawietrzna, zawietrzna, w miejscu emisji) pobierano różne objętości powietrza – od 50 do 200 cm³. Po zakończeniu pobierania rurkę zamykano skręcanymi zatyczkami z teflonową powierzchnią wewnętrzną.

Rurki sorpcyjne transportowano do laboratorium i wykonywano analizy w czasie nieprzekraczającym sześciu godzin od momentu pobrania próbki.

Warunki analiz

Zastosowano metodę termicznej desorpcji analitów z rurek sorpcyjnych. Termiczną desorpcję analitów z rurki sorpcyjnej prowadzono w temperaturze 270°C przy przepływie gazu (hel) 40 ml/min przez 5 minut. Uwalniane związki zatrzymywano na mikro-pułapce wypełnionej sorbentem TENAX TA utrzymywanej w temperaturze 25°C. Następnie wykonywano desorpcję termiczną analitów z mikro-pułapki w temperaturze 270°C przy przepływie gazu 5 cm³/min przez 4 minuty.

Warunki analiz chromatograficznej

Warunki rozdzielania

Zastosowano kolumnę K_{GC6}. Przepływ gazu nośnego (Hel): 1,0 ml/min.

Program temperaturowy: 50°C (izotermicznie 1 min.) - narost 7°C/min – 280 (izotermicznie 15 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem MS z analizatorem kwadrupolowym jonów

GC-MS: temperatura źródła jonów (EI, 70eV) 200°C, temperatura linii łączącej GC z MS - 310°C tryb scan w zakresie 35-300 m/z. Identyfikacji dokonano na podstawie wartości czasu retencji oraz biblioteki widm NIST.

5.3.4.3. Identyfikacja i oznaczanie lotnych związków siarki - chromatografia gazowa z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-PFPD)

Przygotowanie mieszanin wzorcowych

Przygotowano wzorcowe mieszaniny gazowe poprzez wprowadzenie do worka z folii TEDLAR mikrostrzykawką ciekłych substancji wzorcowych. Osobno przygotowano mieszaninę wzorcową siarkowodoru - pusty worek z folii TEDLAR napełniono mieszaniną wzorcową z butli. Worek tedlarowy stosowany do przygotowania mieszanin pozostałych wzorców związków siarki był wypełniony powietrzem syntetycznym. Dalszy sposób postępowania był identyczny jak opisano w 5.3.5.1. Mieszaninę kalibracyjną p-tiokrezolu i benzotiofenu przygotowano poprzez dodanie do worka roztworu wzorców w metanolu (związki w temperaturze pokojowej są stałe). Przed sporządzeniem mieszanin wzorcowych sprawdzono tło worków tedlarowych poprzez wykonanie analizy próbek powietrza z zastosowaniem aparatu GC-PFPD.

Niezależnie przygotowano również wzorcowe mieszaniny, jako roztwory LZS w pentanie stosowane do zbadania stopnia odzysku. Wszystkie operacje związane z przygotowaniem mieszanin wzorców wykonywano na wadze z zastosowaniem mikrostrzykawki oraz membrany, którą zatykano igłą strzykawki podczas ważenia w celu zapobiegnięcia utracie wzorca przez odparowanie.

Kondycjonowanie rurek sorpcyjnych

Rurki sorpcyjne kondycjonowano przez ich użyciem poprzez wygrzewanie każdej przez 2 godziny w temperaturze 300°C przy przepływie przez rurkę azotu wysokiej czystości o objętościowym natężeniu przepływu 100 cm³/min. Przepływ gazu podczas kondycjonowania był przeciwny do kierunku przepływu wzdłuż etapu pobierania próbki.

Zbadanie stopnia odzysku LZS metody pobierania próbek powietrza z zastosowaniem rurek sorpcyjnych

Zbadano stopień odzysku analitów dla stężeń na poziomie 0,1, 100 i 1000 ng/dm³ powietrza. Sprawdzenia wykonywano przy założeniu, że do rurki jest pobierane powietrze w objętości 50 cm³. Dla przyjętych poziomów stężeń LZS w powietrzu, przy założonej objętości pobieranego powietrza, na etapie desorpcji uwalniane są LZS w ilości od kilkudziesięciu pikogramów do kilkudziesięciu nanogramów. Stopień odzysku zbadano dla dziesięciu lotnych związków siarki o różnej budowie i temperaturze wrzenia - tj. 1-propanotiolu, 1-heptanotiolu, siarczku dimetylu, siarczku dipropylu, disiarczku dimetylu, disiarczku di *tert*-butylu, tiofenu, 2-etylotiofenu, 1,2-etanoditiolu i 1,4-butanoditiolu. Mieszaninę wzorców w pentanie nanoszono na powierzchnię sorbentu rurki sorpcyjnej przy pomocy mikrostrzykawki w objętości 1 µl. Następnie wykonywano cykl analityczny składający się z etapu termicznej desorpcji oraz analizy chromatograficznej. Wykonywano także analizę chromatograficzną z pominięciem etapu desorpcji termicznej dla manualnego dozowania próbki mieszaniny wzorcowej do dozownika chromatografu gazowego. Stopień odzysku obliczono zgodnie ze wzorem (1, str. 70). W poniższej tabeli zestawiono obliczone wartości stopnia odzysku dla poszczególnych LZS.

Tabela 9 Zestawienie wartości stopnia odzysku LZS w przypadku pobierania próbek z zastosowaniem rurek sorpcyjnych

Związek	Masa substancji wprowadzonej do rurki sorpcyjnej			Wartość stopnia odzysku		
	Mieszanina I	Mieszanina II	Mieszanina III	Mieszanina I	Mieszanina II	Mieszanina III
	[ng]	[ng]	[pg]			
2-propanotiol	50,7	0,5	15,3	99,54%	99,78%	97,52%
1-heptanotiol	30,7	0,3	9,3	98,61%	98,71%	98,19%
siarczek dimetylu	64,1	0,6	19,2	99,46%	99,11%	97,40%
siarczek dipropylu	33,4	0,3	9,9	98,82%	98,47%	98,58%
disiarczek dimetylu	104,6	1,0	31,5	98,06%	99,86%	97,61%

disiarczek di <i>tert</i> -butylu	48,7	0,5	14,7	98,93%	98,31%	97,40%
tiofen	59,3	0,6	17,7	99,29%	99,82%	99,28%
2-etylotiofen	41,6	0,4	12,6	99,07%	99,40%	98,25%
1,2-etanoditiol	112,3	1,1	33,6	99,53%	99,43%	98,92%
1,4-butanoditiol	80,3	0,8	24,0	98,03%	98,80%	98,43%

Jak wynika z danych przedstawionych w powyższej tabeli, odzysk substancji w badanym zakresie stężeń jest bliski 100% i w każdym przypadku przekracza 97%, co stanowi o blisko ilościowej desorpcji termicznej związków oraz braku istotnych strat analitów na tym etapie procedury analitycznej. Odstępstwa od 100% wartości stopnia odzysku mogą wynikać z poszerzenia pasma w wyniku operacji desorpcji termicznej względem dozowania strzykawką do dozownika GC.

Wyznaczone parametry walidacyjne metody oznaczania lotnych związków siarki

Zakres liniowości

Liniowość badano dla 31 LZS zgodnie z założeniami opisanymi w 5.3.5.1. Próbkę mieszaniny wzorcowej zasysano do rurki sorpcyjnej z worka przez membranę z zastosowaniem igły przymocowanej do rurki teflonową nakładką. Ze względu na wysoką reaktywność, a także niską objętość przebicia niskocząsteczkowych LZS etap pobierania próbki ma kluczowe znaczenie dla dokładności oznaczeń [104, 213, 214]. W celu ograniczenia strat związanych z niską retencją lekkich LZS na sorbencie typu TENAX TA, objętość pobieranych próbek ograniczono do 50 cm³. Poniżej w tabeli zestawiono parametry wyznaczonych krzywych kalibracyjnych (trzy punkty kalibracyjne dla każdego związku). Zaletą detektora PFPD jest bliska równomolowej odpowiedź na siarkę niezależnie od struktury związku. Pozwala to na dokonanie orientacyjnych oznaczeń niezidentyfikowanych LZS z zastosowaniem danych kalibracyjnych wyznaczonych dla innych substancji wzorcowych. W celu wykorzystania tej zalety detektora PFPD krzywe kalibracyjne wykonano z zastosowaniem przeliczenia zawartości substancji wzorcowych w mieszaninach na pg siarki uwzględniając procentową zawartość siarki w związku. Obliczono również wartości LOQ wyrażone, jako części na miliard (ppb) - udział molowy LZS w fazie gazowej. Liniowość zbadano w zakresie stężeń od 0,1 do 200 ng S/dm³.

Granica wykrywalności i oznaczalności metody GC-FID oznaczania sumarycznej zawartości LZO

Wartość granicy wykrywalności (LOD) obliczono na podstawie zależności (5). Wartość granicy oznaczalności (LOQ) obliczono na podstawie zależności (6):

$$LOQ = 3 * LOD \quad (6)$$

W poniższej tabeli 10 zestawiono badane parametry walidacyjne.

Tabela 10 Zestawienie wartości badanych parametrów walidacyjnych metodyki oznaczania LZS

Związek	współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej	wyraz wolny krzywej kalibracyjnej	współczynnik korelacji (R^2)	LOD [ngS/dm ³]	LOQ [ngS/dm ³]	LOQ [ppb]
1,2-etanoditiol	101461	13	0,991	0,10	0,31	0,12
1,3-propanoditiol	130921	100	0,998	0,08	0,24	0,09
1,4-butanoditiol	115076	275	0,994	0,09	0,27	0,10
1-heksanotiol	242125	809	0,997	0,04	0,13	0,10
1-heptanotiol	229792	1416	0,991	0,05	0,14	0,10
1-oktanotiol	236172	1680	0,998	0,04	0,13	0,10
1-pentanotiol	248463	1065	0,993	0,04	0,12	0,10
1-propanotiol	223543	1678	0,992	0,05	0,14	0,11
2-etylotiofen	233671	2032	0,996	0,04	0,13	0,10
2-izopropylobenzenotiol	229593	1324	0,992	0,05	0,14	0,10
2-metylotiofen	246774	2012	0,995	0,04	0,13	0,10
2-propanotiol	226586	895	0,984	0,05	0,14	0,10
3-metylo-1-butanotiol	273510	1724	0,989	0,04	0,11	0,09
3-metylotiofen	251826	1042	0,997	0,04	0,12	0,09

benzotiofen	236122	2601	0,993	0,04	0,13	0,10
benzylotiol	200043	52	0,997	0,05	0,16	0,12
disiarczek dietylu	236180	1545	0,991	0,04	0,13	0,05
disiarczek dimetylu	204367	187	0,995	0,05	0,15	0,06
disiarczek dipropylu	269609	2452	0,992	0,04	0,12	0,04
disiarczek ditertbutylu	274943	1873	0,992	0,04	0,11	0,04
disiarczek węgla	219536	873	0,984	0,05	0,14	0,05
Dimetylo sulfotlenek (DMSO)	243014	2319	0,997	0,04	0,13	0,10
etanotiol	236201	1146	0,981	0,04	0,13	0,10
p-tiokrezol	247204	2195	0,998	0,04	0,13	0,10
siarczek dibutyli	202217	906	0,997	0,05	0,15	0,12
siarczek dietylu	221984	2057	0,984	0,05	0,14	0,11
siarczek dimetylu	225794	1332	0,981	0,05	0,14	0,11
siarczek dipropylu	220955	1783	0,997	0,05	0,14	0,11
siarkowodór	91018	2808	0,978	0,11	0,34	0,26
tiofen	261160	2223	0,991	0,04	0,12	0,09
tiofenol	248909	1809	0,992	0,04	0,12	0,10

Pobieranie próbek

Pobierano próbki w objętości 50 cm³. Etap pobierania wykonywano w identyczny sposób jak opisano w rozdz. 5.3.5.2.

Warunki analizy

Zastosowano metodę termicznej desorpcji analitów z rurek sorpcyjnych. Termiczną desorpcję analitów z rurki sorpcyjnej prowadzono w temperaturze 270°C przy przepływie

gazu (hel) 40 ml/min przez 5 minut. Uwalniane związki zatrzymywano na mikro-pułapce wypełnionej sorbentem TENAX TA utrzymywanej w temperaturze 25°C. Następnie wykonywano desorpcję termiczną analitów z mikro-pułapki w temperaturze 270°C przy przepływie gazu 5 cm³/min przez 4 minuty.

Warunki analiz chromatograficznej

Warunki rozdzielania

Zastosowano kolumnę K_{GC}2. Gaz nośny: Hel, 1,2 cm³/min;

- Temperatura dozownika 300°C;
- Program temperaturowy 40°C (7 min.) - narost 5°C/min - 260°C - narost 30°C/min - 300°C (5 min.).

Warunki detekcji z zastosowaniem detektora PFPD

- Temperatura detektora 300°C, nastawy pneumatyki gazów w komorze spalania: wodór 21,0 psig, powietrze w komorze 12,6 psig, gaz pomocniczy (powietrze) 14,8 psig.
- Nastawy systemu rejestracji sygnału: napięcie fotopowielacza 600V, częstotliwość pracy 3,57 Hz, zakres bramki chemiluminescencji siarki: 6-24 ms.

5.3.5. Destylacja symulowana (SIMDIS)

Przygotowanie roztworu wzorcowego i badanych próbek

Roztwór wzorcowych n-parafin oraz roztwory badanych materiałów (frakcji z destylacji próżniowej ropy naftowej) sporządzono poprzez rozpuszczenie naważki w disiarczku węgla w stosunku masowym 1:100.

Warunki analizy

Próbki dozowano ręcznie w objętości 1 µl za pomocą mikrostrzykawki. Dla każdej z próbek wykonano trzy analizy.

Destylacja Symulowana (SIMDIS) wykonywana metodą normowaną według ASTM D2887:

- Zastosowano kolumnę K_{GC}4, Gaz nośny: Hel, 19 ml/min;
- Program temperaturowy: temperatura początkowa: 35°C, narost 10°C/min do 375°C, temperatura końcowa: 375°C utrzymywana 3 min;

- Dozownik on-column typu PTV (ang. *programmable temperature vaporization*): temperatura początkowa: 100°C, narost 70°C/min do 375°C, temperatura końcowa: 375°C;
- Temperatura detektora FID: 375°C.

Destylacja Symulowana wykonywana z zastosowaniem pustej kolumny z topionej krzemionki (FST):

- Zastosowano kolumnę K_{GC}5, Gaz nośny: Hel, 4 ml/min
- Program temperatury: temperatura początkowa: 40°C utrzymywana 5 minut, narost 4°C/min do 315°C, temperatura końcowa: 315°C utrzymywana 20 min;
- Dozownik typu Split/splitless, w trybie splitless: temperatura: izotermicznie w 315°C;
- Temperatura detektora FID: 325°C.

Wyznaczenie krzywej destylacji

Zależność wartości czasu retencji od temperatury wrzenia wyznaczono na podstawie chromatogramu mieszaniny wzorcowych n-alkanów o znanych temperaturach wrzenia.

Przed analizą każdej z badanych frakcji, zarejestrowano tzw. „pusty przebieg”, tj. dozowano czysty dwusiareczek węgla w identycznych warunkach chromatograficznych jak dla badanych materiałów naftowych.

Dla otrzymanych chromatogramów badanych frakcji B-D wykonano kompensację tła, tj. od chromatogramu danej frakcji odjęto chromatogram zarejestrowany dla czystego rozpuszczalnika. Na podstawie uzyskanego chromatogramu wyznaczono krzywą destylacji - procent masowy oddestylowanej próbki w funkcji temperatury destylacji.

W celu wykonania krzywej destylacji, podzielono otrzymany pik chromatograficzny na części, tak, aby każda część stanowiła 5% całego piku. W celu uzyskania zakresu od 5% do 95% pola powierzchni całego piku, dodawano do siebie kolejne części piku. Z chromatogramu odczytano wartości czasu retencji odpowiadające granicy każdej z części. Odczytano również wartość czasu retencji, w którym uzyskano 0,5 % pola powierzchni piku – wartość ta odpowiada wartości początkowej temperatury destylacji (ang. *Initial boiling point* - IBP) oraz wartość czasu retencji, w którym uzyskano 99,5 % wartości pola powierzchni piku – wartość ta odpowiada wartości końcowej temperatury destylacji (ang. *Final boiling point* - FBP). W celu wyznaczenia krzywej destylacji wykreślono zależność procenta pola powierzchni piku (sumując kolejne powierzchnie oraz dzieląc otrzymane sumy przez pole

powierzchni całego piku, a następnie mnożąc przez 100%) w funkcji temperatury wrzenia odpowiadającej wartościom czasu retencji granicy odciętej części piku. Przeliczenie wartości czasu retencji na temperaturę wrzenia wykonano, poprzez interpolację temperatury wrzenia dla odczytanej wartości czasu retencji w oparciu o kalibrację zależności temperatury wrzenia wzorców n-alkanów od wartości czasu retencji.

Wartości czasów retencji wzorcowych n-parafin obliczono, jako wartości średnie z trzech kolejnych zarejestrowanych chromatogramów rozdzielania mieszaniny wzorcowej. Przyjęto, że różnice wartości czasów retencji względem wartości średniej nie mogą się różnić o więcej niż dwie sekundy.

Dla każdej z próbek frakcji z destylacji próżniowej ropy naftowej wykonano trzy analizy. Obliczone punkty krzywej destylacji uśredniono.

5.3.6. Inne metody postępowania

W niniejszym punkcie opisano metody postępowania w badaniach uzupełniających, powiązanych tematycznie z poszczególnymi etapami badań objętych niniejszą pracą. Zawarte poniżej charakterystyki nie stanowią osiągnięć badawczych *sensu stricte* autora niniejszej pracy, a są jedynie narzędziami przy pomocy których, uzyskano szersze spektrum informacji, pozwalające na systematyczny opis wyników i stanowiące uzupełnienie wiedzy w poszczególnych wątkach pracy.

Zastosowane metodyki stanowiły - na etapie opracowania - część zadań badawczych, innych członków Zespołu prof. M. Kamińskiego, zaangażowanych w badania pre-oczyszczania ścieków pooksydacyjnych oraz minimalizacji złowonności nalewu asfaltów do autocystern (oba tematy były realizowane na zlecenie Grupy LOTOS S.A.). W niniejszym punkcie opisano także metodyki „standardowe” stosowane przy wyznaczaniu niektórych parametrów kontrolnych.

5.3.6.1. Badania składu ścieków pooksydacyjnych z podziałem na grupy substancji według hydrofobowości

Próbkę ścieku rozcieńczono dwukrotnie w eluencie. Rozdzielanie wykonywano z zastosowaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (RP-HPLC);

Zastosowano kolumnę K_{LC}1; Eluent: metanol - woda (6:4, v/v; z dodatkiem kwasu siarkowego do pH 3. Uzyskiwane w tych warunkach rozdzielanie ma charakter *quasi*-grupowy. Grupy substancji sklasyfikowano na podstawie ich hydrofobowości. Na podstawie substancji wzorcowych wyznaczono zakresy pięciu grup substancji chemicznych – grupa I związki chemiczne o charakterze polarnym – grupa II-IV związki chemiczne o charakterze średnio-polarnym i średnio-hydrofobowym) – eluowane z kolumny w kierunku dozowania oraz grupa V (związki silnie-hydrofobowe). Zakres retencji grup określono na podstawie substancji wzorcowych - kwas octowy (grupa I), fenol (gr. II), 2-butanon (gr. III), p-etyloparaben (gr. IV) oraz p-propyloparaben (gr. V). Zastosowano dwa szeregowo połączone detektory – detektor UV-VIS typu DAD oraz detektor refraktometryczny.

Oznaczenia ilościowe wykonano w oparciu o metodę krzywej kalibracyjnej oddzielnie dla każdej z grup.

Metodyka opisana w niniejszym podrozdziale stanowi przedmiot pracy magisterskiej studenta Sebastiana Zalewskiego, przygotowywanej pod opieką prof. dr hab. inż. Mariana Kamińskiego.

5.3.6.2. Badania zawartości mgły asfaltowej

Watę silanizowaną z zaadsorbowaną mgłą asfaltu ekstrahowano dichlorometanem (5 ml). Następnie próbki odparowano do sucha w strumieniu azotu, zważono i rozpuszczono w eluencie (2 ml). Analizy chromatograficzne wykonywano w warunkach chromatografii cieczowej wykluczania (GPC/SEC) w temperaturze pokojowej w warunkach elucji izokratycznej.

Zastosowano dwie kolumny K_{LC}2 i dwie kolumny K_{LC}3 połączone szeregowo. Objętościowe natężenie przepływu fazy ruchomej (dichlorometan) wynosiło 1 ml/min, objętość dozowania próbki 100µl. W badaniach zastosowano detektor refraktometryczny. Oznaczenia ilościowe wykonano z zastosowaniem metody wzorca zewnętrznego (krzywa kalibracyjna) wykonana z zastosowaniem wzorcowych roztworów asfaltu 35/50 w dichlorometanie.

Metodyka opisana w niniejszym podrozdziale stanowiła przedmiot pracy magisterskiej mgr inż. Krzysztofa Rogawskiego, przygotowywanej pod opieką prof. dr hab. inż. Mariana Kamińskiego oraz dr inż. Grażyny Gałęzowskiej (z domu Romanik). Dobór warunków oraz szczegóły optymalizacji metodyki opisano w [215].

5.3.7. Statystyczne opracowanie wyników

Opracowania statystycznego wyników badań dokonano w oparciu o narzędzia dostępne w programie Microsoft Excel w pakiecie Analiza Danych. Obliczono wartość średnią, względne odchylenie standardowe (RSD) oraz inne parametry walidacyjne (tj. stopień odzysku, parametry opisujące regresję liniową) opracowanych metodyk. Wyniki walidacji zostały przedstawione w niniejszym rozdziale – w poszczególnych podrozdziałach opisującym określony zakres postępowań.

Wyniki zamieszczone w tabelach i na wykresach (jeśli nie podano inaczej) są wartością z co najmniej trzech niezależnych oznaczeń, których różnica nie jest większa niż 5%.

6. WYNIKI I DYSKUSJA

6.1 Badania nad identyfikacją lotnych składników uwalnianych w podwyższonych temperaturach z materiałów bitumicznych

Przegląd literatury wykazał, że istnieje stosunkowo niewiele informacji na temat lotnych związków chemicznych występujących w oparach asfaltu. Dlatego, za jeden z celów niniejszej pracy przyjęto dokonanie identyfikacji jak największej liczby lotnych związków chemicznych uwalnianych z gorących asfaltów, a także opracowania metodyki pozwalającej na porównywanie profilu emisji dla różnych materiałów bitumicznych.

Wśród ciężkich substancji węglowodorowych obecnych w pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej występują – w ilości do kilku procent – związki chemiczne zawierające heteroatomy – siarkę (głównie podstawione alifatycznie i alicyklicznie dibenzotiofen, a także inne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zawierające atomy siarki), azot (podstawione alifatycznie i alicyklicznie benzopiol i dibenzopiol, a także związki o większej liczbie pierścieni aromatycznych) i tlen (analogicznie do związków siarki struktury typu dibenzofuran oraz związki chemiczne o większej masie cząsteczkowej).

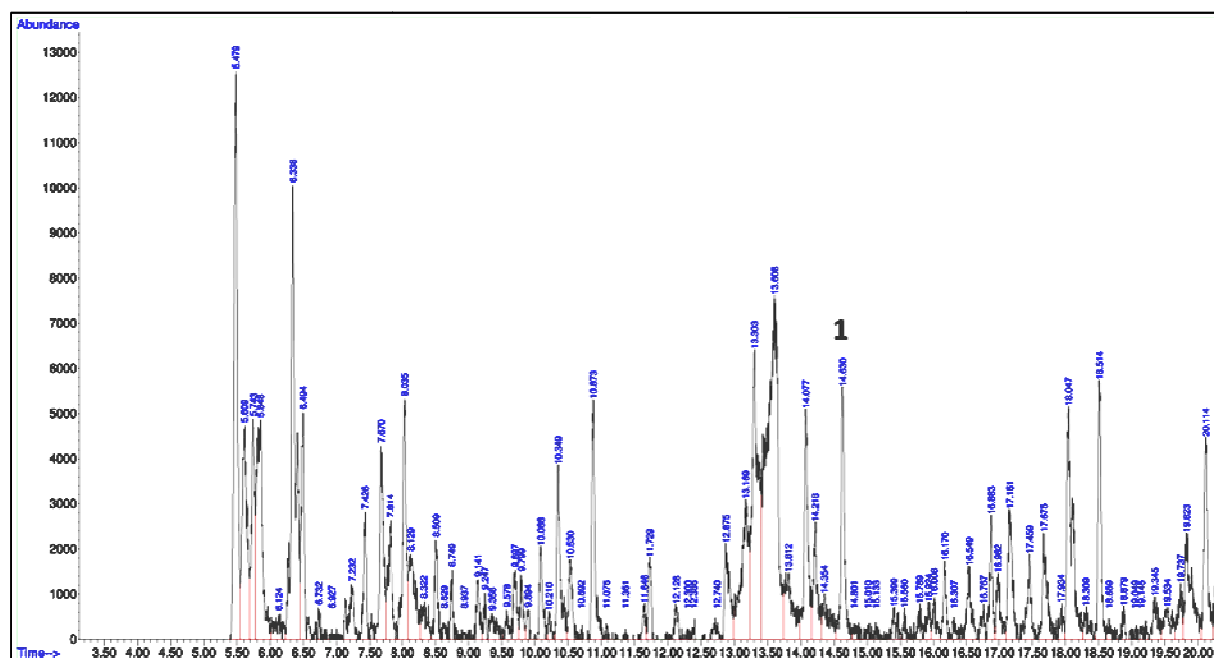
W trakcie krakingu termicznego wsadu do oksydacji powstają związki nienasycone - olefiny i związki aromatyczne, w tym związki z grupy BTEX i WWA (szczególnie piren i chryzen). Rozkład termiczny związków chemicznych zawierających heteroatomy siarki i azotu prowadzi do powstawania lotnych związków organicznych zawierających w swej strukturze te atomy, a także lotnych związków nieorganicznych, tj. siarkowodoru i amoniaku. W zakresie LZS można spodziewać się również emisji tioli, ditioli, siarczków, disiarczków, pochodnych tiofenu. Jak dotąd potwierdzona jest obecność siarkowodoru, a także, CO i COS w oparach asfaltu. Rozkład termiczny związków chemicznych zawierających azot może prowadzić do powstawania amin alifatycznych i aromatycznych - w tym ważnych z punktu widzenia oddziaływania na środowisko pirydyny i jej pochodnych oraz jak wspomniano może dochodzić, również do powstawania amoniaku. Zawartość LZO zawierających w swej strukturze atomy tlenu wynika po części z rozkładu termicznego wysokocząsteczkowych związków chemicznych zawierających ten pierwiastek (etry alifatyczne oraz furan, dioksan i ich pochodne), ale w głównej mierze z reakcji utleniania związków o charakterze nienasyconym, powstających w wyniku krakingu termicznego, co prowadzi do powstawania przede wszystkim ketonów, alkoholi, aldehydów i kwasów karboksylowych.

6.1.1. Identyfikacja LZO z zastosowaniem metodyki DHS-GC-MS

Emitowane opary asfaltu mają bardzo złożony skład chemiczny. Spektrum lotnych związków chemicznych uwalnianych z gorących lepiszczy bitumicznych powoduje, że ma miejsce, w przypadku niedostatecznie sprawnego układu rozdzielczego, często, koelucja analitów. Ten problem w dużym stopniu wyeliminowano poprzez dobór odpowiedniej fazy stacjonarnej i zastosowanie w badaniach techniką GC-MS 60-cio metrowej kolumny kapilarnej o wysokiej sprawności. W celu zapewnienia odpowiedniej czułości detekcji LZO zastosowano technikę dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej. Uwalniane anality były wzbogacane z zastosowaniem pułapki sorpcyjnej dużej pojemności. Ponieważ znacząca emisja LZO z materiałów bitumicznych ma miejsce jedynie w stanie podgrzania, układ do dynamicznej fazy nadpowierzchniowej zmodyfikowano, tak, aby możliwe było pułapkowanie analitów uwalnianych z próbek termostatowanych w podwyższonej temperaturze. Zastosowano układ do termostatowania próbek umieszczanych w "typowych" 22,0 mL fiolkach do statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej. Wybór naczyń stosowanych w analizie był podyktowany faktem, że próbki asfaltu stanowią materiał niezwykle trudny do usunięcia z naczyń po analizie. Z tego powodu rozwiązaniem najbardziej korzystnym było stosowanie naczyń jednorazowych. Zapewnia to łatwość wykonywania badań, a także eliminuje ryzyko błędów w analizie spowodowanych zanieczyszczeniem krzyżowym (ang. *cross-contamination*) czy efektem pamięci ścianki (ang. *wall memory effect*) w przypadku wielokrotnego stosowania tych samych naczyń do analizy. Wysokie napięcie powierzchniowe i lepkość asfaltu nawet w temperaturze 180°C powoduje, że nie ma możliwości barbotowania masy bitumicznej gazem obojętnym. Zastosowano więc, odmienne podejście polegające na wstępnym termostatowaniu próbki materiału bitumicznego w zakapslowanej fiolce (próbka w postaci cienkiego - ok. 2 mm filmu na dnie fiolki), a następnie wymywanie analitów z fiolki inertnym gazem do pułapki sorpcyjnej. Cały cykl analityczny wykonywany był w sposób zautomatyzowany poprzez sterowanie kontrolera aparatu do DHS.

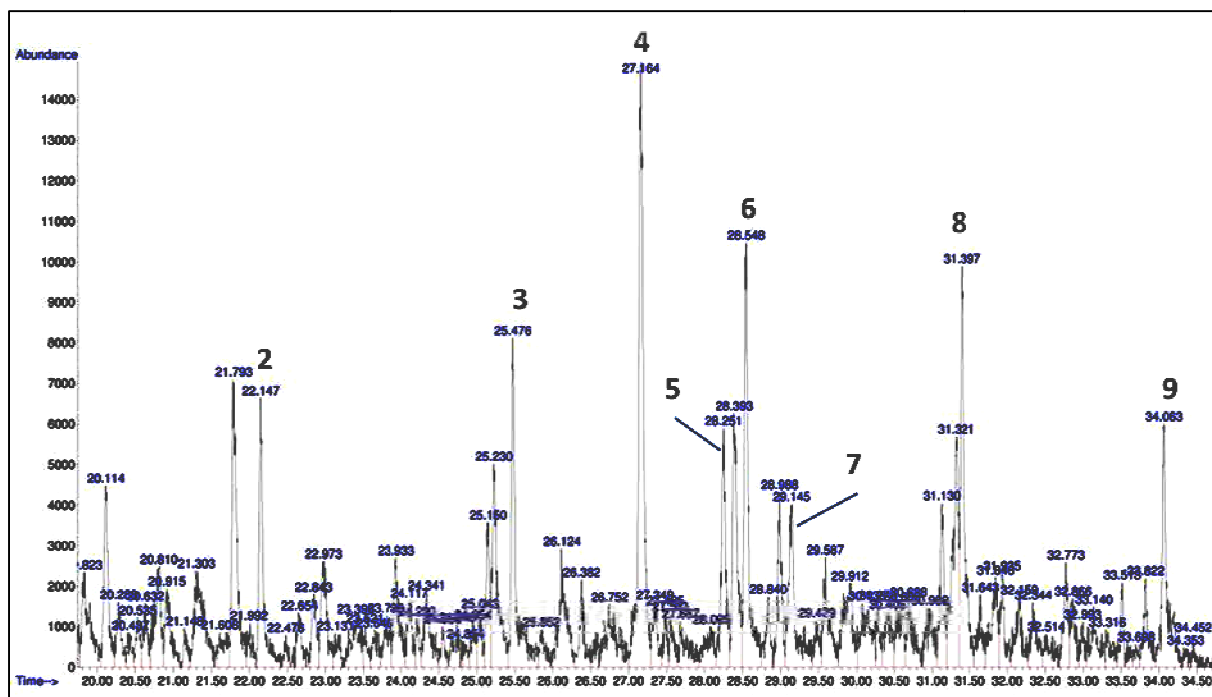
Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono przykłady chromatogramów oparów pozostałości próżniowej, a na rysunkach 6-11 przedstawiono chromatogramy oparów asfaltów utlenianych o wzrastającym stopniu utlenienia 160/220, 50/70 i 35/50 (najbardziej utleniony asfalt z badanych materiałów) zarejestrowanych dla całkowitego prądu jonowego (ang. *Total Ion Current*, TIC) uzyskanych z zastosowaniem metodyki DHS-GC-MS. W celu przejrzystego przedstawienia wyników, każdy chromatogram podzielono na dwie części przedstawiające 15

minutowe odcinki czasu. Jak wynika z porównania wyników, asfalt 35/50 w odróżnieniu od pozostałości próżniowej emituje w podwyższonej temperaturze szeroką gamę LZO niewystępującą pierwotnie w pozostałości próżniowej - głównie ketony, aldehydy, związki aromatyczne (w tym związki z grupy BTEX), a także alkany, alkeny i cykloalkany. Asfalty o pośrednim stopniu utleniania charakteryzują się mniejszą emisją LZO. Część zidentyfikowanych LZO występuje w oparach każdego z badanych materiałów bitumicznych - są to węglowodory nasycone. Wraz ze wzrostem stopnia przetworzenia pozostałości próżniowej wzrasta zawartość związków aromatycznych, a także poszczególnych aldehydów i ketonów. Związane jest to z dłuższym przebywaniem wsadu w reaktorach oksydacji, a w związku z tym dłuższym okresem krakingu termicznego mającego miejsce ubocznie podczas procesu utleniania asfaltów. Zawartość związków lotnych w gotowym lepiszczu zależy od stopnia utleniania asfaltu oraz technologii otrzymywania i komponowania produktu finalnego (na który może składać się jedynie utlenianie wsadu do momentu uzyskania produktu o określonych właściwościach lub także blendingu strumienia silniej i słabiej utlenionych oraz surowej pozostałości próżniowej). Szczegółowe porównanie profili emisji LZO dla badanych materiałów bitumicznych wyznaczonych za pomocą metodyki DHS-GC-MS przedstawiono w rozdziale 6.2 niniejszej pracy.



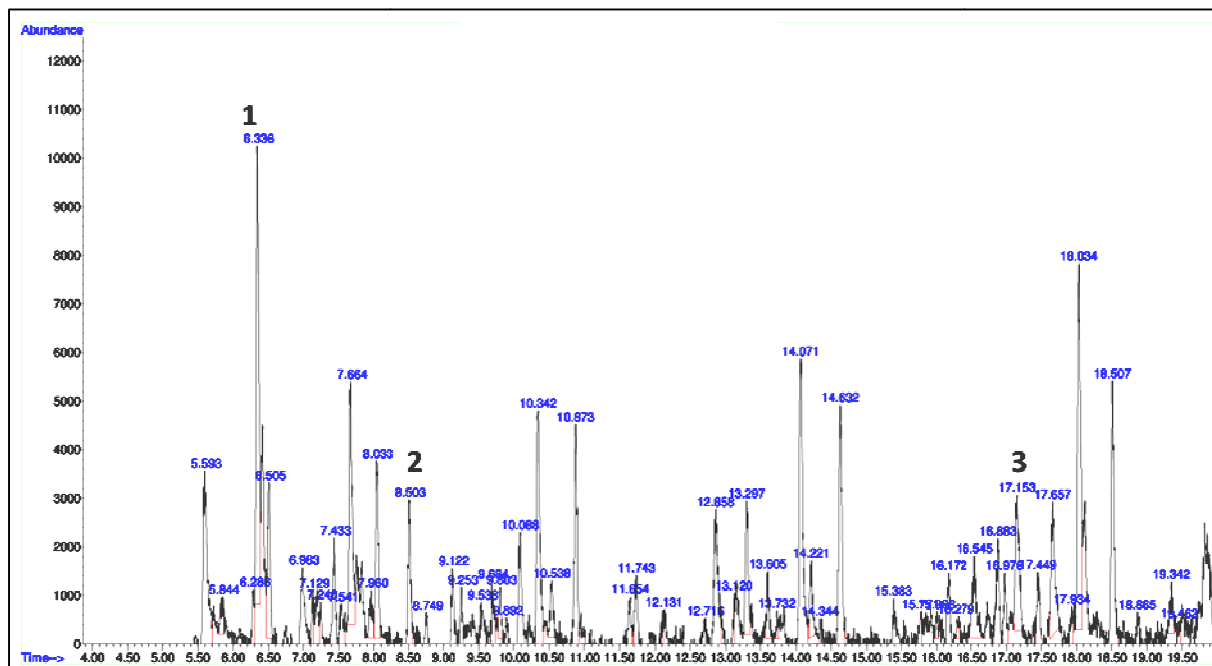
Rys. 4 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS surowej pozostałości próżniowej, zakres od 5 - 20 minut.

Zidentyfikowane substancje: (1) oktan



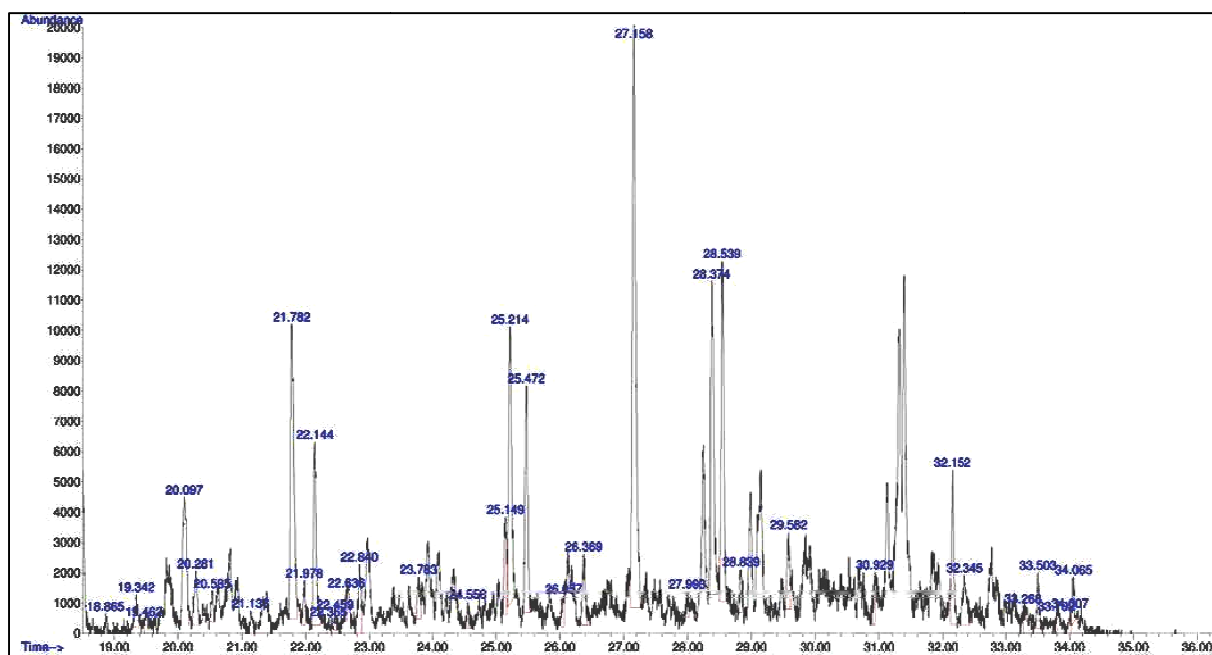
Rys. 5 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS surowej pozostałości próżniowej, zakres od 20 - 35 minut;

Zidentyfikowane substancje: (2) Dekan, (3) undekan, (4) 4-etylo-1,2-dimetylo-benzen, (5) 3(E)-decen, (6) dodekan, (7) 1-etylo-4(1-metyloetylo)-benzen, (8) tridekan, (9) tetradekan.



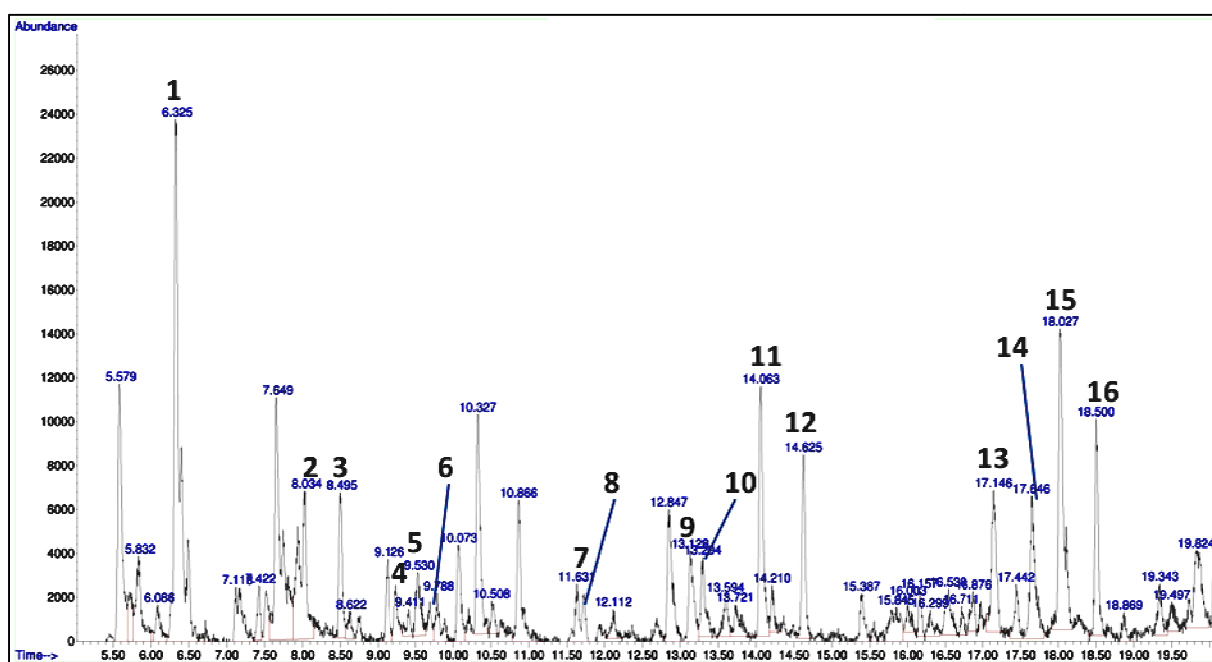
Rys. 6 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS asfaltu utlenionego 160/220, zakres od 3- 20 minut.

Zidentyfikowane substancje: (1)propanon, (2) 3-etoksy-1-propyn, (3) etylobenzen.



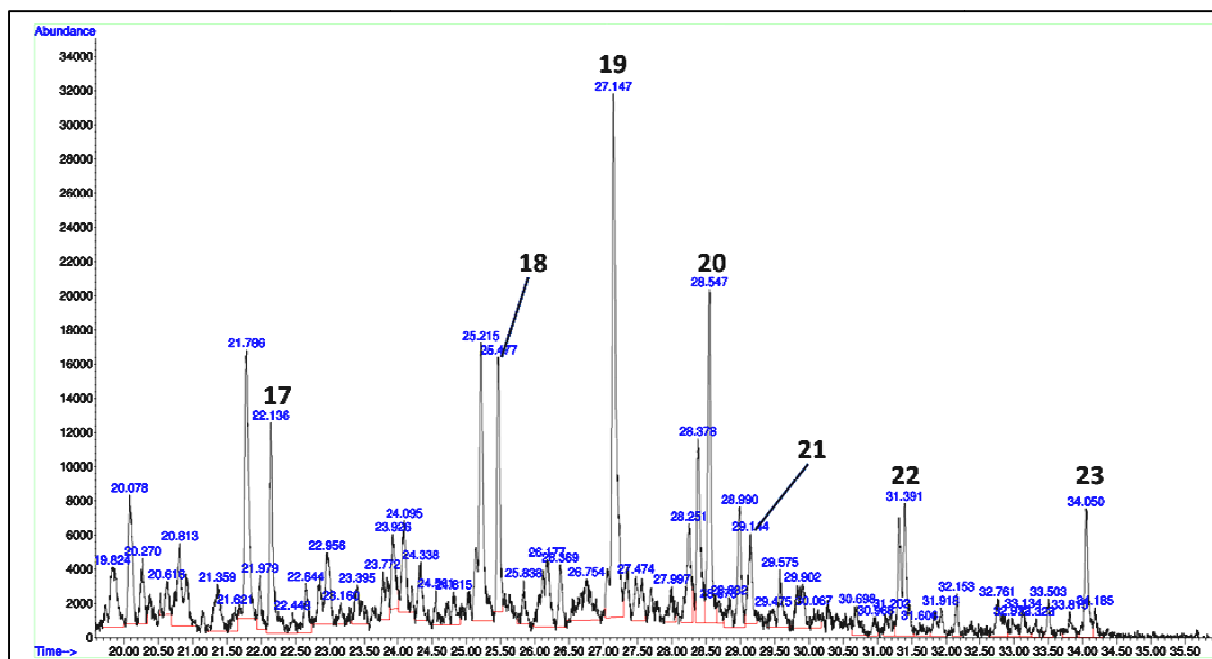
Rys. 7 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS asfaltu utlenionego 160/220, zakres od 20 - 35 minut.

Zidentyfikowane substancje: (4) izopropylobenzen, (5) 4-metylo-benzaldehyd, (6) undeknan, (7) 4-etylo-1,2-dimetylo-benzen, (8) tridekan.



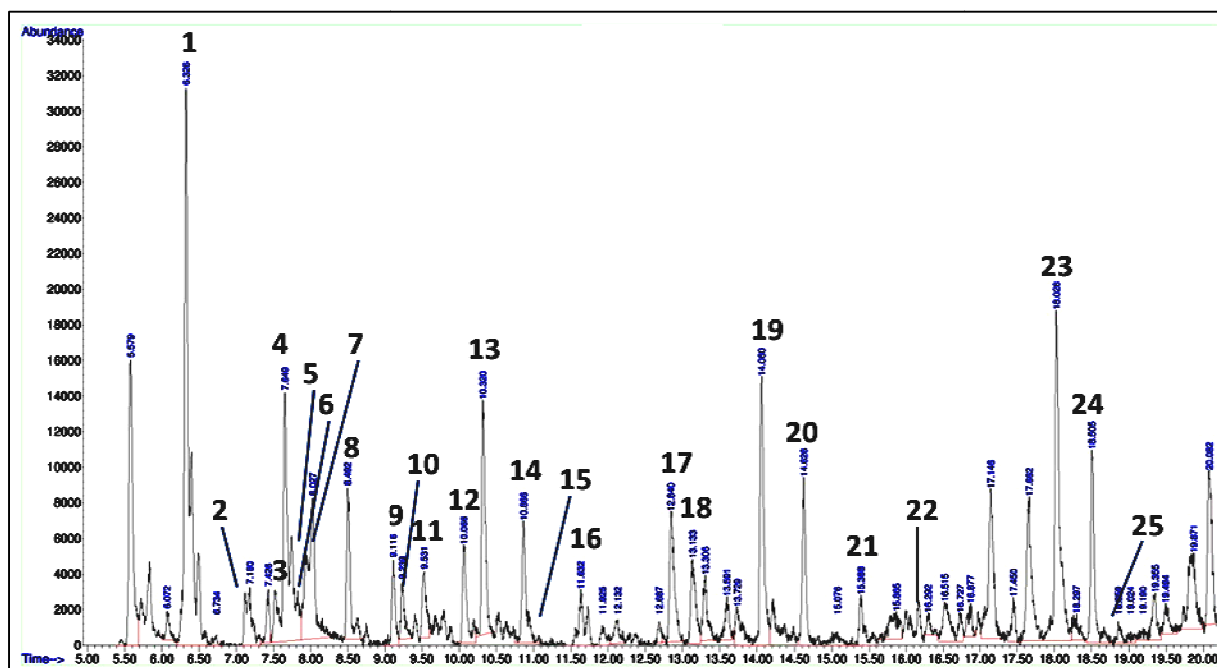
Rys. 8 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS asfaltu utlenionego 50/70, zakres od 5 - 20 minut.

Zidentyfikowane substancje: (1) propanon, (2) kwas 3-butenowy, (3) 2(E)-pental, (4) 2(E)-heksenal, (5) benzen, (6) 3-heksen, (7) 2-etylo-2-butenal, (8) 2-metylo-2-pental, (9) toluen, (10) 2-metylo-heptan, (11) 2,4-heksadienal, (12) oktan, (13) etylobenzen, (14) 2-heksenal, (15) heptanal, (16) nonan.



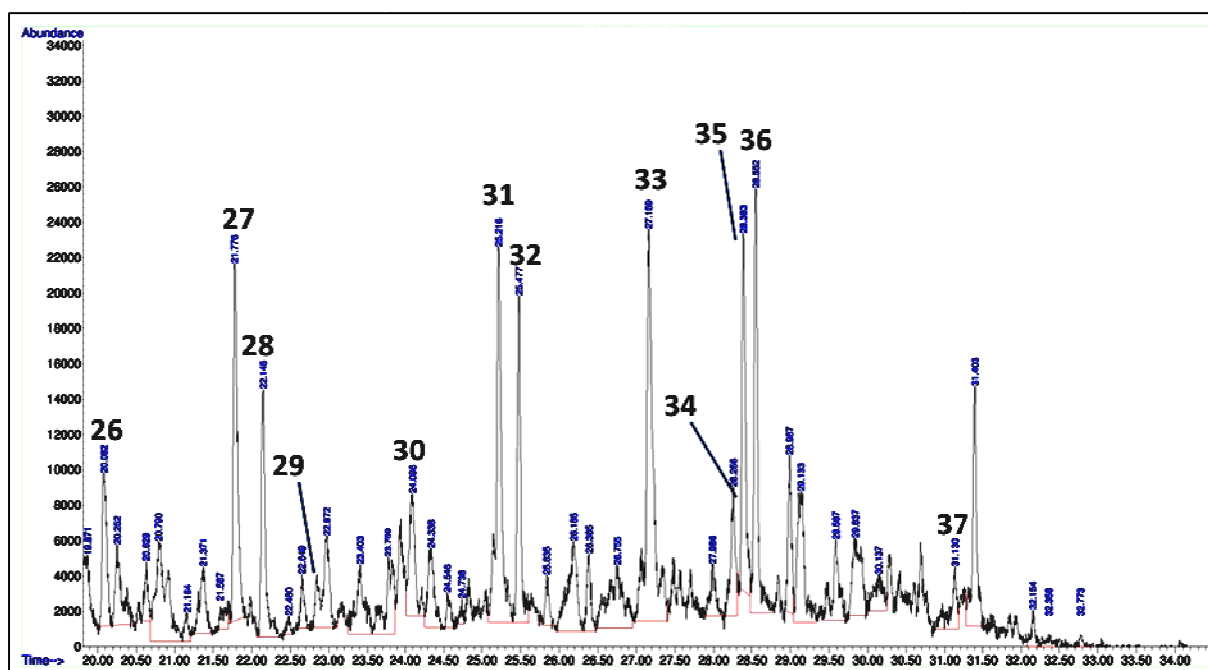
Rys. 9 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS asfaltu utlenionego 50/70, zakres od 20 - 35 minut

Zidentyfikowane substancje: (17) dekan, (18) undeknan, (19) 4-etylo-1,2-dimetylo-benzen, (20) dodekan, (21) 1-etylo-4(1-metyloetylo)-benzen, (22) tridekan, (23) tetradekan.



Rys. 10 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS asfaltu utlenionego 35/50, zakres od 5 - 20 minut.

Zidentyfikowane substancje: (1) propanon, (2) 2-metylo-propanal, (3) 2-butenal, (4) butanal, (5) 2-butanon, (6) kwas octowy, (7) heksan, (8) 2-pental, (9) 3-metylo-butanal, (10) 3-etylo-2,5-dihydrofuran, (11) benzen, (12) 2-metylo-pentan, (13) pentanal, (14) heptan, (15) 2-heksyn-1-ol, (16) 2-etylo-2-butenal, (17) 2,4-pentadienal, (18) toluen, (19) 1,4-heksadienal, (20) oktan, (21) 1,2-dimetylo-cykloheksan, (22) 1,1,2-trimetylocykloheksan, (23) heptanal, (24) nonan, (25) 2,4-dimetylo-heptan.



Rys. 11 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS asfaltu utlenionego 35/50, zakres od 20 - 35 minut

Zidentyfikowane substancje: (26) 6-metylo-2-heptanon, (27) oktanal, (28) dekan, (29) (1-metyloetylo)benzen, (30) 4-metylo-benzaldehyd, (31) nonanal, (32) undekan, (33) 4-etylo-1,2-dimetylo-benzen, (34) cyklodekan, (35) dekanal, (36) dodekan, (37) tidekan.

6.1.2. Identyfikacja i rozkład stężeń LZS w oparach asfaltów - metodyka SHS-GC-PFPD

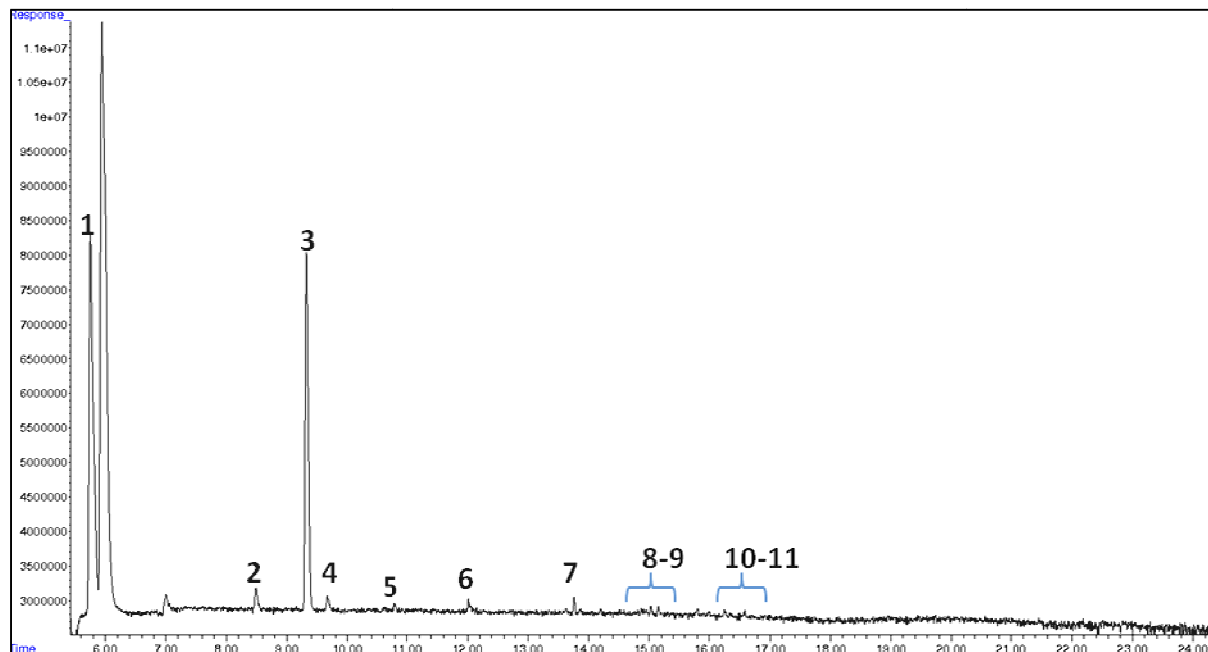
Istotnym aspektem emisji oparów asfaltu jest występowanie lotnych związków siarki. Problem dotyczy odorowości LZS, ale także, w przypadku siarkowodoru, toksyczności. W pracy podjęto problem identyfikacji oraz oznaczania LZS występujących w oparach asfaltu. Jak opisano, do tej pory związkom z grupy LZS nie poświęcono większej uwagi, w przypadku charakterystyki oparów asfaltu.

W badaniach zastosowano technikę statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej, która pozwala na analizę próbek o złożonej matrycy, bez konieczności stosowania czasochłonnych etapów przygotowania próbki. Zastosowany pulsacyjny detektor płomieniowo fotometryczny, jak opisano w części teoretycznej niniejszej pracy, zapewnia wymaganą czułość oraz selektywność, które są niezbędne w przypadku analityki materiałów o złożonej matrycy analitycznej.

Na rysunku 12 przedstawiono przykład chromatogramu oparów asfaltu 35/50 uzyskany techniką SHS-GC-PFPD. W tabeli 11 porównano zidentyfikowane lotne związki

siarki oraz ich stężenie w fazie nadpowierzchniowej dla badanych materiałów bitumicznych, tj. surowej pozostałości próżniowej, oraz asfaltów 160/220, 50/70 oraz 35/50.

Badania wykazały obecność LZS w oparach asfaltów utlenionych oraz ich brak w surowej pozostałości próżniowej. Świadczy to o termicznym rozkładzie ciężkich związków siarki na etapie utleniania asfaltów w wyniku przegrzewania surowca na elementach grzejnych. W asfalcie najsilniej utlenionym, tj. 35/50 wykryto najwięcej związków chemicznych z grupy LZS. W asfaltach 160/220 i 50/70 wykryto mniejszą liczbę LZS



Rys. 12 Chromatogram SHS-GC-PFPD asfaltu 35/50.

Zidentyfikowane substancje: (1) siarkowodór, (2) etanotiol, (3) disiarczek węgla, (4) 2-propanotiol, (5) 1-propanotiol, (6) tiofen, (7) 3-metylo-tiofen, (8) 2-etylo-tiofen, (9) sulfid dipropyłu, (10) 1,4-butanotiol, (11) 1-heptanotiol.

Tabela 11 Zestawienie oznaczonych stężeń LZS w fazie nadpowierzchniowej asfaltów utlenionych

Związek	Asfalt 160/220		Asfalt 50/70		Asfalt 35/50	
	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mgS/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mgS/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mgS/m ³] (ppm)	RSD [%]
Siarkowodór	1,12 (0,86)	3,3	8,01 (6,12)	2,2	26,08 (19,93)	2,1
Etanotiol	<LOD	-	0,29 (0,22)	2,1	2,41 (1,84)	2,2
Disiarczek węgla	0,31 (0,24)	3,1	6,71 (5,13)	2,1	18,83 (14,39)	2,1

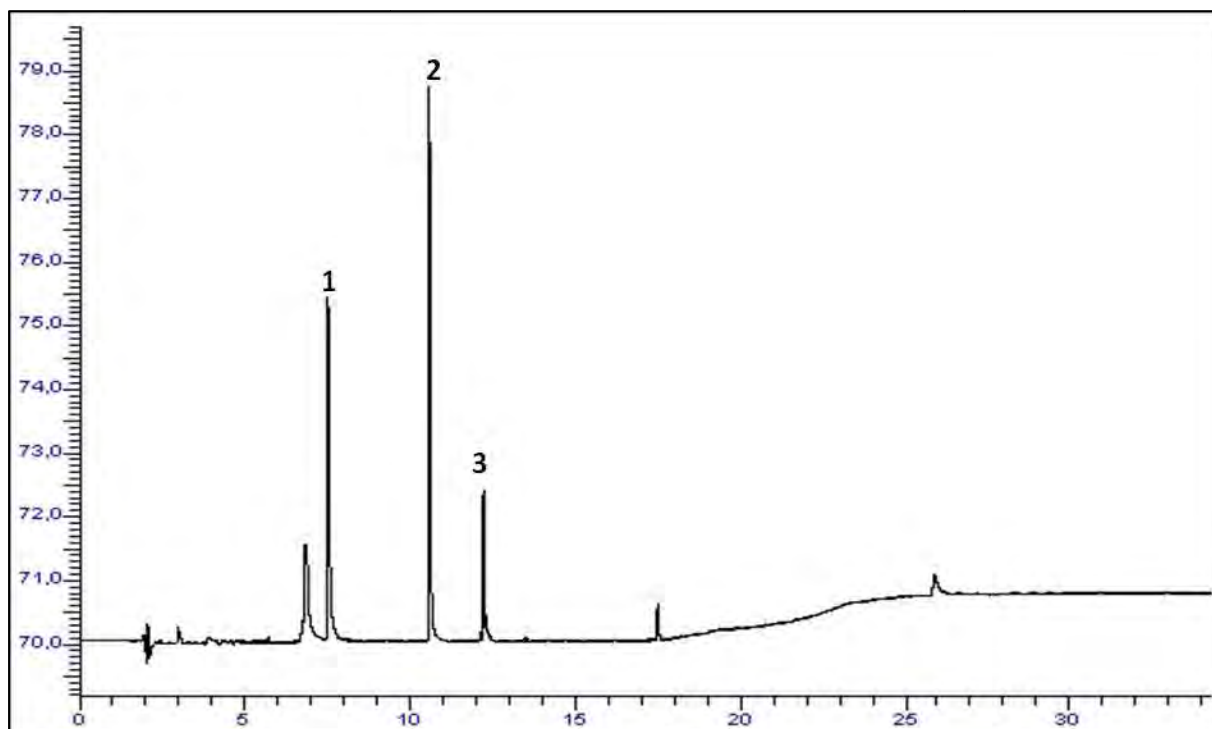
2-propanotiol	<LOD	-	0,32 (0,24)	3,1	2,32 (1,77)	2,3
1-propanotiol	<LOD	-	0,12 (0,09)	3,6	1,34 (1,02)	2,5
3-metylo-tiofen	<LOD	-	0,24 (0,18)	3,1	2,15 (1,64)	2,1
2-etylotiofen	<LOD	-	<LOQ	-	0,91 (0,70)	2,7
Sulfid dipropylu	<LOD	-	<LOD	-	0,80 (0,61)	2,8
1,4-butanotiol	<LOD	-	<LOD	-	<LOQ	
1-heptanotiol	<LOD	-	<LOD	-	<LOQ	
Suma niezidentyfikowanych LZS	0,13 (0,10)	5,3	15,32 (11,71)	4,9	34,81 (26,60)	4,8

Stężenia zidentyfikowanych LZS są niskie, ale dla każdego ze zidentyfikowanych związków siarki są wartościami powyżej granicy wyczuwalności nosa ludzkiego. Oznacza to, że emisja oparów składających się wyłącznie z LZS na oznaczonym poziomie stężeń skutkowałaby uciążliwością zapachową w rejonie miejsca emisji. W analizowanym przypadku emitowane opary stanowią dużo bardziej złożoną mieszaninę, której zapach jest wypadkową interakcji poszczególnych odorantów ze zmysłem węchu, na którą składać się mogą zarówno efekty synergiczne jak również częściowe maskowanie efektów zapachowych poszczególnych analitów.

6.1.3. Identyfikacja i rozkład stężeń Lotnych Związków Azotu (LZA) w oparach asfaltów - metodyka SHS-GC-NPD

Podobnie jak w przypadku związków z grupy LZS, za celowe uznano przeanalizowanie składu oparów w aspekcie występowania związków z grupy LZA.

Na rysunku 13 przedstawiono chromatogram asfaltu 35/50 uzyskany techniką SHS-GC-NPD. Związki z grupy LZA wykryto jedynie w oparach asfaltów utlenionych. W asfalcie najsilniej utlenionym wykryto 8 lotnych związków azotu, trzy z nich zidentyfikowano na podstawie wartości czasu retencji.



Rys. 13 Chromatogram SHS-GC-NPD asfaltu 35/50

Zidentyfikowane substancje: (1) pirydyna, (2) 2-metylo-pirydyna, (3) 2,4-dimetylo-pirydyna.

Jak wynika z rysunku 13 zidentyfikowane składniki - pirydyna i alkilo-pirydyny - stanowią główne LZA uwalniane z asfaltów w podwyższonych temperaturach. W tabeli 12 zestawiono porównanie zawartości w fazie nadpowierzchniowej zidentyfikowanych LZA dla badanych materiałów.

Tabela 12 Porównanie stężeń lotnych związków azotu w fazie nadpowierzchniowej gorących materiałów bitumicznych

Związek	Asfalt 160/220		Asfalt 50/70		Asfalt 35/50	
	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]
pirydyna	1,35 (0,41)	3,0	1,25 (0,38)	2,5	4,22 (1,29)	2,5
2-metylo-pirydyna	<LOD	-	1,82 (0,47)	2,5	6,15 (1,60)	2,4
2,4-dimetylo-pirydyna	0,39 (0,09)	3,1	1,01 (0,23)	2,9	3,52 (0,80)	2,7
Suma niezidentyfikowanych LZA (w przeliczeniu na pirydynę)	0,19 (0,06)	5,5	1,66 (0,51)	5,2	5,11 (1,56)	5,0

6.1.4. Wyniki badań sumarycznej zawartości LZO w oparach asfaltów - metodyka SHS-GC-FID

W celu określenia sumarycznego stężenia LZO w fazie nadpowierzchniowej gorących materiałów bitumicznych wykonano analizy z zastosowaniem techniki GC-FID - bez rozdzielania analitów. W tym celu zastosowano pustą rurkę z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej. Ze względu na bardzo szerokie spektrum lotnych związków rozpuszczonych w materiałach bitumicznych - w części na bardzo niskim poziomie stężeń, zastosowanie rozdzielania chromatograficznego może powodować, że część analitów nie zostanie wykryta, a stąd uwzględniona w sumarycznej zawartości LZO. Elucja wszystkich LZO w postaci jednego piku pozwala, więc, na zwiększenie dokładności oznaczeń sumy LZO. Zastosowano 30,0 m kolumnę kapilarną bez fazy stacjonarnej. Opóźnienie względem momentu dozowania, związane z wartością czasu martwego kolumny (wartością retencji substancji niezatrzymywanej), zapewnia stabilność linii bazowej w momencie elucji. Zbyt mała różnica czasu pomiędzy momentem dozowania, a elucją piku (np. w przypadku zastosowania kolumny o długości kilkudziesięciu centymetrów) mogłaby niekorzystnie wpływać na powtarzalność oznaczeń, w sytuacji wahań ciśnienia w dozowniku związanych z dozowaniem próbki gazu, a także spowodowanych wyjmowaniem strzykawki po dozowaniu.

W tabeli 13 zestawiono wartości sumarycznej zawartości LZO w fazie nadpowierzchniowej badanych materiałów bitumicznych.

Tabela 13 Zestawienie sumarycznej zawartości LZO w fazie nadpowierzchniowej materiałów bitumicznych oznaczonej z zastosowaniem metodyki SHS-GC-FID

Pozostałość próżniowa		Asfalt 160/220		Asfalt 50/70		Asfalt 35/50	
Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³] (ppm)	RSD [%]
79,54 (121,55)	5,1	233,86 (357,36)	5,4	729,00 (1114,00)	5,4	1226,29 (1873,91)	5,9

Podsumowując, wyniki przedstawione w rozdziałach 6.1.1 - 6.1.4 dotyczące szczegółowej analizy składu, wskazują na bardzo bogaty skład fazy lotnej oparów asfaltu uwalnianej w podwyższonych temperaturach. Należy spodziewać się, że ze względu na

prężność par analizowanych LZO oraz wysoką temperaturę procesu utleniania, jak również powstającą parę wodną, która w warunkach utleniania intensyfikuje uwalnianie LZO (destylacja z parą wodną), większość wytworzonych LZO jest usuwana w postaci gazów odlotowych, a oznaczona w asfalcie zawartość stanowi tylko niewielki ułamek masy powstających LZO. Gazy odlotowe, które opuszczają instalację oksydacji asfaltów są poddawane oczyszczaniu z zastosowaniem wodnego roztworu wodorotlenku sodu lub oleju płuczkowego. W obu przypadkach następuje kondensacja mgły węglowodorów. Zastosowanie roztworu ługu dodatkowo pozwala na absorpcję dużej części lotnych związków organicznych, a przede wszystkim siarkowodoru. W przypadku technologii wytwarzania asfaltów drogowych, na której opierają się badania niniejszej pracy, stosuje się "mycie" ługowe. W ten sposób powstają ścieki pooksydacyjne o silnie zasadowym pH. Identyfikacji LZO w ściekach pooksydacyjnych poświęcono rozdział 6.3 niniejszej pracy.

6.2 Porównanie profili LZO dla produktów bitumicznych

Szerokie spektrum lotnych związków chemicznych emitowanych z gorących asfaltów, powoduje, że w celu porównywania emisji pochodzącej z różnych materiałów, korzystnie posługiwać się profilem emisji. W niniejszym rozdziale porównano profil emisji LZO dla czterech typów lepiszczy bitumicznych – surowej pozostałości próżniowej (PP) oraz trzech asfaltów utlenianych. Substancje chemiczne zestawione w tabeli 14 zostały zidentyfikowane na podstawie wartości czasu retencji przypisanych zidentyfikowanym techniką GC-MS analitom, wykrytym w poszczególnych typach asfaltu. Do potwierdzenia identyfikacji posłużono się stosunkiem wartości m/z (masy do ładunku) dla dwóch charakterystycznych jonów wyznaczonych dla każdej z substancji (oznaczono w tabeli, jako m/z_{int} i m/z_{id}). Integracji pików chromatograficznych dokonano dla sygnału obliczonego dla wybranego jonu - m/z_{int} .

Tabela 14 Porównanie wielkości sygnału poszczególnych LZO w oparach uwalnianych z gorących asfaltów

Nazwa związku chemicznego	m/z _{id}	m/z _{int}	Typ asfaltu			
			35/50	50/70	160/220	PP
			Pole powierzchni pików [u.j.p.]			
2-propanon**	43	58	45171	42912	14450	0
izobutyraldehyd	43	72	1142	867	0	0
2-butenal	69	70	834	602	0	0
butanal	57	72	4057	3099	967	0
2-butanon	57	72	2349	1822	451	0
kwasy octowe*	45	60	7939	6005	0	0
heksan	57	86	1923	2023	740	320
2-pental	83	84	2648	2422	678	0
3-metylo-butanal	71	86	480	329	0	0
3-etylo-2,5-dihydro-furan	83	98	1238	720	0	0
benzen	78	77	2469	2176	0	0
3-heksen*	69	84	1230	1127	679	421
2-metylo-pentan	56	57	975	333	192	0
pental	58	86	196	1852	429	0
heptan	71	100	1534	1522	584	655
2-heksyn-1-ol*	83	98	486	367	0	0
2-etylo-2-butenal*	83	98	528	510	0	0

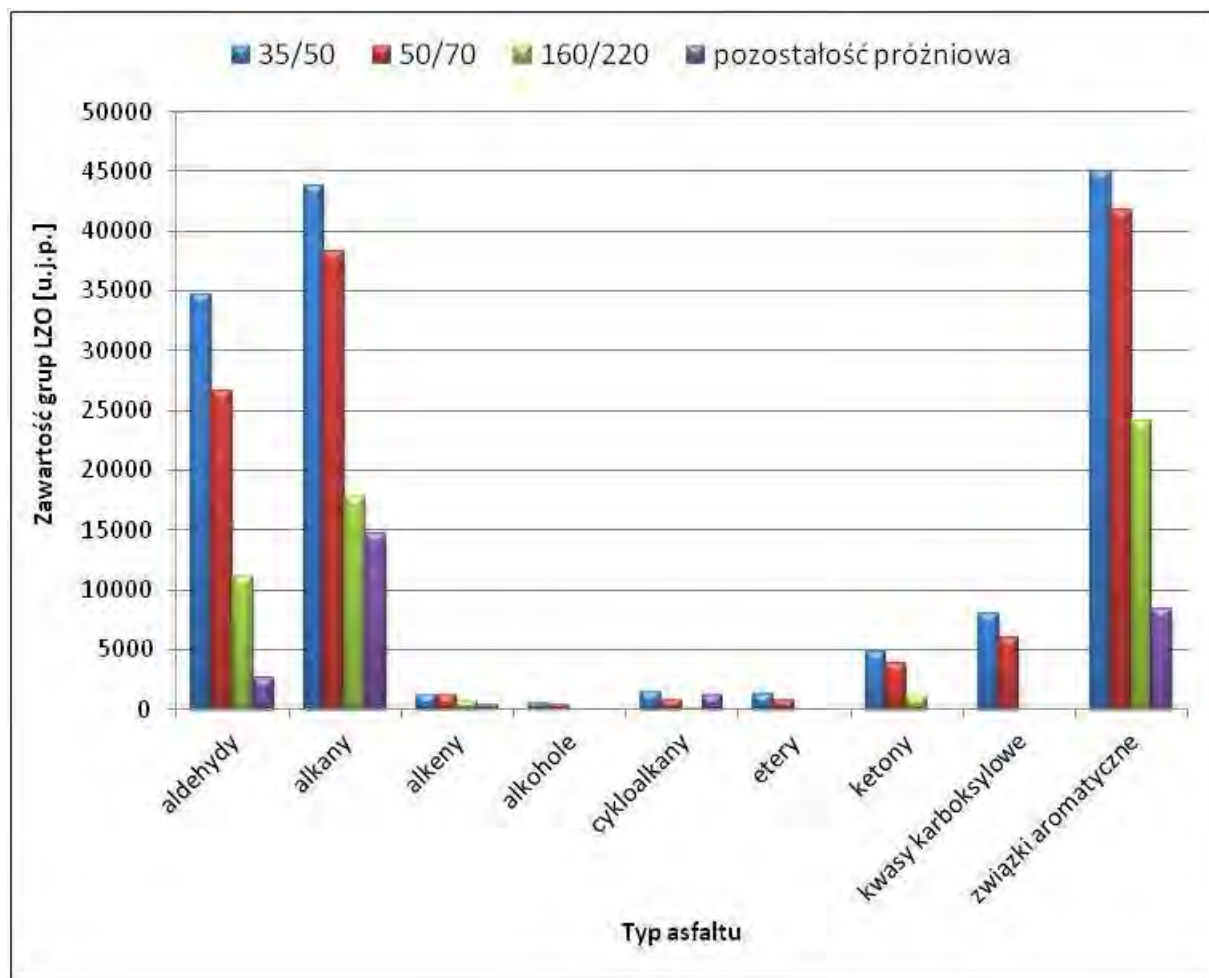
2-metylo-2-pental* [*]	83	98	402	405	321	0
2,4-pentadienal	53	82	2621	2262	0	0
toluen	92	91	3887	3305	963	458
3-etylo-heksan	84	85	2467	2320	0	1304
2,4-heksadienal	81	96	1206	786	160	0
oktan	71	85	12513	11491	7487	10677
1,2-dimetylo-cykloheksan	97	112	761	654	86	0
1,1,2-trimetylo-cykloheksan	111	126	236	134	0	1177
etylobenzen	91	106	10274	9412	4136	1463
2-heksenal	83	98	6489	6311	4003	1520
heptanal	86	96	3581	2842	663	0
nonan	99	128	1854	1730	715	234
2,4-dimetylo-heptan	71	85	1854	1730	715	234
6-metylo-2-heptanon	110	128	2422	1957	604	0
oktanal	100	110	2780	2102	1159	0
dekan	85	142	2198	1953	640	212
izopropylobenzen	105	120	3608	3122	2142	364
4-metylo-benzaldehyd	120	119	3738	224	1027	324
nonanal	95	98	2436	1739	650	406
undekan	85	156	2506	2366	981	359
4-etylo-1,2-dimetylo-benzen	119	134	18184	18660	15254	5301
cyklododekan	111	140	398	0	0	0

dekanal	95	112	1578	234	1022	386
dodekan	113	170	3460	2762	1274	401
1-etylo-4-(1-metyloetylo)-benzen	133	148	6578	5123	1549	845
tridekan	71	85	2339	1233	1765	263
tetradekan	71	85	10110	8769	2746	0

* stosunek m/z_{id} do m/z_{int} różnił się od 10-20% od przyjętej wartości na etapie identyfikacji, ** stosunek m/z_{id} do m/z_{int} różnił się od 10-30% od przyjętej wartości na etapie identyfikacji. Dla pozostałych analitów, różnice wartości stosunku m/z_{id} do m/z_{int} nie przekraczały 10% przyjętej wartości na etapie identyfikacji.

Lotne związki organiczne wyszczególnione w tabeli 14 zaklasyfikowano zgodnie z ich budową chemiczną do 9-ciu grup związków chemicznych. Wyznaczone w ten sposób profile LZO porównano na poniższym rysunku 14. W poniższych profilach nie występują LZA ani LZS, ponieważ związki należące do tych grup związków chemicznych nie były możliwe do identyfikacji z zastosowaniem techniki DHS-GC-MS. Powyższe profile należy traktować, jako odzwierciedlenie składu oparów w odniesieniu do związków chemicznych występujących na najwyższym poziomie stężeń. Jedynie zastosowanie wysokosprawnego układu rozdzielczego (kapilarna chromatografia gazowa) i wysoce selektywnych metod detekcji pozwala na wykrycie związków z grupy LZS i LZA w tak złożonej matrycy, jaką są opary asfaltu.

Utlanie surowej pozostałości próżniowej prowadzi do konwersji części związków aromatycznych do żywic oraz żywic do asfaltenów. Najsilniej przetworzony materiał stanowi asfalt 35/50. Ostateczny skład, a więc właściwości produktu można korygować poprzez komponowanie produktu finalnego ze strumieni silniej i słabiej przetworzonych, tak, aby spełnić wymagania zawarte w świadectwie jakości produktu. Ubocznie, z powodu krakingu termicznego, powstają związki chemiczne o charakterze nienasyconym, które ulegają dalszym przemianom, co prowadzi do zróżnicowania składu fazy lotnej wybranych materiałów.



Rys. 14 Porównanie profili emisji LZO z gorących asfaltów

Ze względu na dużą niepewność wartości pola powierzchni 2-propanonu, tego związku nie uwzględniono w powyższych profilach.

Z zestawienia danych przedstawionych na rysunku 14 oraz tabelach 11-14 wynika jak ze stopniem przetworzenia pozostałości próżniowej, rośnie zawartość lotnych związków organicznych w asfalcie.

6.3 Identyfikacja lotnych związków organicznych i opracowane metody kontroli składu ścieków pooksydacyjnych

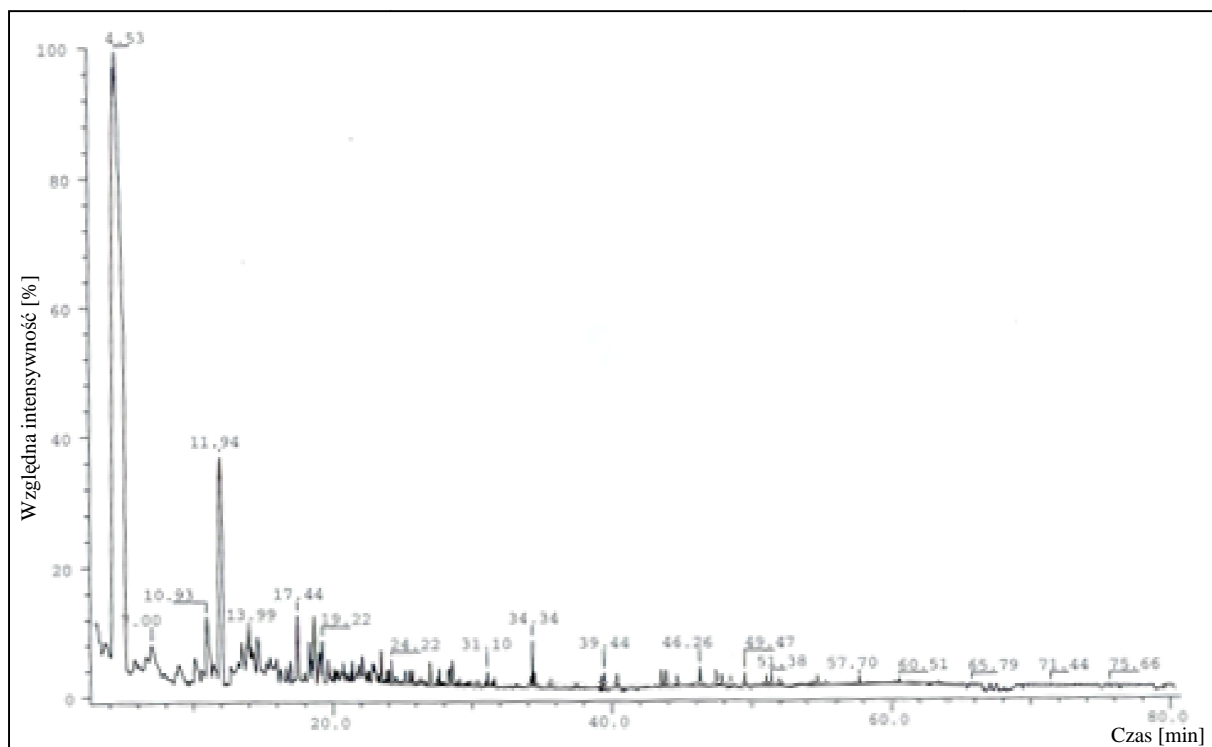
Dotychczas nie opublikowano prac charakteryzujących skład alkalicznych ścieków z produkcji asfaltów. Zbadanie składu ścieków, pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji na temat składników powstających podczas oksydacji asfaltów w wyniku krakingu termicznego i utleniania powstających substancji chemicznych. Głównym celem niniejszej części badań była analiza pierwotnego składu ścieków. Pozwala to na ocenę zagrożenia środowiskowego związanego z potencjalną emisją składników lotnych ze ścieków podczas etapów oczyszczania prowadzonych w otwartych zbiornikach. Opracowano również metodyki szczegółowej analizy składu ścieków, które pozwalają na kontrolę procesów oczyszczania ścieków.

Ścieki pooksydacyjne stanowią złożoną mieszaninę składającą się z kondensatu mgły olejowej oraz mikrokropel asfaltu porywanych z reaktora oksydacji przez strumień oparów oraz rozpuszczonych w fazie wodnej lotnych związków organicznych. Badania morfologii ścieków wykonywane w naszym zespole techniką mikroskopową wykazały, że ściek ma postać emulsji fazy organicznej w fazie wodnej. Przyczyną powstawania emulsji jest najprawdopodobniej rozpuszczanie w ściekach substancji o charakterze powierzchniowoczynnym powstających podczas utleniania tj. długołańcuchowe aldehydy czy kwasy karboksylowe. Ścieki pooksydacyjne stanowiące absorbat zasadowy przed wyprowadzeniem do oczyszczalni ścieków kilkakrotnie cyrkulują w skruberze myjącym gazy odlotowe z instalacji oksydacji asfaltów, przepuszczanie ścieków przez pompy emulguje fazę organiczną w fazie wodnej. W zależności od intensywności procesu utleniania do cyrkulowanego absorbatu wprowadza się świeże porcje ługu, a nadmiar ścieków odprowadza się z instalacji. Po wstępnym wydzieleniu kondensatu olejowego w separatorze płytowym ścieki kierowane są do zakładowej oczyszczalni ścieków. Ścieki poddawane są kilkustopniowemu oczyszczaniu, które obejmuje separację fizyczną fazy olejowej, flokulację, oczyszczanie biologiczne i klarowanie. Ze względu na silne zemulgowanie ścieków, "klasyczne" metody oczyszczania wspomniane powyżej nie wykazują odpowiednio wysokiej efektywności względem ścieków pooksydacyjnych. Ścieki trafiają, więc do etapu biologicznego oczyszczania ze zbyt dużym ładunkiem zanieczyszczeń organicznych. W szczególności z powodu bio-toksyczności ścieków oraz ich wysokiej złowonności istnieje potrzeba wstępnego pre-oczyszczania tego typu ścieków przed ich wprowadzeniem do

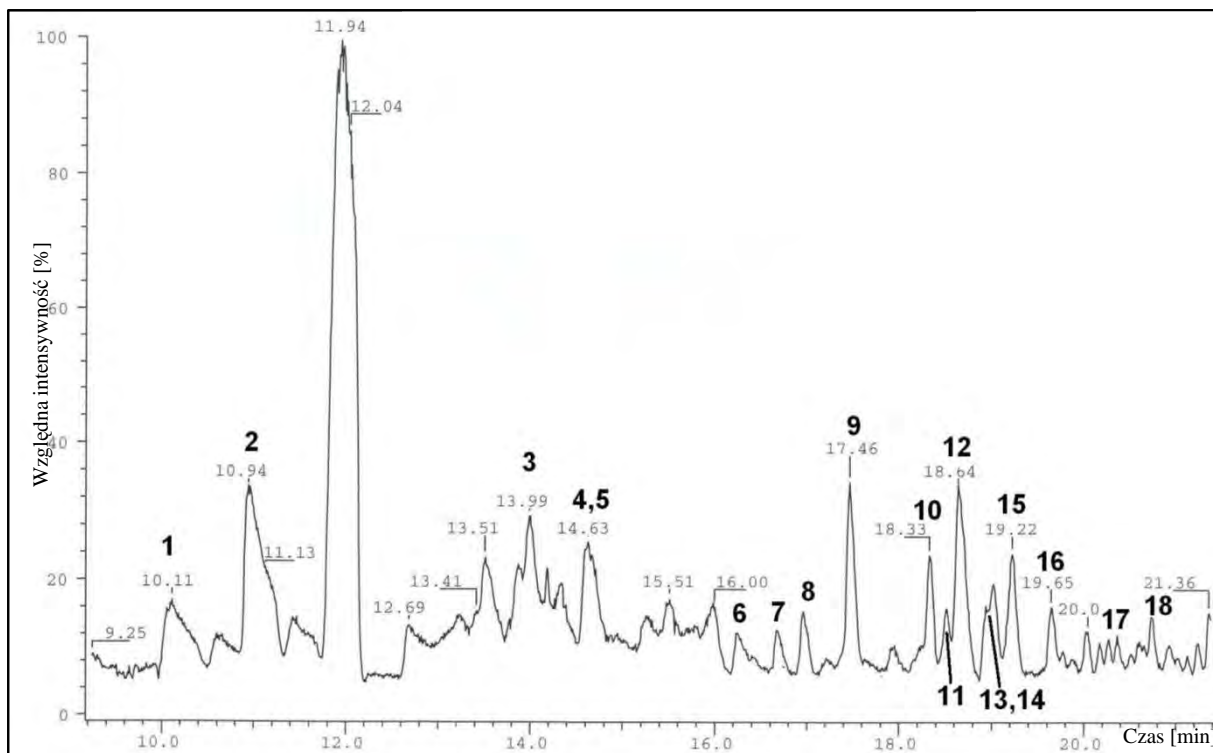
oczyszczalni ścieków. To, z kolei, wymaga opracowania efektywnej technologii pre-oczyszczania ścieków, zapewniającej znaczną redukcję złowonności i bio-toksyczności. Takie badania od kilku lat prowadzone są w naszym zespole. W ramach niniejszej pracy doktorskiej opracowano kilka metod pozwalających na bardziej szczegółową kontrolę efektywności procesu wstępnego oczyszczania. W wielu przypadkach, kontrolę procesową efektywności oczyszczania ścieków, realizuje się poprzez standardowe wyznaczenie parametrów sumarycznych charakteryzujących zmiany w trakcie procesu oczyszczania tj. biologicznego (BZT) i chemicznego (ChZT) zapotrzebowania na tlen. W przypadku procesów oczyszczania ścieków ukierunkowanych m.in. na redukcję ich złowonności tj. redukcję zawartości określonych grup LZO jak również ich sumarycznej zawartości, BZT i ChZT nie są parametrami pozwalającymi na obiektywną ocenę efektywności procesu oczyszczania w tym aspekcie. Wówczas, potrzebne są techniki i metody kontroli procesowej określające w sposób liczbowy poziom redukcji lotnych związków organicznych o wysokiej złowonności.

6.3.1. Identyfikacja LZO w ściekach pooksydacyjnych z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LLE-GC-MS)

Ze względu na dużą zawartość fazy olejowej w surowych ściekach pooksydacyjnych, koelucja węglowodorów nasyconych z innymi lotnymi składnikami ścieków uniemożliwiła ich identyfikację techniką GC-MS. Dopiero dla próbki ścieków, z której usunięto fazę organiczną, uzyskano rozdzielenie składników pozwalające na ich identyfikację. Na poniższych rysunkach 15-18 przedstawiono przykłady chromatogramów GC-MS ekstraktu w dichlorometanie ścieków pooksydacyjnych po usunięciu fazy organicznej. Zidentyfikowano 30 związków organicznych - w tym głównie ketony i aldehydy oraz fenole.

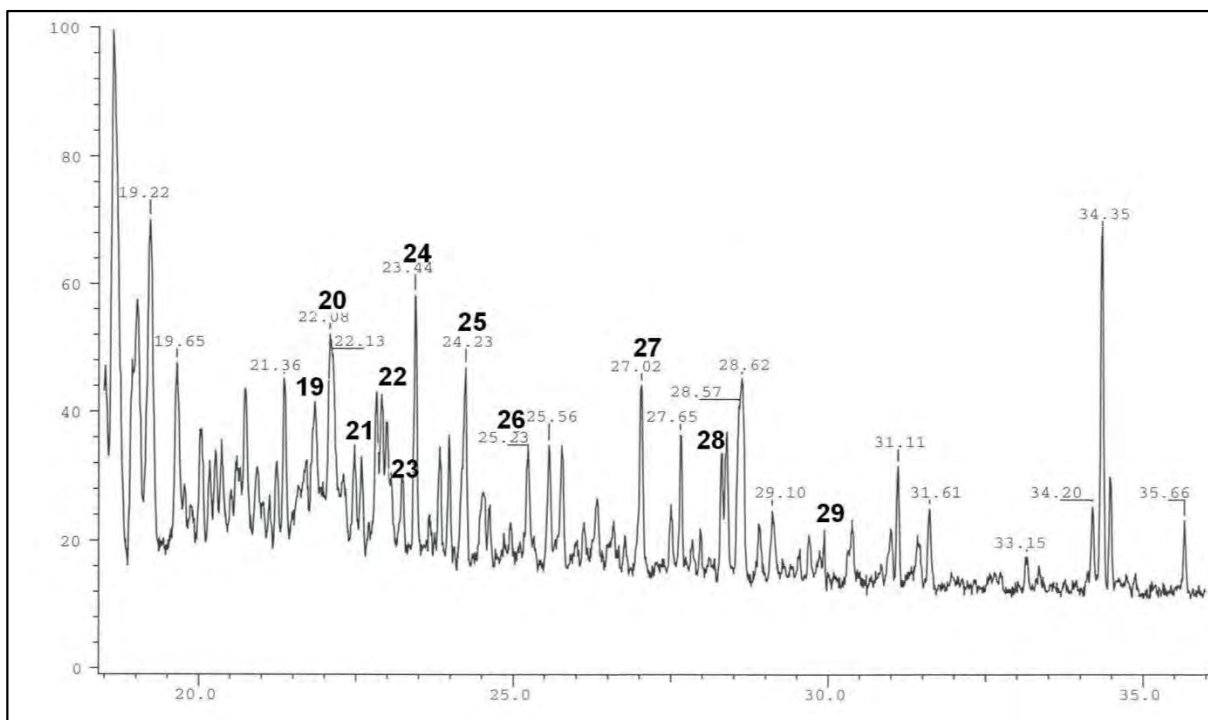


Rys. 15 Przykład chromatogramu GC-MS ekstraktu w dichlorometanie składników ścieków pooksydacyjnych po usunięciu fazy organicznej.



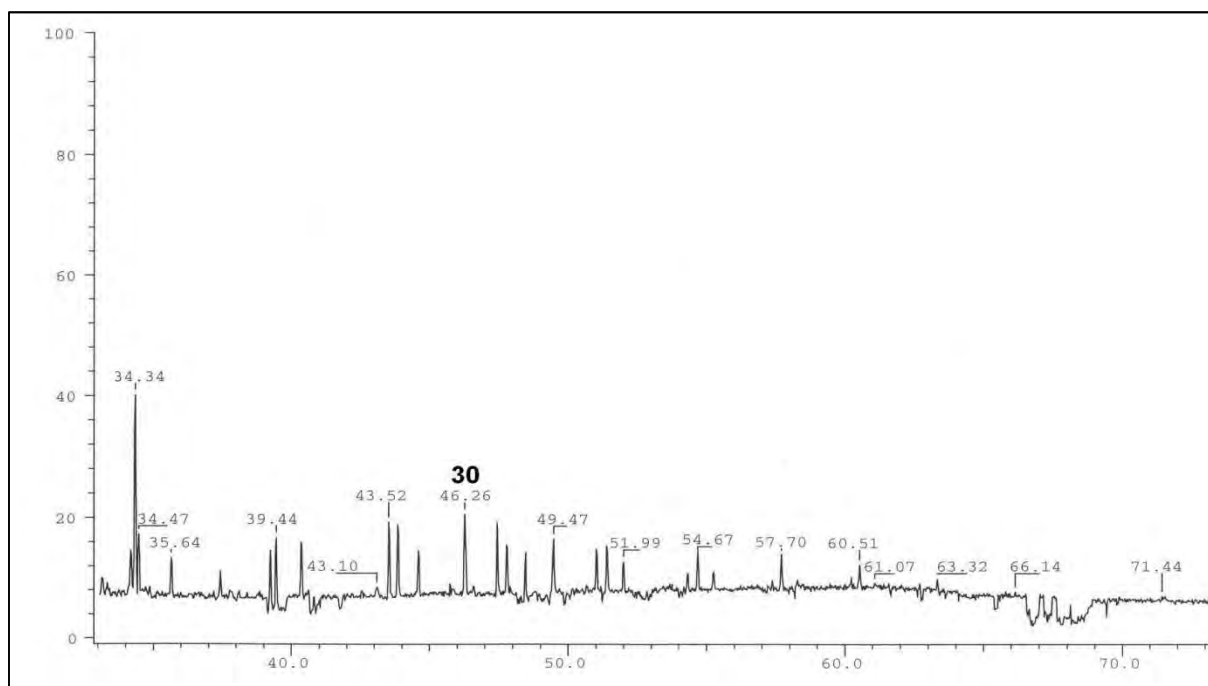
Rys. 16 Powiększenie części chromatogramu z rys. 15 w zakresie 9,25 - 21,40 min,

Zidentyfikowane substancje: (1) heksanal; (2) 2-metylocyklopentanon; (3) benzaldehid; (4) heptanol; (5) 1-okten; (6) cykloheptanon; (7) keton 2-furylo-metylowy; (8) 3-oktanon; (9) 2,3 dimetylocyklopent-2-en-1-on; (10) o-krezol; (11) 2-izopropylcykloheksanol; (12) keton metylo-fenylowy; (13) 1-dekanal; (14) 1-etylocykloheksen; (15) m-krezol; (16) 2,3,4-trimetylocyklopent-2-en-1-on; (17) - 2,3 - dimetylo fenol; (18) 2 - formylotiofen



Rys. 17 Powiększenie części chromatogramu z rys. 15 w zakresie 19,5 - 36,0 min,

Zidentyfikowane substancje: (19) cykloheksylometyloketon; (20) 2,4- dimetylofenol; (21) 2,6-dimetylofenol; (22) 3-vinylcykloheksanon; (23) 3-etylo-5-metylofenol; (24) 1,2,4,5 – tetrametylobenzen; (25) 3-metoksy,4-propoksyfenol ; (26) 2,3,5-trimetylofenol; (27) styren; (28) dekadienal; (29) 2,3,5-timetylobenzaldehyd;

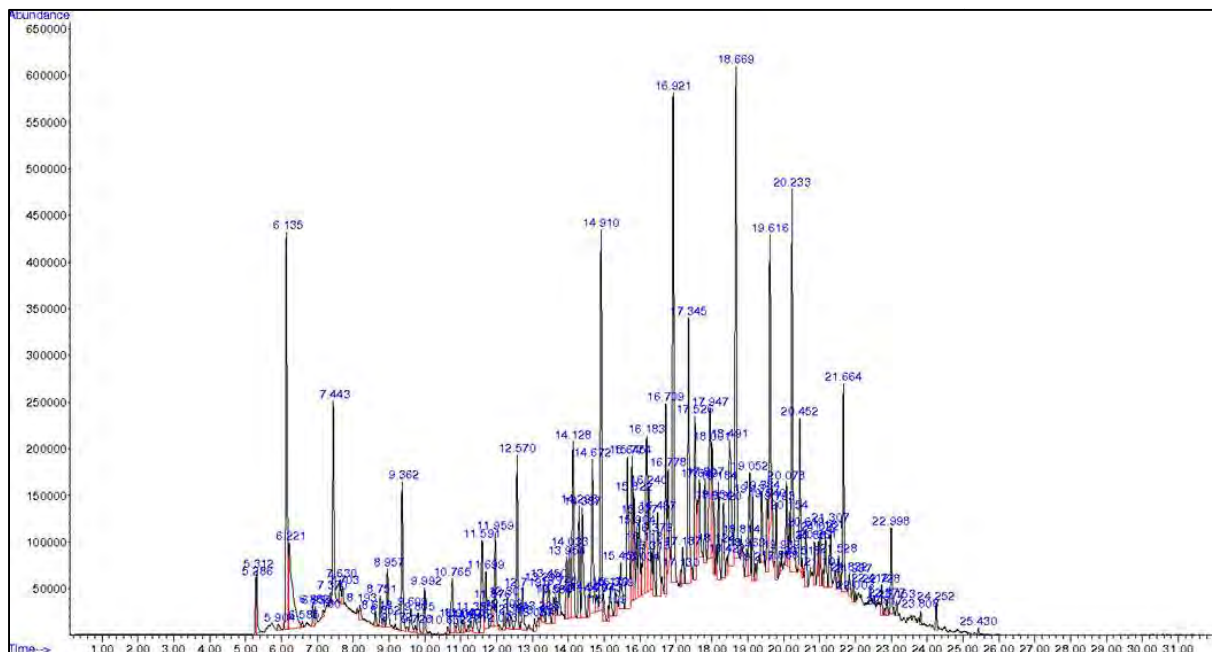


Rys. 18 Powiększenie części chromatogramu z rys. 15 w zakresie 33,5 - 72,0 min,

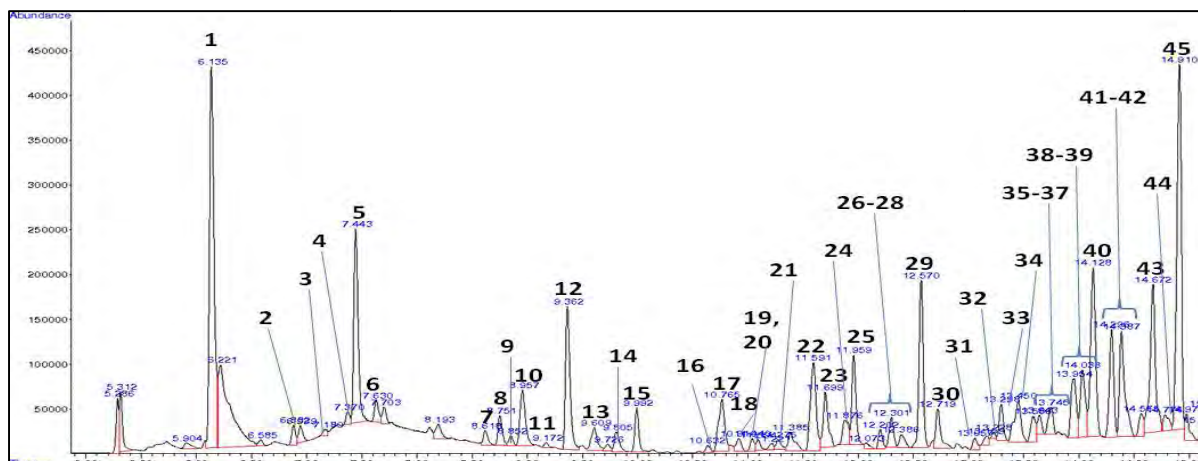
Zidentyfikowane substancje: (30) 2-metylofenantren

6.3.2. Identyfikacja LZO w ściekach pooksydacyjnych z zastosowaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS)

Identyfikację LZO w ściekach pooksydacyjnych prowadzono z zastosowaniem dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS-GC-MS). Efektywność wzbogacania analitów techniką purge&trap zależy przede wszystkim od lotności analitów. Analizując długość łańcucha n-alkanów zidentyfikowanych techniką GC-MS stwierdzono, że najcięższym n-alkanem uwalnianym ze ścieków w przypadku zastosowania DHS jest n-tetradekan ($n\text{-C}_{14}$, temperatura wrzenia 254°C). Zastosowanie metodyki DHS-GC-MS pozwoliło na identyfikację 87-miu LZO. Na poniższych rysunkach 19-22 przedstawiono przykłady chromatogramów DHS-GC-MS ścieków pooksydacyjnych.

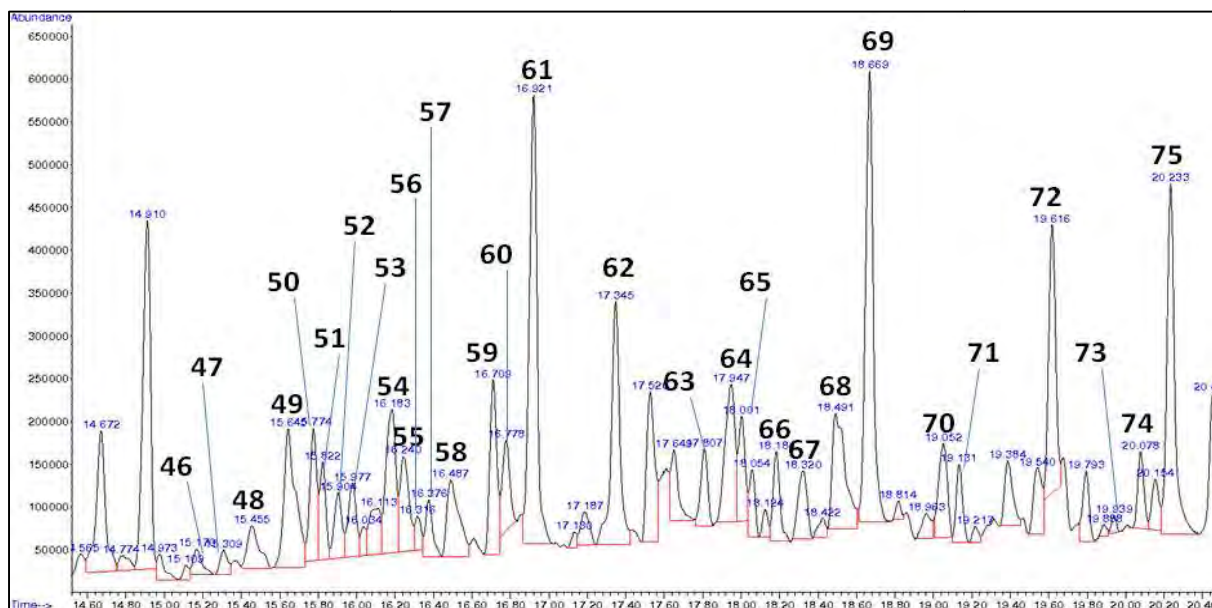


Rys. 19 Przykład chromatogramu DHS-GC-MS surowego ścieku pooksydacyjnego



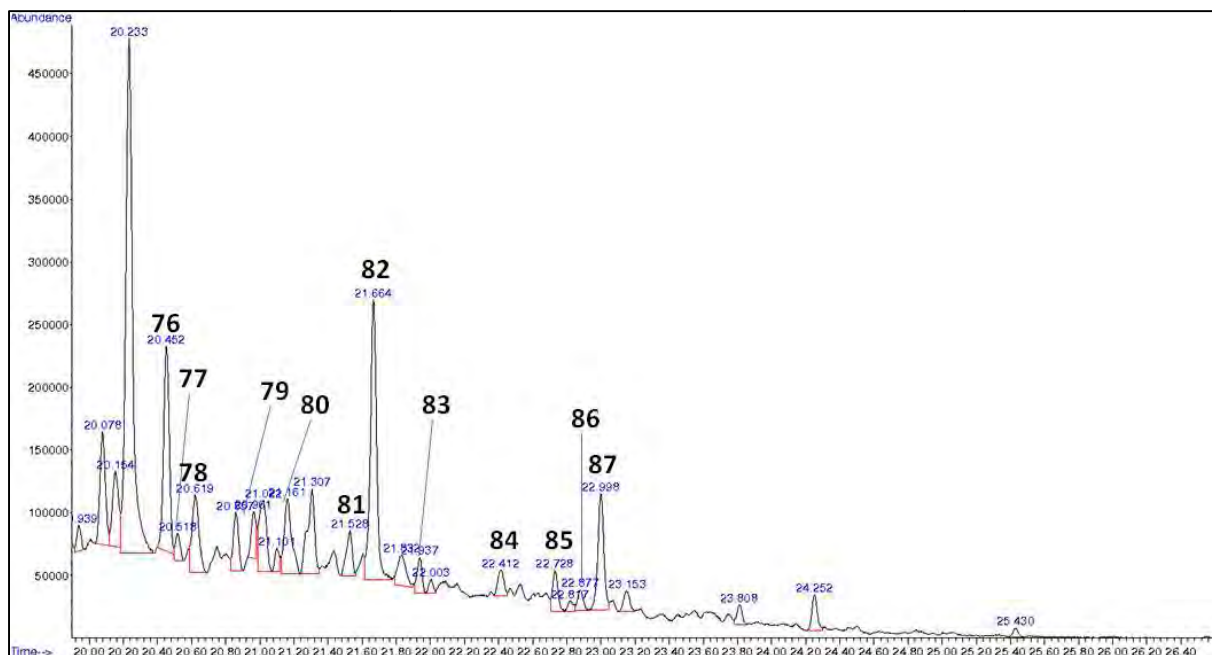
Rys. 20 Chromatogram DHS-GC-MS surowego ścieku pooksydacyjnego, powiększenie w zakresie 5-15 min

Zidentyfikowane substancje: (1) propanon; (2) 2-metylopropanal; (3) 2,5-dihydrofuran; (4) butanal; (5) 2-butanon; (6) 2-butanol; (7) 3-metylo-butanal; (8) 3-metylo-butanon; (9) 2-metylo-butanal; (10) benzen; (11) 2-metylo-heksan; (12) 2-pentanon; (13) 2-metylo-pental; (14) 2-etoksy-1-propanol; (15) heptan; (16) metylo-cykloheksan; (17) metylo-izobutylo keton; (18) disiarczek dimetylu; (19) 2-metylo-3-pentanon; (20) 3-etoksy-2-metylo-propen; (21) 2-izopropilo-2-metylo-oksiran; (22) toluen; (23) 2-metylo-heptan; (24) 3-heksanon; (25) 2-heksanon; (26) 2,5-dimetylo-heksan; (27) cis-1-butylo-2-metylo-cyklopropan; (28) 3-metylo-2-heptanol; (29) oktan; (30) 2-metylo-heksanal; (31) 3,5-dimetylo-cykloheksan; (32) etylo-metylo siarczek; (33) 2,6-dimetylo-heptan; (34) 5-metylo-2-heksanon; (35) 1,1,3-trimetylo-cykloheksan; (36) 2-heptanon; (37) 2-nonen; (38) etylobenzen; (39) 1-okten; (40) para-ksylen; (41) 3-metylo-oktan; (42) 3-heptanon; (43) orto-ksylen; (44) 2-etylo-2-pental; (45) nonan.



Rys. 21 Chromatogram DHS-GC-MS surowego ścieku pooksydacyjnego, powiększenie w zakresie 15-20 min.

Zidentyfikowane substancje: (46) 1,2-dimetylo-3-(1-metyloetylo)-cyklopropan; (47) 4-metoksy-4-metylo-1,3-pentadien; (48) 2-metylo-2-oksazolina; (49) cykloheksanon; (50) 6-metylo-2-heptanon; (51) benzaldehyd; (52) pentylo-cyklopentan; (53) propylo-benzen; (54) 4-metylo-nonan; (55) 1,1,2,3-tetrametylo-cykloheksan; (56) 2,6-dimetylo-2,6-oktadien; (57) 5-metylo-3-heptanon; (58) 1-etylo-4-metylo-benzen; (59) cyklodekan; (60) 1,2,4-trimetylo-benzen; (61) dekan; (62) 1,2,4-trimetylo-benzen; (63) 2-metylo-cykloheptanon; (64) Acetofenon; (65) 2-metylo-benzaldehyd; (66) 3-metylo-benzaldehyd; (67) 2-nonanon; (68) 1-etylo-2,4-dimetylo-benzen; (69) undekan; (70) 1,2,4,5-tetrametylo-benzen; (71) 1,2,4,6-tetrametylo-benzen; (72) 4-metylo-undekan; (73) 1-etylo-3,5-dimetylo-benzen; (74) 1-(4-metylofenylo)-etanon; (75) 2-butylo-1-oktanol.

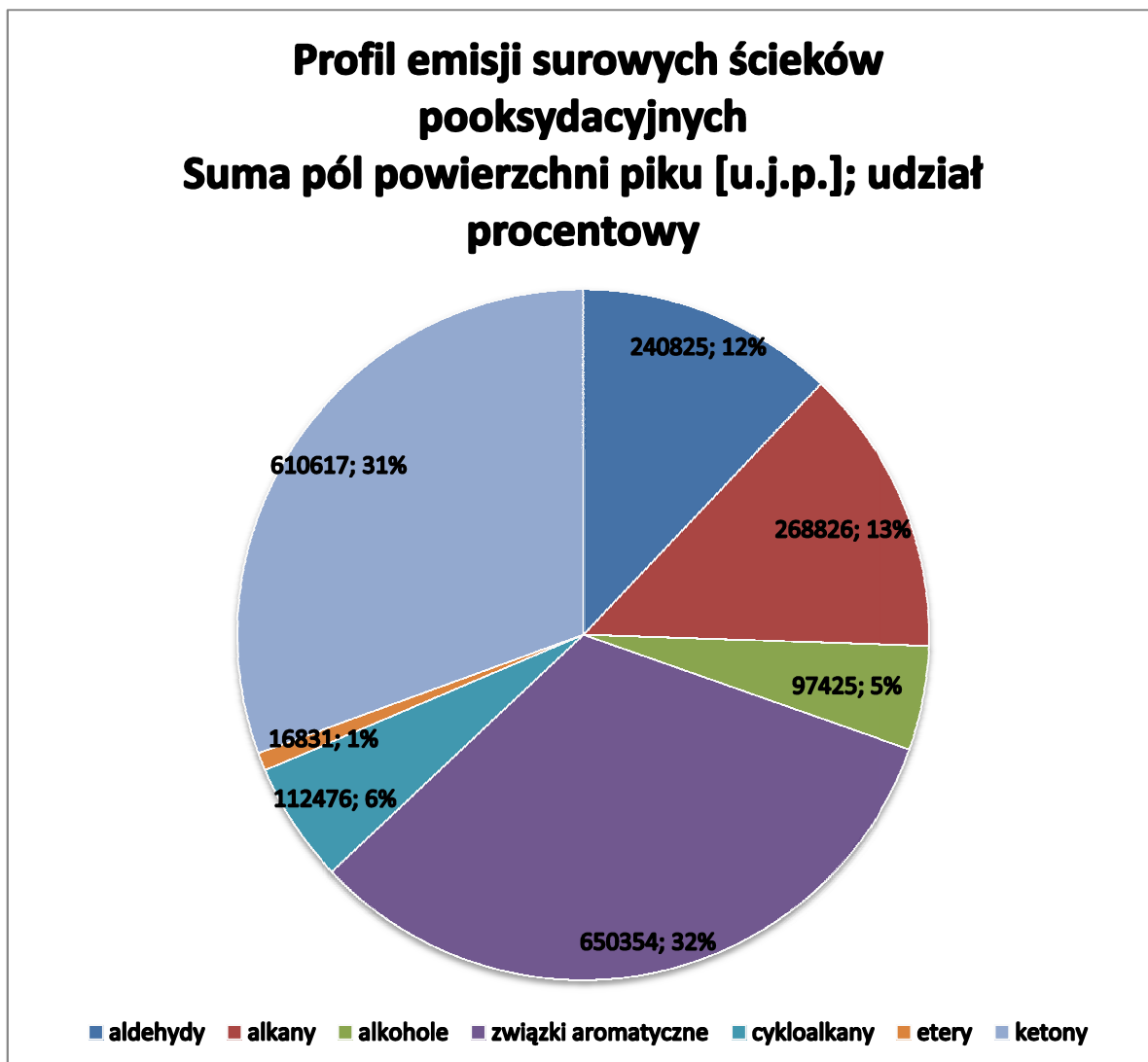


Rys. 22 Chromatogram DHS-GC-MS surowego ścieku pooksydacyjnego, powiększenie od 20 minut

Zidentyfikowane substancje: (76) dodekan; (77) 2,6-dimetylo-undekan; (78) 1,3-dimetylo-5-(1-metyloetylo)-benzen; (79) 1-etylo-2,4,5-trimetylo-benzen; (80) 2-butylo-1,1,3-trimetylo-cykloheksan; (81) heksylo-benzen; (82) tridekan; (83) cyklotridekan; (84) 2,4,5-trimetylo-benzaldehyd; (85) 2,4,6-trimetylo-benzaldehyd; (86) 2,3,5,6-tetrametylo-dekan; (87) tetradekan.

Wyniki badań składu fazy lotnej ścieków pooksydacyjnych wykazały, że w porównaniu z oparami asfaltów, skład oparów ścieków jest dużo bogatszy w lotne związki organiczne. Za pomocą techniki GC-MS zidentyfikowano 87 lotnych związków organicznych w surowych ściekach pooksydacyjnych. Profil emisji LZO surowych ścieków pooksydacyjnych przedstawiono na rysunku 23. W oparach ścieków nie zidentyfikowano żadnych związków chemicznych zaliczanych do grupy kwasów karboksylowych, które potencjalnie powinny być obecne w ściekach. Wynika to z silnie zasadowego pH ścieków. W tych warunkach równowaga fizykochemiczna roztwór-faza nadpowierzchniowa jest dla związków o charakterze kwaśnym silnie przesunięta w stronę roztworu i formy zdysocjowanej, stąd związki chemiczne o charakterze kwaśnym praktycznie nie są uwalniane do fazy nadpowierzchniowej. Jest to zjawisko korzystne, ponieważ zapobiega uwalnianiu wysoce złośliwych kwaśnych związków siarki, czy wspomnianych kwasów karboksylowych.

**Profil emisji surowych ścieków
pooksydacyjnych
Suma pól powierzchni pików [u.j.p.]; udział
procentowy**



Rys. 23 Profil emisji lotnych związków organicznych surowych ścieków pooksydacyjnych

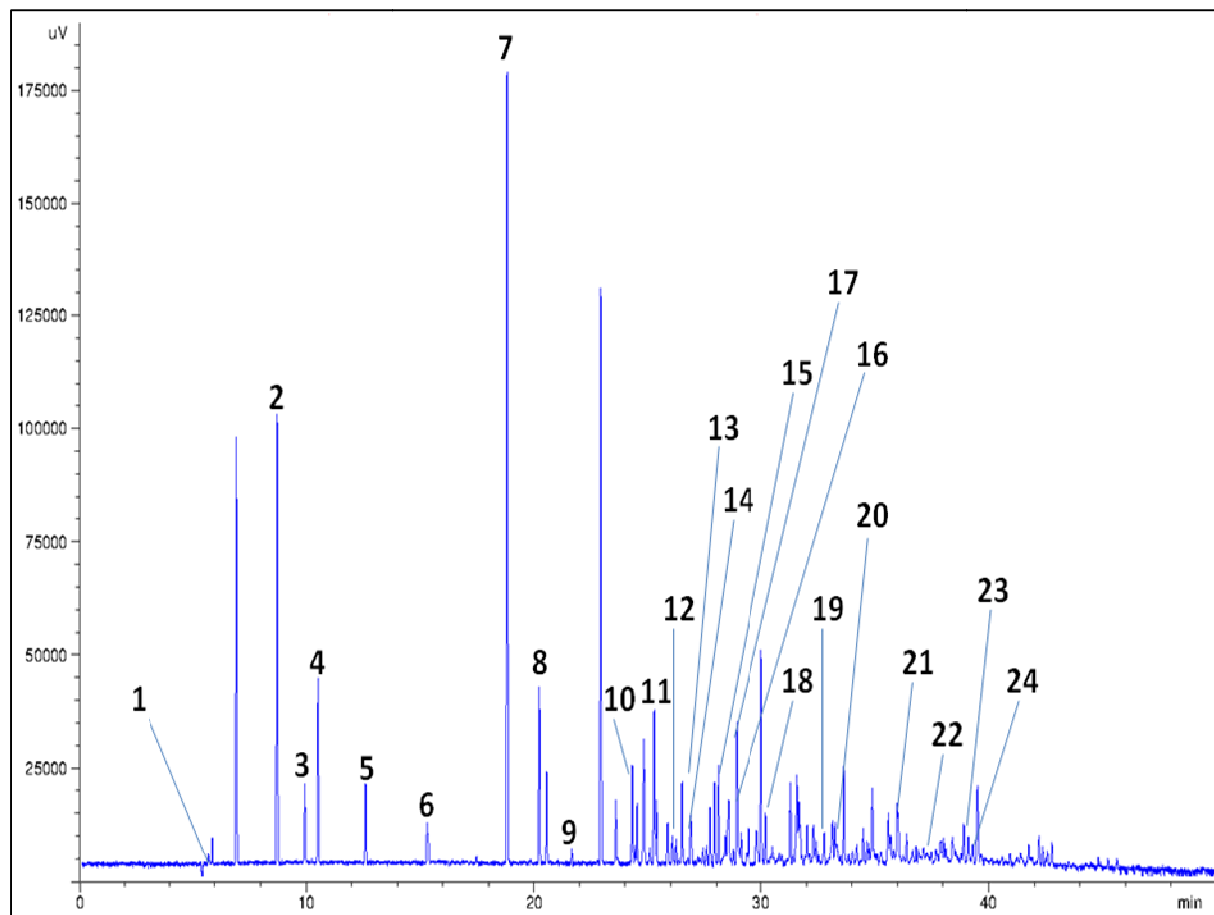
Należy zaznaczyć, że ze względu na różnice w jonizacji poszczególnych grup LZO, porównywanie zawartości poszczególnych grup analitów między sobą jest obarczone znaczną niepewnością. Porównywalne współczynniki odpowiedzi dla analitów z tej samej grupy związków pozwalają jednak na porównywanie zawartości grupami dla różnych próbek ścieków - np. surowych i po oczyszczaniu, co pozwala na ocenę efektywności usunięcia poszczególnych grup związków, zwłaszcza, jeśli porównywane są intensywności sygnału pochodzące od tych samych związków chemicznych. Stąd metodyka ta powinna znaleźć i znajduje zastosowanie w kontroli procesowej oczyszczania ścieków.

Analiza przedstawionych powyżej chromatogramów DHS-GC-MS pozwala na stwierdzenie ponad 300-tu pików chromatograficznych pochodzących od analitów uwalnianych z surowych ścieków pooksydacyjnych. Identyfikacja większej liczby substancji

wymagałaby zastosowania wysokosprawnej kolumny kapilarnej o długości przekraczającej 100 metrów lub zastosowania frakcjonowania składników próbki przed rozdzielaniem chromatograficznym albo wykorzystanie rozdzielania wielowymiarowego, np. kompletnej dwuwymiarowej chromatografii gazowej (GCxGC). Porównanie metodyk LLE i DHS pokazuje, że w przypadku analizy GC-MS ekstraktu ścieków w DCM, identyfikowane są dodatkowe grupy substancji chemicznych występujących w ściekach. Istotną grupą związków chemicznych, z punktu widzenia technologii oczyszczania ścieków są fenole zidentyfikowane w ściekach pooksydacyjnych z zastosowaniem metodyki LLE-GC-MS. Zidentyfikowane fenole, nie zostały jednak wykryte w fazie lotnej z zastosowaniem techniki DHS-GC-MS. Wynika to głównie z faktu niskiej prężności par podstawionych grupami alkilowymi fenoli, a także z ich dobrej rozpuszczalności w ścieku. Jest to zjawisko korzystne z punktu widzenia wielkości emisji do powietrza oparów ścieków. Uzupełnienie identyfikacji przedstawionej powyżej stanowią wyniki badań uzyskane z zastosowaniem wysoce selektywnych detektorów siarki i azotu.

6.3.3. Identyfikacja i rozkład stężeń LZS w oparach ścieków - metodyka SHS-GC-PFPD

Na rysunku 24 przedstawiono przykład chromatogramu surowych ścieków pooksydacyjnych uzyskanych techniką SHS-GC-PFPD.



Rys. 24 Przykład chromatogramu SHS-GC-PFPD pierwotnych ścieków pooksydacyjnych.

Zidentyfikowane substancje: (1) siarkowodór; (2) etanotiol; (3) dwusiarczek węgla; (4) 2-propanotiol; (5) 1-propanotiol; (6) tiofen; (7) disulfid dimetylu; (8) 3-metylo-1-butanotiol; (9) 3-metylotiofen; (10) 2-etylotiofen; (11) sulfid dipropylu; (12) disulfid dietylu; (13) 1-heksanotiol; (14) 1,3-propanoditiol; (15) tiofenol; (16) 1,4-butanoditiol; (17) sulfid ditertbutylu; (18) 1-heptanotiol; (19) sulfid dibutylu; (20) disulfid dipropylu; (21) benzotiofen; (22) 1-nonanotiol; (23) sulfid diheksylu; (24) 1-dekanotiol.

W tabeli 15 zestawiono stężenie zidentyfikowanych i orientacyjne stężenie niezidentyfikowanych lotnych związków siarki w fazie nadpowierzchniowej surowych ścieków pooksydacyjnych. W porównaniu ze składem oparów asfaltu, w fazie nadpowierzchniowej ścieków zidentyfikowano znacznie więcej (24) LZS, a na chromatogramie stwierdzono ponad 50 innych LZS. Wynika to głównie z faktu dużej lotności LZS, które w warunkach utleniania asfaltów są w większości usuwane z masy bitumicznej w gorącym powietrzem i parą wodną. Zastosowanie mycia wodnym roztworem wodorotlenku

sodu zapewnia praktycznie ilościową absorpcję LZS o charakterze kwasowym. Ich zatrzymywanie opiera się na absorpcji chemicznej z wytworzeniem odpowiednich siarczków organicznych. Ich uwalnianie ze ścieków, może mieć miejsce jedynie przy obniżeniu pH ścieków [216]. W warunkach analiz SHS-GC-PFPD równowaga w układzie faza nadpowierzchniowa - roztwór jest silnie przesunięta w stronę formy zdysocjowanej. Opracowaną metodykę kontroli procesu utleniania ścieków pooksydacyjnych w zakresie lotnych związków siarki opublikowano w czasopiśmie naukowym o zasięgu światowym [14].

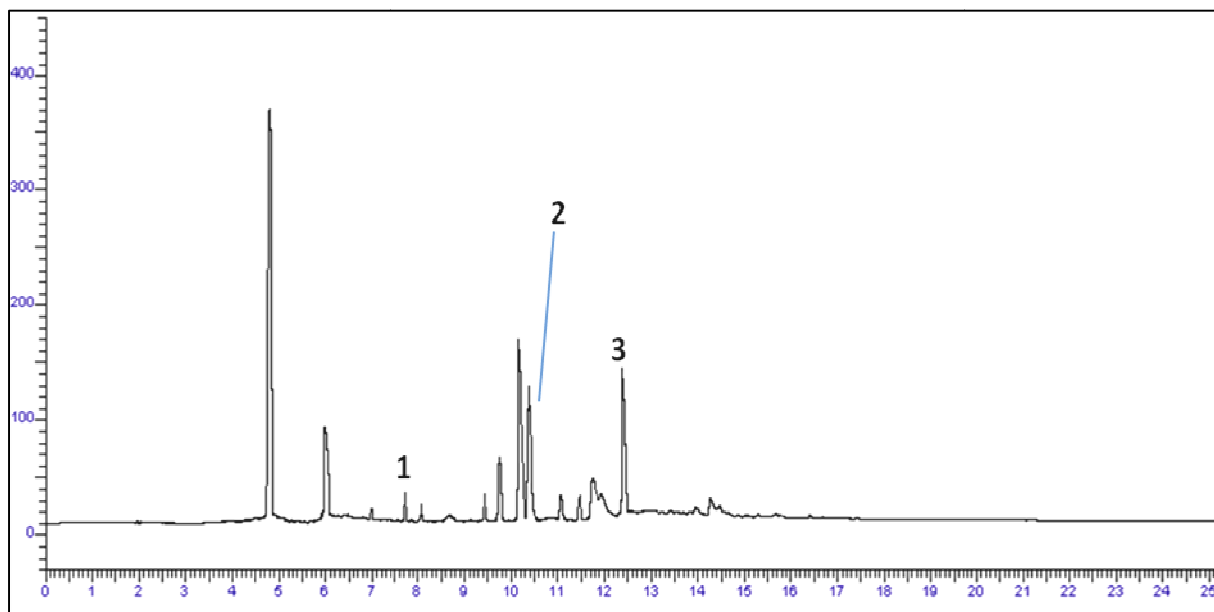
Tabela 15 Zawartość lotnych związków siarki w fazie nadpowierzchniowej pierwotnych ścieków pooksydacyjnych

<i>Związek</i>	<i>Stężenie w fazie nadpowierzchniowej</i>	
	<i>µg/m³</i>	<i>ppb</i>
siarkowodór	94,8	71,8
etanotiol	385,0	291,7
disiarczek węgla	94,0	71,2
2-propanotiol	171,4	129,9
1-propanotiol	93,6	70,9
tiofen	90,1	68,3
disulfid dimetylu	695,5	527,1
3-metylo-1-butanotiol	107,1	81,2
3-metylotiofen	23,6	17,8
2-etylotiofen	100,7	76,3
sulfid dipropyłu	153,1	116,0
disulfid dietylu	39,6	30,0
1-heksanotiol	95,9	72,7

1,3-propanoditiol	25,9	19,7
tiofenol	88,5	67,1
1,4-butanoditiol	126,6	95,9
sulfid di- <i>tert</i> -butylu	188,1	142,5
1-heptanotiol	69,0	52,3
sulfid dibutylu	32,4	24,5
disulfid dipropylu	60,9	46,2
benzotiofen	60,1	45,5
1-nonanotiol	50,2	38,0
sulfid diheksylu	66,4	50,3
1-dekanotiol	17,7	13,4
<i>Suma zidentyfikowanych LZS</i>	2930,3	2220,6
<i>Suma niezidentyfikowanych LZS</i>	5813,4	4405,5

6.3.4. Identyfikacja i rozkład stężeń LZA w oparach ścieków - metodyka SHS-GC-NPD

Na rysunku 25 przedstawiono przykład chromatogramu surowych ścieków pooksydacyjnych uzyskane techniką SHS-GC-NPD. Podobnie, jak w przypadku LZS stwierdzono znacznie bogatszy skład fazy nadpowierzchniowej ścieków w porównaniu z próbkami asfaltów.



Rys. 25 Przykład chromatogramu SHS-GC-NPD pierwotnych ścieków pooksydacyjnych.

Zidentyfikowane substancje: (1) pirydyna; (2) 2-metylo-pirydyna; (3) 2,4-dimetylo-pirydyna.

Ilościowe zestawienie lotnych związków azotu w fazie nadpowierzchniowej surowych ścieków pooksydacyjnych przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16 Zestawienie stężeń lotnych związków azotu w fazie nadpowierzchniowej surowych ścieków pooksydacyjnych.

Związek	Surowe ścieki pooksydacyjne	
	mg/m ³	ppm
pirydyna	16,22	4,96
2-metylo-pirydyna	23,12	6,01
2,4-dimetylo-pirydyna	29,87	6,76
Suma zidentyfikowanych LZN	69,21	17,73
Suma niezidentyfikowanych LZN (w przeliczeniu na pirydynę)	89,12	27,24

6.3.5. Wyniki badań sumarycznej zawartości LZO w oparach ścieków - metodyka SHS-GC-FID

W tabeli 17 zestawiono wartości sumarycznej zawartości LZO w fazie nadpowierzchniowej surowych ścieków pooksydacyjnych.

Tabela 17 Zestawienie sumarycznej zawartości LZO w fazie nadpowierzchniowej ścieków pooksydacyjnych oznaczonej z zastosowaniem metodyki SHS-GC-FID

Sumaryczne stężenie lotnych związków organicznych w fazie nadpowierzchniowej surowych ścieków pooksydacyjnych	
<i>mg/m³</i>	<i>ppm</i>
5384	8227

W uzupełnieniu do powyższych wyników, poniżej zamieszczono inne kontrolowane parametry opisujące ładunek i charakter zanieczyszczeń obecnych w ściekach pooksydacyjnych (Tab. 18).

Tabela 18 Zestawienie parametrów ścieków pooksydacyjnych

Parametr	ściek surowy	
<i>ChZT [mgO₂/dm³]</i>	11990	
<i>BZT₅ [mgO₂/dm³]</i>	6620	
<i>Skład „grupowy” ścieków [umowne jednostki powierzchni u.j.m]; %.</i> <i>Grupa I - polarne substancje chemiczne, V - wysoce hydrofobowe substancje chemiczne, Grupy II-IV - substancje chemiczne o pośredniej hydrofobowości względem grup I i V.</i>	<i>I</i>	2782940; 20,7%
	<i>II</i>	694578; 5,2%
	<i>III</i>	670269; 5,0%
	<i>IV</i>	1011209; 7,5%
	<i>V</i>	8278769; 61,6%
Toksyczność ostra	<i>EC₂₀ [%]</i>	0,10
	<i>EC₅₀ [%]</i>	0,40

Przedstawione w poniższym rozdziale wyniki badań pozwalają na szczegółową charakterystykę ścieków pooksydacyjnych. Zastosowanie opracowanych metodyk w zakresie

składu lotnej frakcji ścieków, a także przedstawiona możliwość badania składu fazy ciekłej, z zastosowaniem technik chromatograficznych, do analizy próbek ścieków przed i po procesie oczyszczania pozwala na kontrolę procesu utleniania w zakresie lotnych i nielotnych związków chemicznych.

6.4 Porównywanie profilu LZO pomiędzy materiałami bitumicznymi, a ściekami pooksydacyjnymi powstającymi przy ich produkcji

W poniższym rozdziale porównano profile emisji lotnych związków z gorącego asfaltu 35/50 oraz surowych ścieków pooksydacyjnych. Porównano profile emisji wyznaczone z zastosowaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej (DHS-GC-MS) (Rys. 20). Opracowana metodyka pozwala na charakterystykę głównych grup lotnych związków uwalnianych z badanych materiałów. W tabeli 19 zestawiono wyniki analiz wykonanych z zastosowaniem statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej (SHS-GC-FID/PFPD/NPD) zastosowanej do oznaczenia sumarycznej zawartości LZO oraz istotnych z punktu widzenia analityki środowiskowej LZS i LZA z zastosowaniem wysoce selektywnych detektorów.

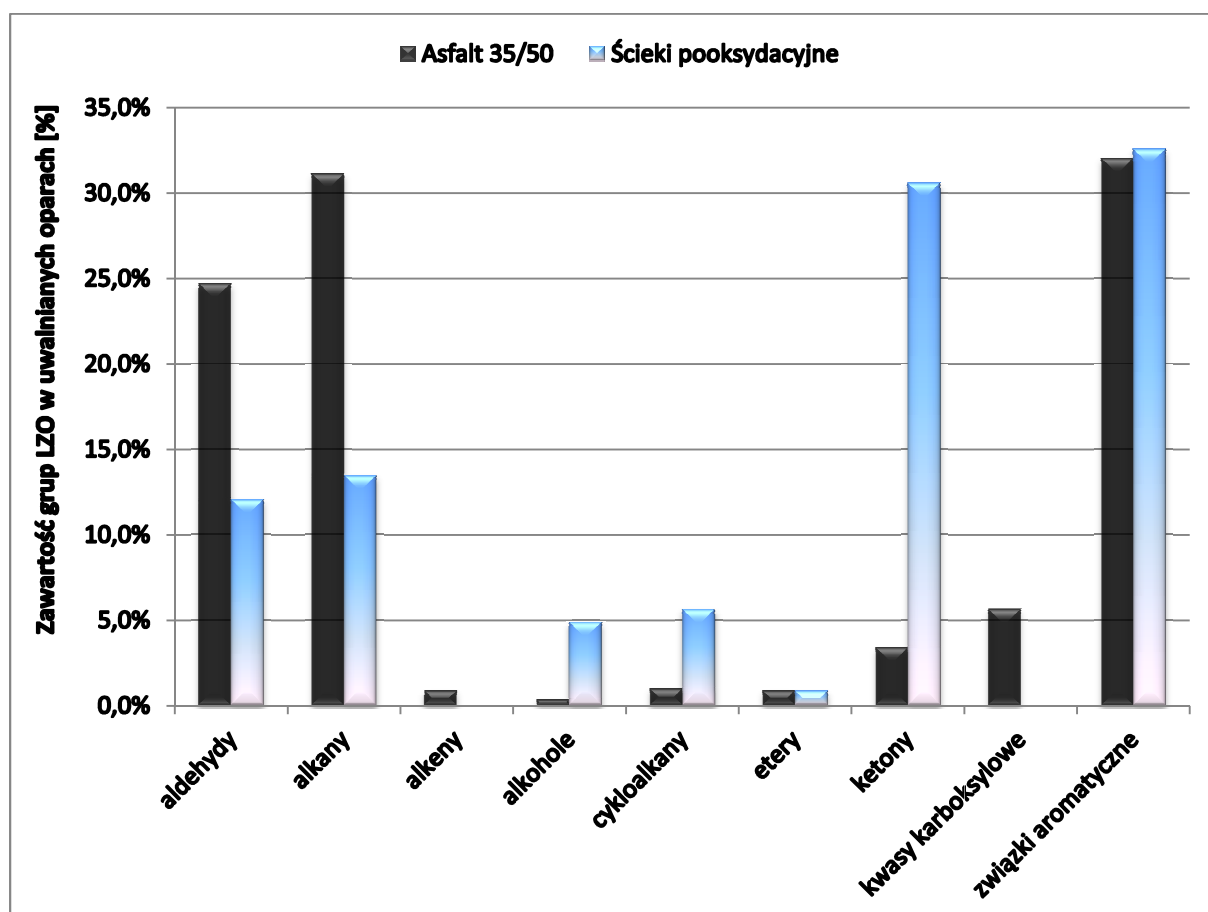
Tabela 19 Porównanie udziału lotnych związków siarki i azotu w sumarycznej wielkości emisji LZO z asfaltów i ścieków pooksydacyjnych

Oznaczana grupa związków chemicznych	Stężenie w fazie nadpowierzchniowej [mg/m ³]			
	Asfalt 35/50		Ściek pooksydacyjny	
LZO	1226,3	Procentowa zawartość w LZO	5384,0	Procentowa zawartość w LZO
LZS	89,6	7,3%	8,7	0,2%
LZA	19,0	1,5%	158,3	2,9%

Przedstawione na rysunku 26 i w tabeli 19 porównanie ma charakter jakościowy i odnosi się do składu (procentowej zawartości grup związków chemicznych) emitowanych oparów. Bez względu na porównanie ilościowe jest utrudnione z uwagi m.in. na znaczne różnice w charakterze fizykochemicznym materiałów, temperaturze oraz masie próbek dobranej dla uzyskania optymalnych warunków analiz asfaltów i ścieków.

Analiza wyników przedstawionych w tabeli 20 wskazuje na znaczący udział LZS w emisji LZO z gorących materiałów bitumicznych. Jest to istotny aspekt środowiskowy emisji oparów asfaltu. Wyniki przedstawione w rozdziale 6.1.2 pokazują, że zawartość LZS wzrasta wraz ze stopniem utlenienia asfaltów - wynika to ze stopnia krakingu termicznego, który jest

tym większy, im dłużej jest utleniany (przetrzymany w reaktorze gdzie ma miejsce kraking) asfalt. Duży udział LZS w fazie nadpowierzchniowej asfaltu, wynika również z ich dużej prężności par. W warunkach analiz (180°C) równowaga fizykochemiczna jest silnie przesunięta w stronę fazy gazowej. Udział LZS w emisji ze ścieków jest niższy (0,2%) - wynika to głównie z faktu, że duża część LZS (siarkowodór, tiole) ma charakter kwaśny. Silnie zasadowe pH ścieków pooksydacyjnych wpływa na przesunięcie równowagi w kierunku fazy ciekłej, co jest zjawiskiem korzystnym, z punktu widzenia możliwej emisji LZS do atmosfery. Analogiczną zależność można zauważyć dla kwasów karboksylowych (rys. 26). W emitowanych LZO ze ścieków pooksydacyjnych nie wykryto żadnych substancji należących do tej grupy związków chemicznych. Udział LZA w emisji ze ścieków i asfaltów jest na podobnym poziomie. W składzie oparów uwalnianych ze ścieków istotny udział mają związki chemiczne z grupy ketonów. Ich obecność w emitowanych oparach jest niekorzystna z powodu ich odorowości.



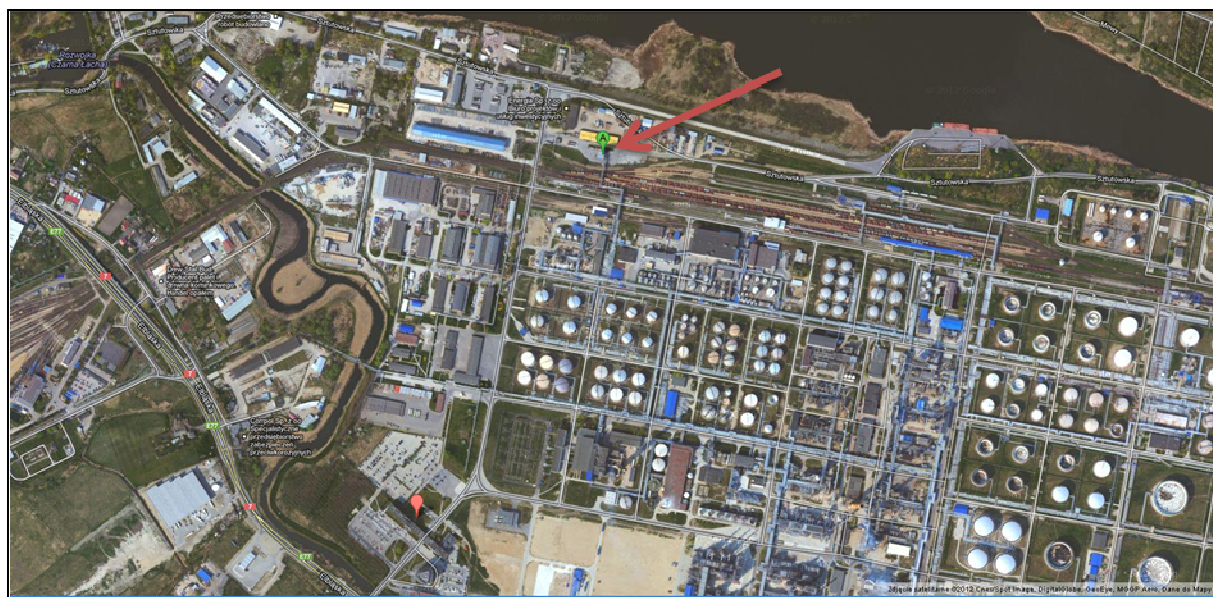
Rys. 26 Porównanie profili emisji lotnych związków organicznych dla asfaltu i ścieków pooksydacyjnych

6.5 Imisja w wybranych miejscach potencjalnego uwalniania lotnych związków chemicznych o charakterze odorowym i eko-toksycznym

6.5.1. Wyniki badań stanu jakości powietrza w rejonie emisji oparów uwalnianych z gorących lepiszczy bitumicznych

Przedstawiona syntetyczna analiza aktualnego stanu wiedzy na temat emisji oparów asfaltu na początkowych etapach jego „cyklu życia” – tj. wytwarzanie, magazynowanie, dystrybucja i stosowanie przy budowie dróg – wykazała, że istnieje zdecydowany deficyt informacji na temat emisji oparów mającej miejsce podczas dystrybucji asfaltu z zakładów produkcyjnych. Dlatego temu etapowi poświęcono w niniejszej pracy szczególną uwagę w zakresie wykonywanych badań.

Problem emisji oparów asfaltu w warunkach rzeczywistych analizowano podczas badań na terenie rafinerii ropy naftowej Grupy LOTOS S.A. w Gdańsku. Na terenie LOTOS Asphalt S.A. zlokalizowane są m.in. nalewaki samochodowe asfaltu. Lokalizację miejsca badań przedstawiono na poniższej ortofotomapie.

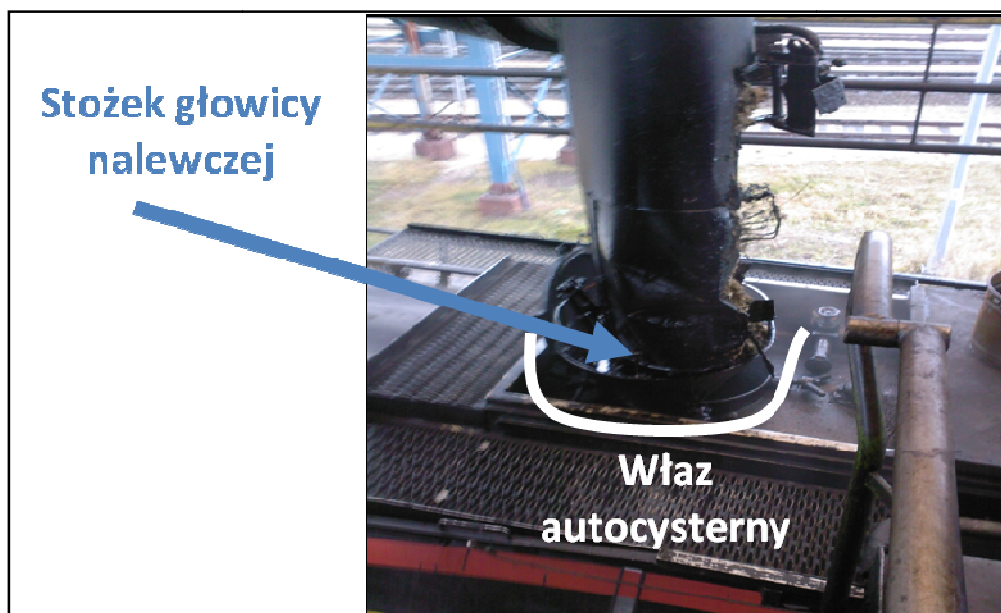


Rys. 27 Lokalizacja miejsca badań – nalewaki samochodowy asfaltu na terenie LOTOS Asphalt (Grupa LOTOS S.A.).

Źródło ortofotomapy: maps.google.pl

Nalew lepiszcza asfaltowego do autocystern odbywa się z zastosowaniem głowicy nalewczycich obsługiwanych przez operatorów. Do autocysterny przez właz (Rys. 28) w górnej powierzchni cysterny wprowadza się króciec głowicy nalewczyczej w kształcie stożka, który powinien przylegać do włazu (osiąga się to poprzez zastosowanie włókniny/membrany, która

umożliwia szczelne przywieranie głowicy do włazu), tak by uniemożliwić uwalnianie oparów przez szczelinę, przy ich jednoczesnym odsysaniu z zastosowaniem systemu utylizacji oparów.



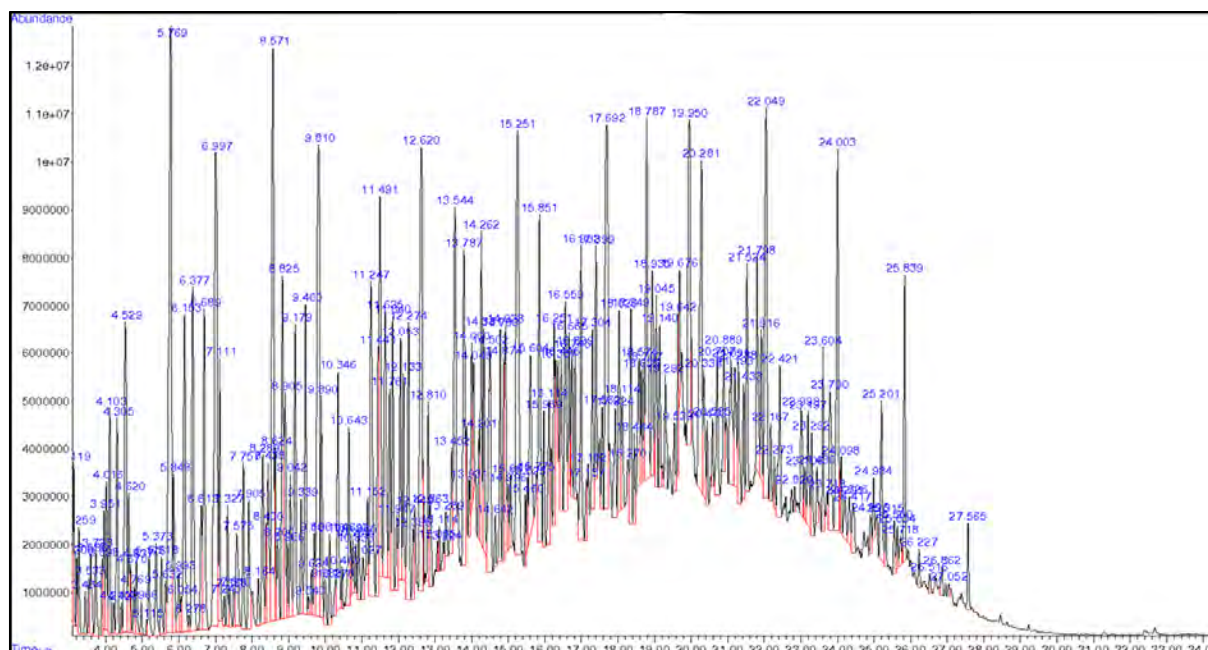
Rys. 28 Zdjęcie głowicy nalewczej asfaltu i autocysterny

Lepiszczce wprowadza się do cystern w temperaturze 160-200°C. Podczas nalewu intensywny strumień wprowadzanego materiału rozpryskuje się na dnie cysterny, co intensyfikuje emisję oparów oraz powoduje unoszenie wraz z gorącym powietrzem i oparami LZO mikrokropel asfaltu. Uwalniana jest także para wodna, która intensyfikuje uwalnianie lotnych związków na zasadzie destylacji z parą wodną

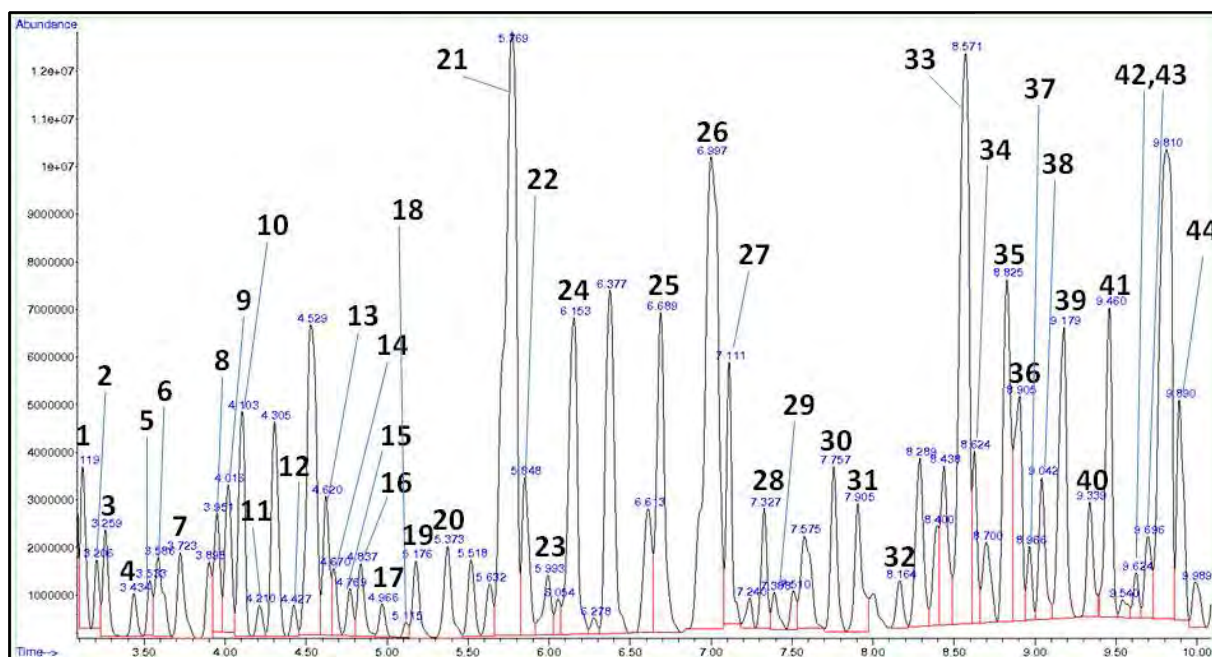
Hermetyzacja operacji nalewu lepiszczy asfaltowych do autocystern jest problematyczna z kilku względów. Pierwszym problemem, jest konieczność kontroli poziomu nalewu lepiszcza w cysternie. Ze względu na uwalnianą mgłę asfaltową, w wyniku kontaktu, a następnie, kondensacji składników nielotnych mgły na elementach aktywnych czujników, wiele rodzajów czujników poziomu zawodzi. Skutki przelania autocysterny, to duże opóźnienia w dostawie produktu, a także konieczność oczyszczenia powierzchni zewnętrznej autocysterny, a także terenu nalewaka z lepiszcza. Jest to czynność pracochłonna, a także wymagająca użycia wielu litrów lotnych rozpuszczalników organicznych (dichlorometan, frakcje aromatyczne), co nie jest niekorzystne ze względu na niekontrolowaną emisję LZO do atmosfery.

Rozwiązanie tego problemu mogą stanowić opracowane na Politechnice Gdańskiej termiczne czujniki poziomu nalewu [217-220]. Największe zaufanie wśród operatorów systemów nalewczych stanowi natomiast tzw. „nalew na wadze” - masa bitumu nalewana do cysterny jest kontrolowana poprzez pomiar przyrostu masy wprowadzonego produktu on-line lub z zastosowaniem liczników masowych. W przypadku braku lub niepewności rozwiązań kontrolujących poziom nalewanego produktu, dokonywana jest ocena wzrokowa poziomu nalewu poprzez uniesienie króćca głowicy nalewowej w końcowej fazie nalewu. Jest to jednak niekorzystne z powodu uwalniania oparów asfaltu do atmosfery. Zapewnienie hermetycznych warunków nalewu do autocystern wiąże się również z koniecznością odsysu oparów oraz kontrolą ciśnienia w cysternie. Odprowadzanie oparów z autocysterny musi uwzględniać utylizację składników, co stanowi wyzwanie z powodu złożonej formy fizykochemicznej oparów. W wyniku prowadzonych badań w raporcie końcowym z tego etapu [221] zawarto szereg wytycznych dla docelowego układu oczyszczania oparów odsysanych z autocystern. Wskazano, że system utylizacji oparów musi zawierać elementy zapewniające kondensację pary wodnej oraz wydzielenie ze strumienia oparów mikrokropeł asfaltu przed etapem usuwania LZO z oparów (termicznego lub adsorpcyjnego).

W niniejszej pracy przeanalizowano wpływ warunków (hermetyzacji) nalewu asfaltów na stan atmosfery w miejscu nalewu oraz w rejonie nalewu (odległość 10 m) (imisję) w zakresie lotnych związków organicznych oraz mgły asfaltu. Na rysunkach 29-34 przedstawiono przykłady chromatogramów GC-MS próbek powietrza pobranych z zastosowaniem rurek sorpcyjnych podczas otwartego nalewu asfaltu. Zastosowana metodyka, pozwala na zwiększenie czułości poprzez wzbogacania analitów z zastosowaniem rurek sorpcyjnych. Objętość pobieranej próbki powietrza wynosiła 100 cm^3 , co w porównaniu z typową objętością próbki gazu, która może być analizowana bezpośrednio z wykorzystaniem układu GC-MS (ok. $0,5 \text{ cm}^3$), stanowi współczynnik wzbogacenia na poziomie 200. Większa masa analitów umożliwia zwiększenie czułości detekcji z zastosowaniem spektrometru mas, co ułatwia identyfikację poszczególnych związków chemicznych na podstawie ich widma masowego.

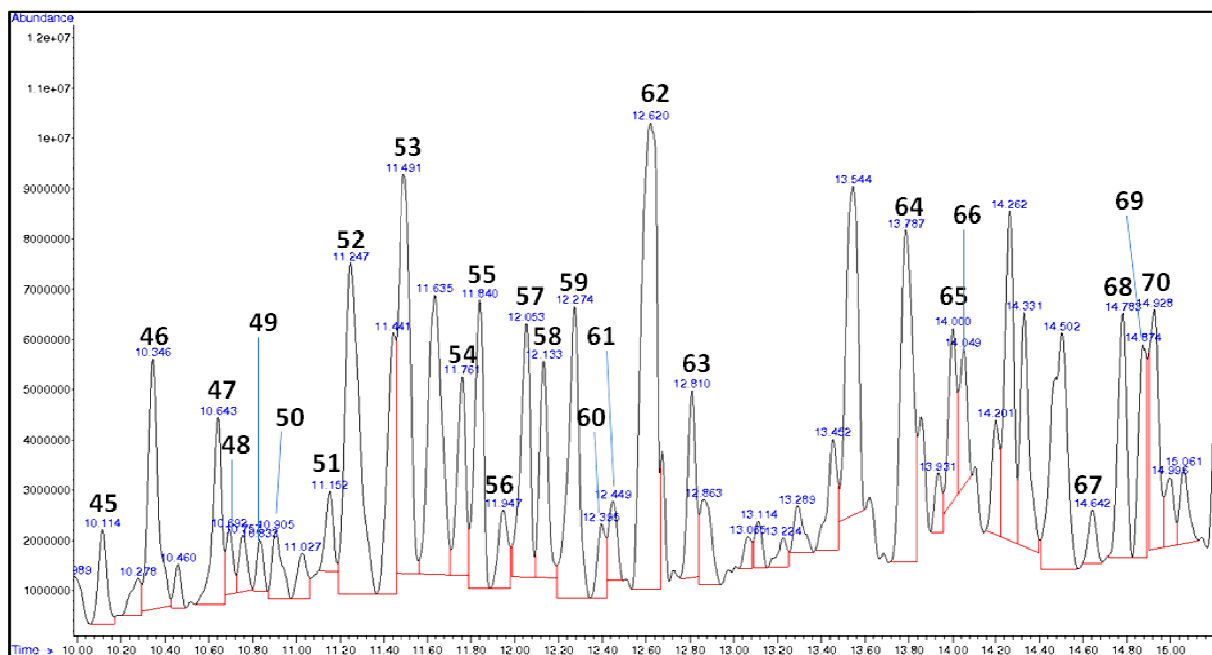


Rys. 29 Przykład chromatogramu GC-MS próbki powietrza pobranej na nalewaku samochodowym asfaltu podczas nalewu otwartego asfaltu 35/50.



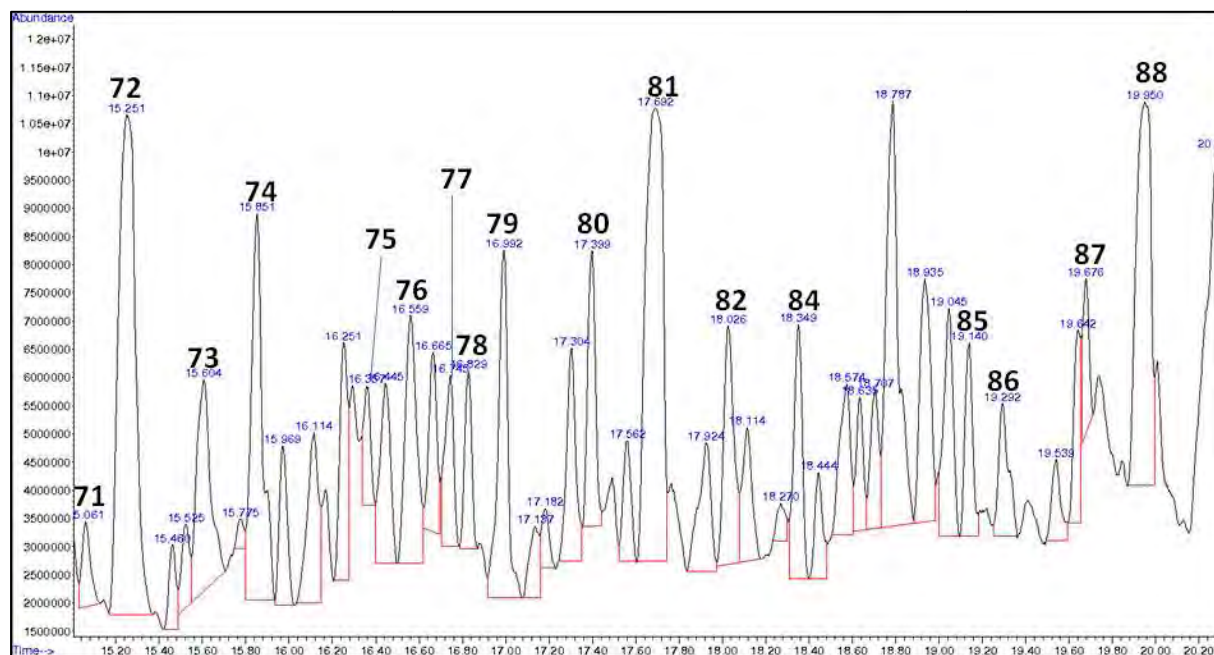
Rys. 30 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 29 w zakresie 3-10 minut.

Zidentyfikowane substancje: (1) 2-metylo-1-buten; (2) 2(E)-penten; (3) cis 1,2-dimetylo-cyklopropan; (4) disiarczek węgla; (5) 3-metylo-propanal; (6) 1-propanol; (7) cyklopenten; (8) 2-metylo-pentan; (9) butanal; (10) 2-metylo-pentan; (11) 3-metylo-pentan; (12) 2-metylo-furan; (13) 2(Z)-heksen; (14) 4-metylo-2(Z)-penten; (15) 4-metylo-cyklopenten; (16) 3(Z)-heksen; (17) 3-metylo-2-heksen; (18) 2-butenal; (19) metylo-cyklopentan; (20) 3-metylo-butanal; (21) benzen; (22) 1-butanotiol; (23) cykloheksan; (24) 2-pentanon; (25) 1-hepten; (26) heptan; (27) 2(E)-hepten; (28) 1-hepten; (29) 3(E)- penten-2-on; (30) disiarczek dimetylu; (31) etylo-cyklopentan; (32) 2-metylo-pentanal; (33) toluen; (34) 3-metylo-tiofen; (35) 2-metylo-heptan; (36) 2-heksanon; (37) 6-metylo-2-hepten; (38) 3-metylo-heptan; (39) heksanal; (40) 2-metylo-1-hepten; (41) 1-okten; (42) 4(Z)-okten; (43) 3(Z)-okten; (44) 2(E)-okten.



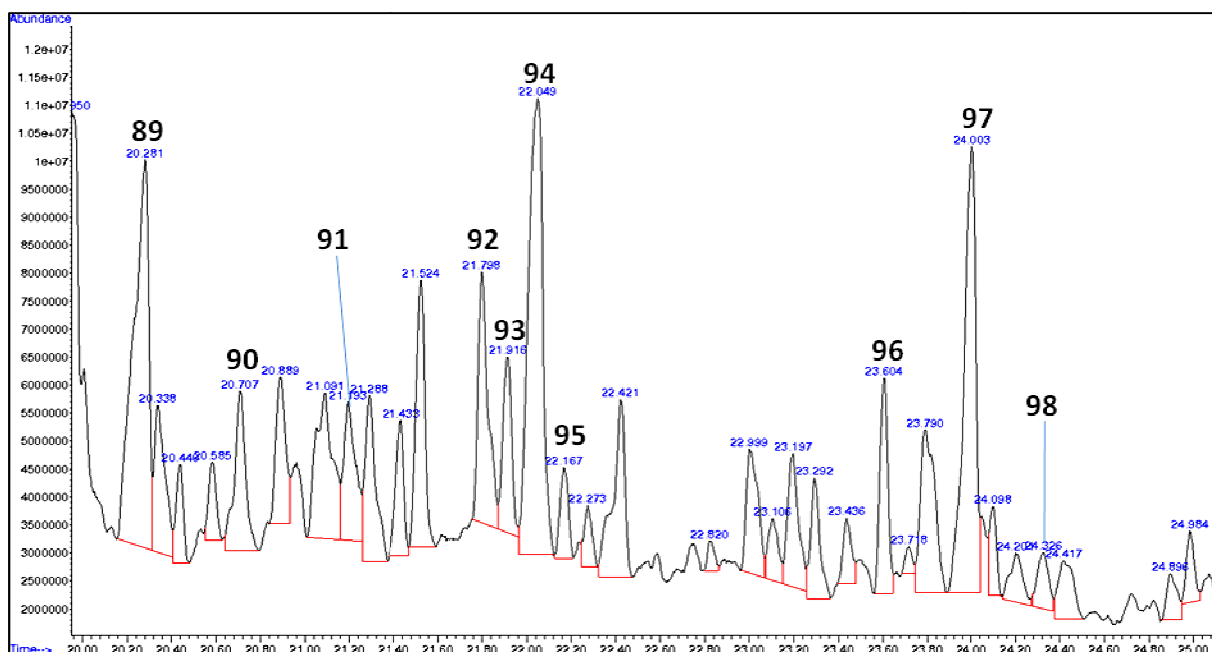
Rys. 31 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 29 w zakresie 10-15 minut

Zidentyfikowane substancje: (45) 3(E)-okten; (46) disulfid etylowo-metylowy; (47) 2,6-dimetylo-heptan; (48) 2-propylo-penten; (49) 3,5-dimetylo-heptan; (50) 1,1,3-dimetylo-cykloheksan; (51) 2,3-dimetylo-1-hepten; (52) etylobenzen; (53) m-ksylen; (54) 2-heptanon; (55) 3-metylo-oktan; (56) 2,3-dimetylo-tiofen; (57) heptanal; (58) o-ksylen; (59) 1-nonen; (60) 3(Z)-nonen; (61) 4(Z)-nonen; (62) nonan; (63) disulfid dietylu; (64) propylo-benzen; (65) 1-etylo-3-metylo-benzen; (66) 1-etylo-4-metylo-benzen; (67) 1-etylo-2-metylo-benzen; (68) oktanal; (69) 1,2,3,4-tetrametylo-benzen; (70) 1-decen.



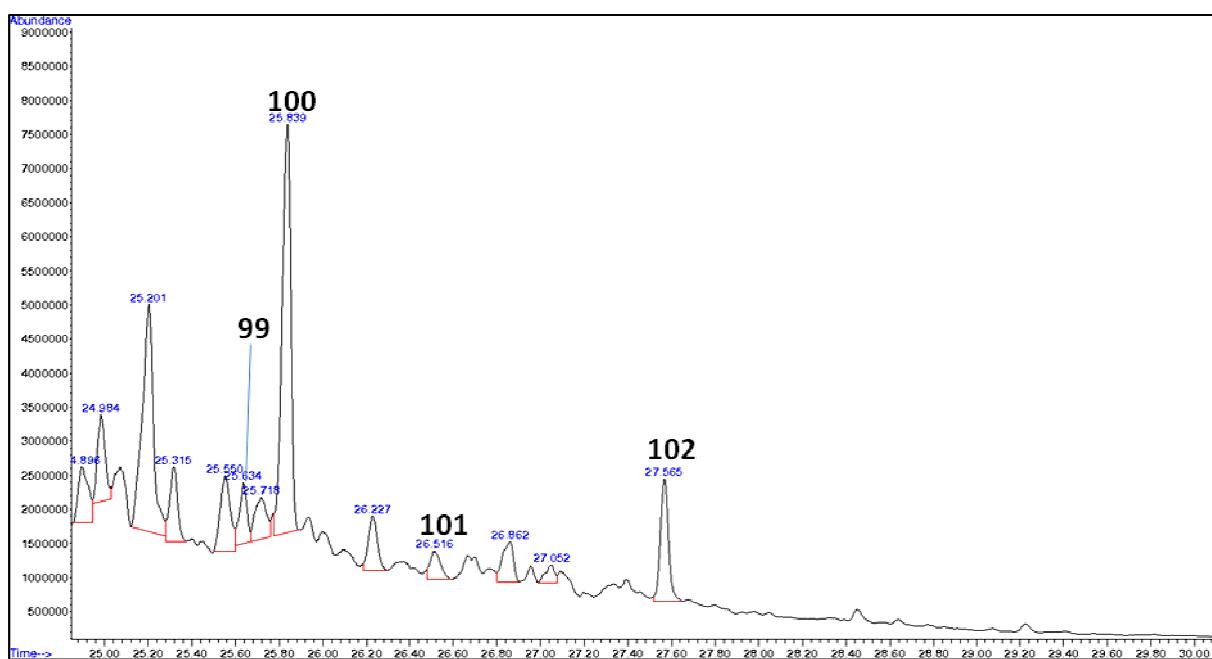
Rys. 32 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 29 w zakresie 15-20 minut.

Zidentyfikowane substancje: (71) 3(E)-decen; (72) dekan; (73) 1,2,4,5-tetrametylo-benzen; (74) 5-metylo-dekan; (75) 3-metylo-benzaldehyd; (76) 1-etylo-2,2,6-trimetylo-cykloheksan; (77) 4-metylo-dekan; (78) 2-metylo-dekan; (79) 1-metylo-4-(1-metyloetylo)-benzen; (80) 3(Z)-undecen; (81) undekan; (82) 1-etylo-2,3,4-trimetylo-benzen; (83) 3,7-dimetylo-dekan; (84) 1-etylo-2,4,5-trimetylo-benzen; (85) 2-metylo-undekan; (86) 3,8-dimetylo-dekan; (87) 5(E)-dodecen; (88) dodekan;



Rys. 33 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 29 w zakresie 20-25 minut.

Zidentyfikowane substancje: (89) 2,6-dimetylo-undekan; (90) 2-butylo-1,1,3-trimetylo-cykloheksan; (91) 4-metylo-dodekan; (92) 6(Z)-tridecen; (93) tridekan; (94) 3(E)-tetradecen; (95) 1-metylo-naftalen; (96) 2,6,11-trimetylo-dodekan; (97) tetradekan; (98) 1,6-dimetylo-naftalen;

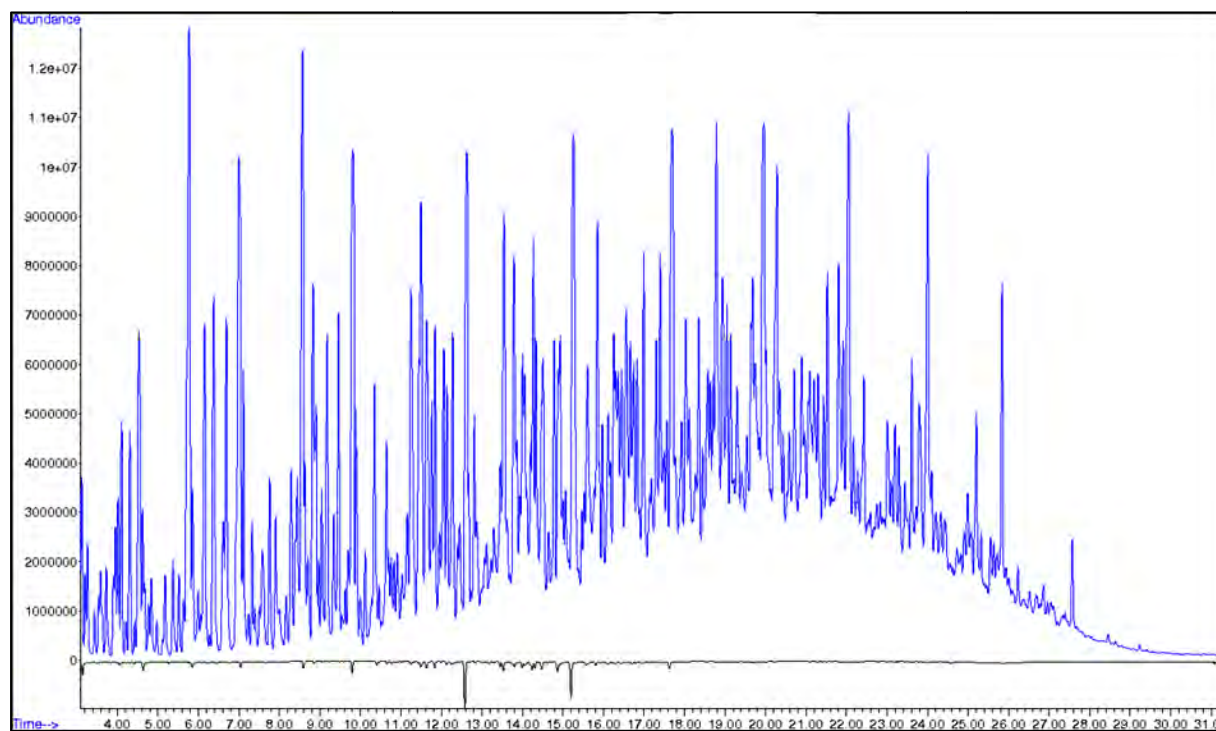


Rys. 34 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 29 od 25 minut

Zidentyfikowane substancje: (99) 1-pentadecen; (100) pentadekan; (101) 2,5,7-trimetylo-benzo[b]tiofen (102) heksadekan.

Jak wynika z powyższych chromatogramów, podczas nalewu asfaltów ma miejsce emisja złożonej mieszaniny LZO. Zidentyfikowano 102 związki chemiczne, co stanowi – jak widać z powyższych chromatogramów – co najwyżej kilkanaście procent indywidualów chemicznych w zakresie lotnych związków organicznych emitowanych w warunkach

rzeczywistych z gorących materiałów bitumicznych. Prowadzenie nalewu zamkniętego wraz z odbiorem oparów z autocysterny przez system oczyszczania, pozwala na drastyczne zmniejszenie emisji LZO. Na rysunku 35 przedstawiono porównanie w postaci odbicia lustrzanego chromatogramów GC-MS próbek powietrza pobranych na nalewaku samochodowym asfaltu podczas nalewu asfaltu 35/50 w warunkach nalewu otwartego i zamkniętego.



Rys. 35 Porównanie chromatogramów GC-MS próbek powietrza pobranych podczas nalewu asfaltu 35/50 do autocystern w warunkach nalewu otwartego (niebieski) i hermetycznego (czarny).

Porównanie intensywności sygnałów od poszczególnych zidentyfikowanych analitów przedstawiono w tabeli 20. W tabeli wyszczególniono jedynie związki chemiczne zidentyfikowane w obu warunkach prowadzenia nalewu. Na podstawie pól powierzchni pików zintegrowanych dla wybranych jonów charakterystycznych dla danego związku, obliczono stopień redukcji emisji. W warunkach hermetycznego nalewu, nie zidentyfikowano żadnych dodatkowych substancji chemicznych, niż te wymienione w identyfikacji na rysunkach 29-34. Anality niewykryte w próbkach powietrza pobranych na nalewaku w warunkach nalewu zamkniętego pominięto w tabeli – dla nich stopień redukcji rozumiany, jako stosunek powierzchni pików w warunkach nalewu otwartego/nalewu zamkniętego nie może zostać obliczony. Dodatkowo podano także intensywność sygnału związków chemicznych

zidentyfikowanych w próbkach powietrza pobranych na nawietrznej nalewaka (odległość ok. 20 m), traktowanych, jako tzw. poziom tła.

Tabela 20. Porównanie stopnia redukcji zawartości LZO w wyniku prowadzenia hermetycznego nalewu do autocystern

Związek	Pole powierzchni piku ($A_{N,O}$) nalew otwarty [u.j.p.]	Pole powierzchni piku ($A_{N,Z}$) nalew zamknięty [u.j.p.]	Pole powierzchni piku Wartość tła (nawietrzna) [u.j.p.]	Stopień redukcji $\left(\frac{A_{N,O}}{A_{N,Z}}\right)$
2-metylo-1-buten	1149471	8696	2693	132
2(E)-penten	463204	8473	2193	55
cis 1,2-dimetylo-cyklopropan	862616	3548	2650	243
2-metylo-propanal	520027	2663	504	195
cyklopenten	1682729	12832	4225	131
butanal	1537928	7090	-	217
2-butanon	2583389	18559	2958	139
3-metylo-pentan	565203	20396	9450	28
4-metylo-2(Z)-penten	401071	1486	231	270
4-metylo-cyklopenten	235489	2220	312	106
3-metylo-2-heksen	241672	1486	-	163
metylo-cyklopentan	201442	2647	920	76
benzen	22337832	162042	45986	138

cykloheksan	509503	12691	4539	40
1-hepten	688743	2897	762	238
3(E)-hepten	718331	1826	-	393
3(E)- penten-2-on	211391	1233	-	171
toluen	19341960	228018	93746	85
2-metylo-heptan	325498	1891	-	172
3-metylo-heptan	991763	11437	1092	87
3(Z)-okten	629278	2307	-	273
3(E)-okten	629278	2307	-	273
disiarczek etylowo metylowy	3550511	4697	-	756
2,6-dimetylo-heptan	709982	8146	-	87
propylo-cyklopentan	167793	7622	-	22
1,1,3-trimetylo-cykloheksan	1092273	22470	-	49
2,6-dimetylo-1-hepten	186127	2309	-	81
etylobenzen	2464053	25342	2218	97
m-ksylen	5562828	73025	7740	76
3-metylo-oktan	1266745	25793	-	49
o-ksylen	1969055	40504	2436	49
1-nonen	325601	5941	-	55
3(Z)-nonen	292938	1315	-	223

4(Z)-nonen	292938	1184	-	247
nonan	919825,32	34619	-	27
propylobenzen	1024128	35732	-	29
1-etylo-3-metylo-benzen	1060420	47656	204	22
1etylo-4-metylo-benzen	874689	26434	204	33
1-etylo-2-metylo-benzen	741944	32375	-	23
1,2,3,4-tetrametylo-benzen	1816789	82888	1611	22
1,2,4,5-terametylo-benzen	1503202	38426	-	39
5-metylo-dekan	322473	6150	-	52
2-metylo-dekan	388653	3547	-	110
1-metylo-4-(1-metyloetylo)-benzen	495511	3818	-	130
undekan	825645	4291	-	192
1-etylo-2,3,4-trimetylo-benzen	1234234	1832	-	674
1-etylo-2,4,5-trimetylo-benzen	4611224	8606	-	536
2,6-dimetylo-undekan	1138984	1137	-	1002
1-metylo-naftalen	939256	7443	543	126
1,6-dimetylo-naftalen	501427	2126	166	236

Poziomu emisji w miejscu nalewu w odniesieniu do wartości tła na nawietrznej nalewaka oraz poziomu emisji na zawietrznej nalewaka przedstawiono w tabelach 21 i 22. W tabeli 21 porównano poziom emisji lotnych związków siarki, a w tabeli 22 poziom emisji w odniesieniu do sumy lotnych związków organicznych oraz nielotnej frakcji mgły asfaltu.

Tabela 21 Porównanie poziomu emisji lotnych związków siarki w rejonie nalewaka podczas nalewu asfaltu 35/50

<i>Zidentyfikowane</i> <i>Lotne Związki Siarki</i>	<i>Stężenie w próbkach powietrza</i> <i>[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]</i>				
	<i>nawietrzna</i> <i>(tło)</i>	<i>w miejscu nalewu</i>		<i>zawietrzna</i>	
		<i>nalew</i> <i>otwarty</i>	<i>nalew</i> <i>zamknięty</i>	<i>nalew</i> <i>otwarty</i>	<i>nalew</i> <i>zamknięty</i>
disulfid dimetylu	<LOD	10,82	0,84	0,16	<LOD
siarkowodór	0,56	7,88	0,62	5,51	0,59
1,4-butanoditiol	0,14<LOQ	7,86	0,30	2,01	0,16<LOQ
1,2-etanoditiol	<LOD	7,84	<LOD	1,01	<LOD
tiofen	<LOD	6,95	0,72	0,72	<LOD
3-metylo-1-butanotiol	<LOD	6,21	<LOD	5,29	<LOD
benzotiofen	<LOD	5,83	<LOD	0,17	<LOD
2-etylotiofen	0,15	5,50	0,76	0,39	0,23
disiarczek węgla	0,05<LOQ	5,35	0,32	1,65	0,10<LOQ
1-heptanotiol	0,35	5,32	0,55	1,07	0,35
1,3-propanoditiol	<LOD	5,15	<LOD	0,65	<LOD
1-oktanotiol	<LOD	5,10	<LOD	0,26	<LOD

disulfid ditertbutylu	0,05<LOQ	4,67	0,21	0,53	0,09<LOQ
sulfid dipropylu	0,38	4,23	0,48	6,71	0,41
p-tiokrezol	0,15	3,86	0,20	0,72	0,17
disulfid dipropylu	<LOD	3,83	<LOD	0,57	<LOD
2-propanotiol	<LOD	3,82	<LOD	<LOD	<LOD
disulfid dietylu	<LOD	3,28	<LOD	0,82	<LOD
sulfid dibutylu	0,09<LOQ	3,19	0,18	0,76	0,12<LOQ
2-metylotiofen	0,21	3,01	0,51	0,31	0,29
3-metylotiofen	0,09<LOQ	2,70	0,41	0,29	0,12
1-heksanotiol	<LOD	2,26	<LOD	0,74	<LOD
benzylotiol	<LOD	1,96	<LOD	0,91	<LOD
2-izopropyllobenzenotiol	0,30	1,94	0,41	8,01	0,34
tiofenol	<LOD	1,94	<LOD	0,28	<LOD
etanotiol	<LOD	1,21	<LOD	<LOD	<LOD
propanotiol	<LOD	0,83	<LOD	<LOD	<LOD
1-pentanotiol	<LOD	0,81	<LOD	0,12<LOQ	<LOD
sulfid dietylu	<LOD	0,72	<LOD	<LOD	<LOD
sulfid dimetylu	<LOD	0,64	<LOD	0,08	<LOD
DMSO	<LOD	0,52	<LOD	0,17	<LOD
suma zidentyfikowanych LZS	2,09	125,21	6,50	39,79	2,50
suma niezidentyfikowanych LZS	6,01	324,20	22,19	74,19	6,73

Tabela 22 Zestawienie wyników badań poziomu emisji lotnych i nielotnych składników oparów asfaltu w rejonie nalewaka asfaltów 35/50

Lokalizacja	Nr serii Badań	Sumaryczna zawartość LZO [mg/m ³]		Zawartość składników nielotnych [mg/m ³]	
		nalew otwarty	nalew zamknięty	nalew otwarty	nalew zamknięty
nawietrzna (poziom tła)	<i>I - lipiec 2008</i>	7,6		<LOD	
	<i>II - październik 2008</i>	14,2			
	<i>III - kwiecień 2009</i>	60,1			
w miejscu nalewu	<i>I</i>	2819	10,1	114,1	<LOD
	<i>II</i>	1798	28,2	75,1	
	<i>III</i>	nie wykonywano	109,3	nie wykonywano	
zawietrzna	<i>I</i>	169,9	8,6	<LOD	
	<i>II</i>	132,4	19,5	<LOD	
	<i>III</i>	nie wykonywano	65,1	nie wykonywano	<LOD

Jak wynika z powyższych danych, w przypadku prowadzenia zamkniętego nalewu asfaltów z jednoczesnym odbiorem uwalnianych oparów do systemu utylizacji, wpływ procesów nalewu lepiszczy bitumicznych do autocystern na poziom emisji LZO jest nieznaczący. Obecność nielotnych składników oparów asfaltu, stwierdzono jedynie w miejscu nalewu, w warunkach nalewu otwartego. Oznaczona emisja LZS wskazuje, że poszczególne analizy znajdują się poniżej granicy wyczuwalności nosem ludzkim. Szerokie spektrum LZS emitowane podczas operacji nalewczych może jednak, w wyniku synergizmu odczuć węchowych dla poszczególnych związków wywoływać złowonność.

W badaniach objętych niniejszą pracą odnotowano stężenia LZO oraz nielotnej frakcji oparów asfaltu o kilka rzędów wielkości wyższe, w porównaniu z wynikami badań stanu atmosfery w miejscach emisji oparów asfaltu podczas budowy dróg. Wynika to głównie ze znacznie większej dynamiki procesów nalewczych lepiszcza asfaltowego, w porównaniu z procesem budowy nawierzchni. Drugim powodem, jest „pierwotny” charakter lepiszcza oraz „punktowo” znacznie większa masa materiału emitującego opary w jednostce czasu. W trakcie dalszego wykorzystania częściowe uwalnianie oparów ma miejsce na etapie przygotowania mieszanki MA. Półprodukt dostarczony na miejsce budowy nawierzchni jest więc w wyniku co najmniej czterech etapów (nalew do autocystern, rozładunek w wytwórni mieszanek, proces wytwarzania mieszanki, załadunek w wytwórni) pozbawiony składników mogących uwalniać się podczas budowy nawierzchni. W każdym z tych etapów możliwe jest

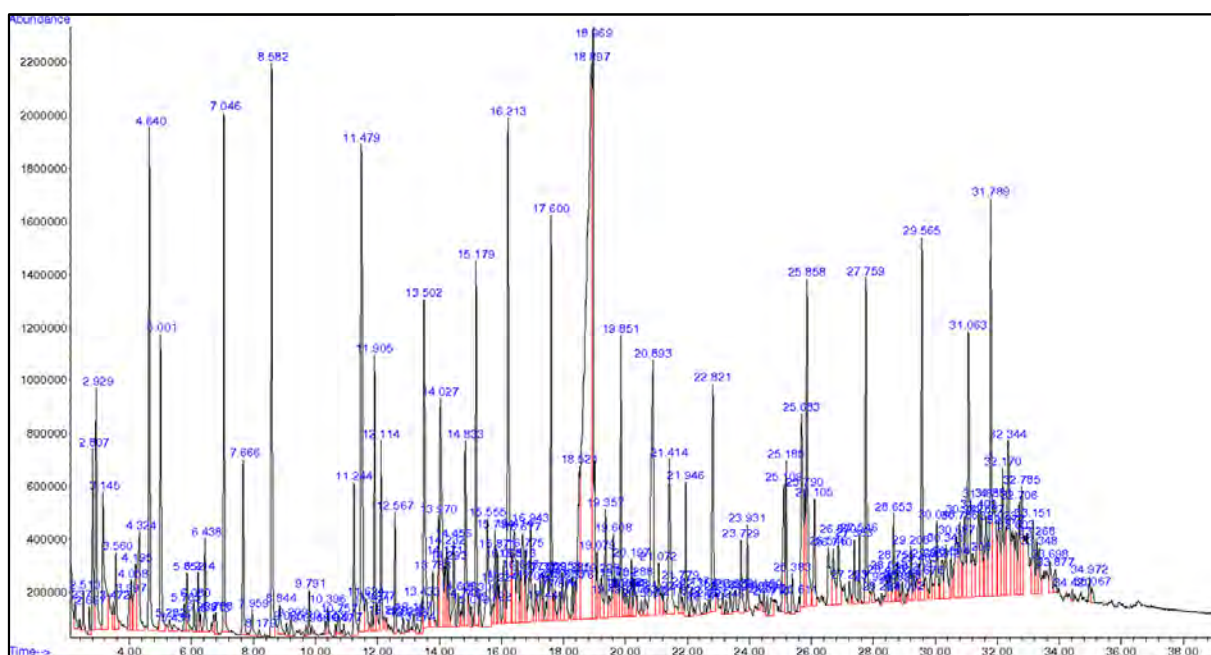
ograniczenie emisji poprzez hermetyzację procesów oraz odbiór i utylizację oparów. Wykazano to zarówno na drodze przeglądu literatury, jak również badań objętych niniejszą pracą.

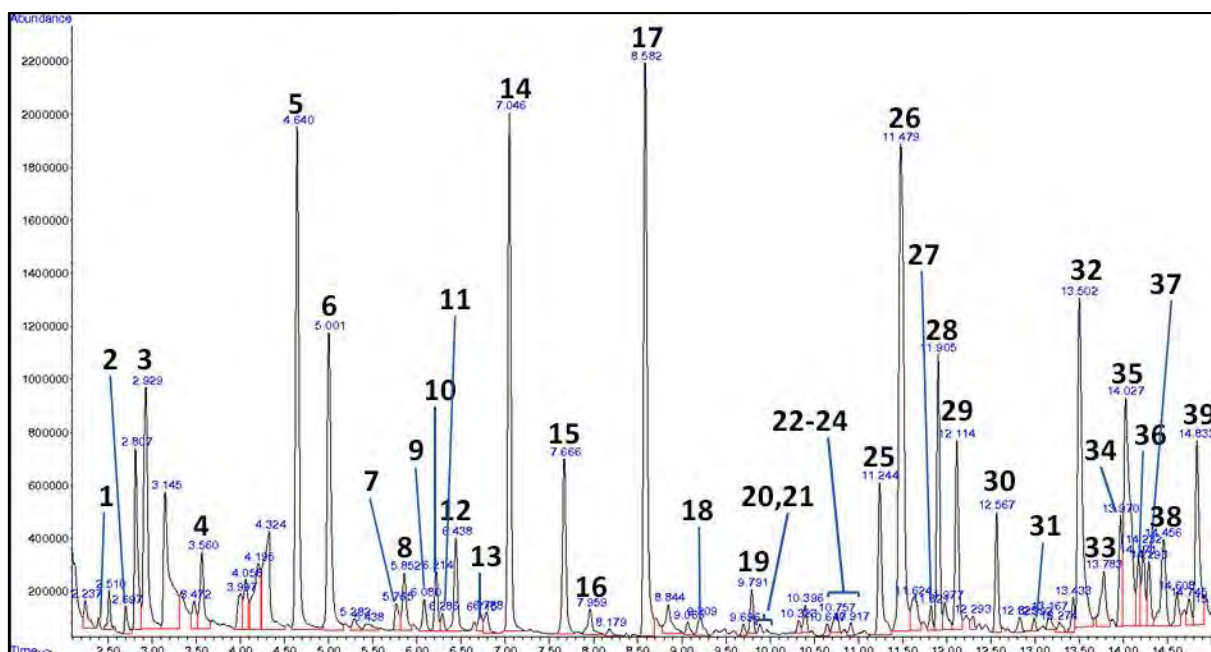
6.5.2. Wyniki badań stanu jakości powietrza w rejonie emisji LZO uwalnianych podczas oczyszczania ścieków pooksydacyjnych

Jednym z potencjalnych miejsc emisji lotnych substancji chemicznych o charakterze złośliwym są oczyszczalnie ścieków. Zakłady przemysłowe z reguły dysponują własnymi oczyszczalniami ścieków, zwłaszcza, kiedy podczas procesów powstają ścieki o wysokim ładunku zanieczyszczeń. Projekt oczyszczalni ścieków podporządkowany wymaganiom technologii zakładu, pozwala na dobór optymalnego cyklu oczyszczania. Grupa LOTOS S.A. posiada własną zakładową oczyszczalnię ścieków. Można wyróżnić dwa główne etapy oczyszczania – etap fizyko-chemiczny oraz biologiczne oczyszczanie. Obieg poszczególnych typów ścieków wprowadzanych do oczyszczalni zależy od charakterystyki ścieków, w tym głównie od obecności fazy olejowej, pH oraz ładunku zanieczyszczeń rozpuszczalnych w ścieku.

Ścieki pooksydacyjne mają silnie zasadowe pH oraz wysoką (sięgającą kilku procent) zawartość fazy olejowej. Bliższą charakterystykę ścieków przedstawiono w rozdziale 6.3. Należy nadmienić, że w rafinerii w Gdańsku pracują także instalacje utleniania asfaltów starszego typu produkujące ścieki o znacznie niższym ładunku zanieczyszczeń. W obu przypadkach ścieki odprowadzone do oczyszczalni kierowane są do zbiornika wód zaolejonych (czerwona strzałka na rysunku 36). W tym zbiorniku następuje uśrednianie składu ścieków, a także połączenie z innymi strumieniami wód zaolejonych – głównie tzw. wód opadowych zaolejonych, które odprowadzane są do oczyszczalni ścieków z całego terenu rafinerii na zasadzie spływu grawitacyjnego kanalizacją wód zaolejonych. Ma miejsce również sedymentacja zawiesiny i wydzielanie substancji ropopochodnych z napływających strumieni. Warstwa olejowa wydzielona w tym zbiorniku trafia do zbiorników tzw. słołów. Następnie ścieki kierowane są do separatora fazy olejowej (zielona strzałka na rysunku). Kierunek wiatru w trakcie pobierania próbek zaznaczono strzałką niebieską. Zasada pracy separatora polega na wykorzystaniu różnicy gęstości wody i fazy olejowej i przepływie ścieków w postaci cienkich warstw pomiędzy płytami falistymi. W warunkach przepływu laminarnego faza olejowa jest wydzielana ze ścieków i unosi się ku powierzchni, skąd jest

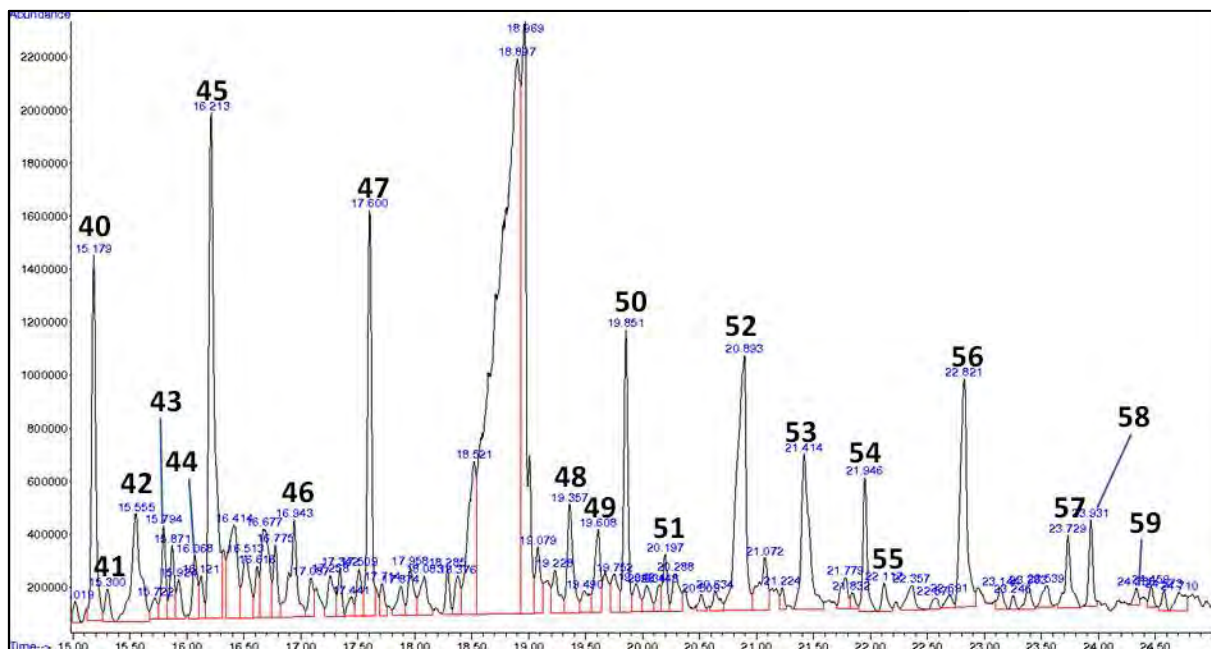
Nad lustrem zbiornika wód zaolejonych zainstalowano system zraszania roztworem mieszaniny estrów (brak bliższej charakterystyki preparatu) mającym na celu częściowe wiązanie uwalnianych LZO, a stąd ograniczenie zasięgu ich rozprzestrzeniania się, a także neutralizację na drodze „maskowania” zapachu. Na separatorze oleju zainstalowano natomiast maty dezodoryzacyjne uwalniające składniki o podobnym działaniu. Efektywność zastosowanych rozwiązań badano w oparciu o porównanie poziomu emisji LZO na nawietrznej i zawietrznej zbiorników. Na poniższych rysunkach 37-40 przedstawiono chromatogramy oraz identyfikację LZO wykrytych w próbkach powietrza pobranych na zawietrznej zbiornika wód zaolejonych. Uzyskane wyniki porównano z zawartością LZO na nawietrznej zbiornika, co pozwoliło na ocenę wpływu emisji LZO ze zbiornika wód zaolejonych na stan powietrza, a także pośrednio, na efektywność systemu zraszania, którego celem było ograniczenie wielkości emisji LZO do atmosfery. Porównanie chromatogramów GC-MS dla próbek powietrza pobranych na nawietrznej i zawietrznej zbiornika ścieków zaolejonych przedstawiono na rysunku 37.





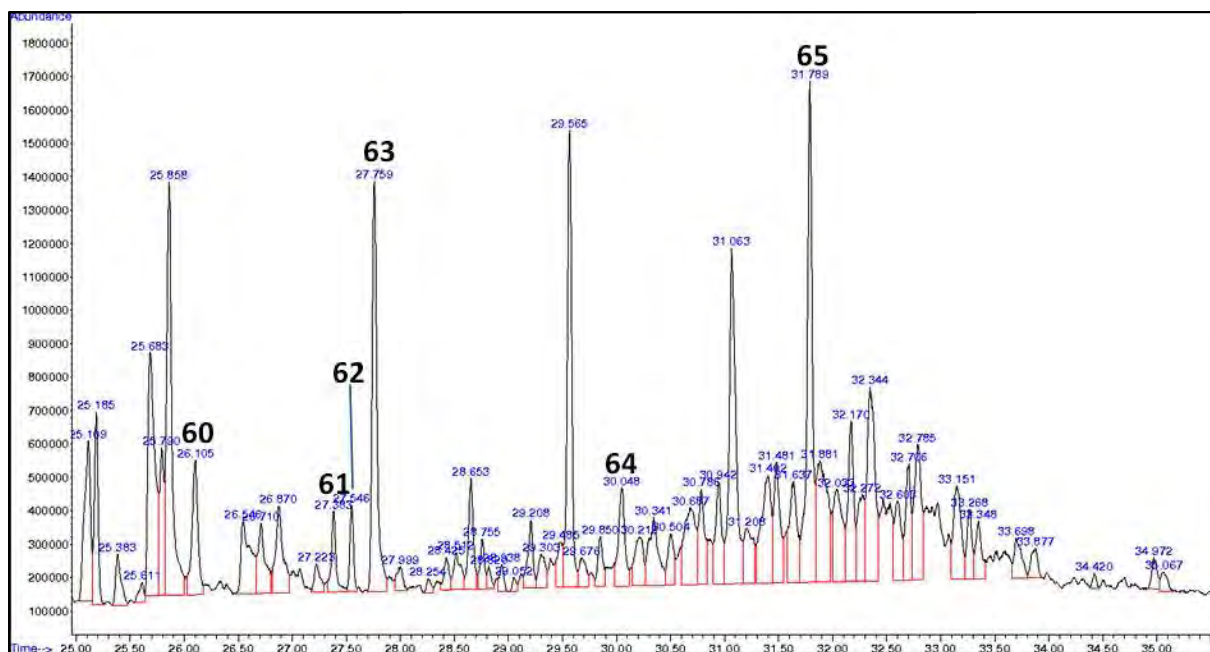
Rys. 38 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 37 w zakresie 0-15 minut.

Zidentyfikowane substancje: (1) aldehyd octowy; (2) etanol; (3) 2-metylo-butan; (4) 2,2-dimetylobutan; (5) heksan; (6) tetrahydrofuran; (7) 1-butanol; (8) benzen; (9) cykloheksan; (10) 2-metyloheksan; (11) 2,3-dimetylo-pentan; (12) 3-metyloheksan; (13) 1,3-dimetylo-cyklopentan; (14) heptan; (15) metylo-cykloheksan; (16) etylo-cyklopentan; (17) toluen; (18) 1,3-dimetylo-cykloheksan; (19) oktan; (20) tetrachloroetylen; (21) 1,4-dimetylocykloheksan; (22) 2,6-dimetylo-heptan; (23) etylo-cykloheksan; (24) 1,1,3-trimetylo-cykloheksan; (25) etylobenzen; (26) m-ksylen; (27) 3-metylo-oktan; (28) eter n-butyłowy; (29) p-ksylen; (30) nonan; (31) 1-metyloetylo-benzen; (32) benzaldehyd; (33) n-propylo-benzen; (34) 1-etylo-2-metylo-benzen; (35) fenol; (36) 1,2,3-trimetylo-benzen; (37) 2-metylo-nonan; (38) 1-etylo-2-metylo-benzen; (39) 1,2,4-trimetylo-benzen.



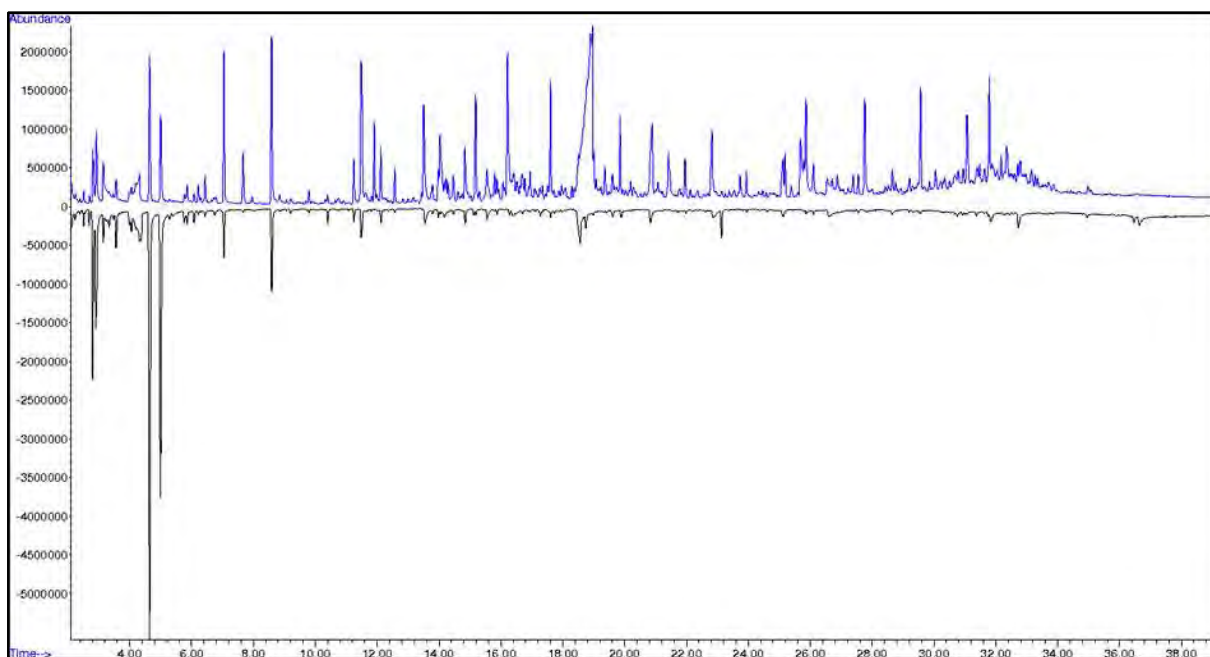
Rys. 39 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 37 w zakresie 15-25 minut

Zidentyfikowane substancje: (40) dekan; (41) 1-metylo-4-propylo-benzen; (42) 1,2,4,5-tetrametylo-benzen; (43) 5-metylo-dekan; (44) butylocykloheksan; (45) acetofenon; (46) 1-metylo-4(1-metyloetylo)-benzen; (47) undekan; (48) naftalen; (49) cykloundekan; (50) dodekan; (51) 2,6-dimetylo-undekan; (52) kwas nonanowy; (53) kwas 1,2-benzodikarboksylowy; (54) tridekan; (55) 1-metylo-naftalen; (56) toluen; (57) 1-tetradecen; (58) tetradekan; (59) difenylometan



Rys. 40 Powiększenie chromatogramu GC-MS z Rys. 37 od 25 minuty

Zidentyfikowane substancje: (60) dibenzofuran; (61) 1-heksadeken; (62) heksadekan; (63) benzofenon; (64) 3,5-ditertbutylo-4-hydroksy-benzaldehyd; (65) oktadekan.



Rys. 41 Porównanie chromatogramów GC-MS próbek powietrza pobranych na zewnętrznej (dolny chromatogram) i wewnętrznej (górny chromatogram) zbiornika ścieków zaolejonych w postaci tzw. „odbicia lustrzanego”.

Z porównania przedstawionego na rysunku 41 wynika, że następuje znaczny wzrost zawartości LZO na zawietrznej zbiornika ścieków zaolejonych, w wyniku spontanicznej emisji lotnych związków ze ścieków. W wyniku badań stwierdzono również, że w przypadku kilku zidentyfikowanych LZO, a także kilku substancji chemicznych, których nie udało się zidentyfikować na podstawie widma MS, ma miejsce obniżenie ich zawartości na zawietrznej zbiornika w porównaniu z wartością tła na nawietrznej. Może to wynikać z faktu nieobecności tych związków w ściekach lub ich występowania na bardzo niskim poziomie stężeń. W takim przypadku, wraz z ruchem powietrza następuje efekt rozcieńczenia spowodowany dyfuzją tych związków chemicznych w powietrzu, a także częściowa absorpcja w rozpraszanej nad zbiornikiem mgłą czynnika absorbującego LZO, co prowadzi do obniżonej zawartości na zawietrznej zbiornika. Porównanie wielkości sygnału poszczególnych zidentyfikowanych LZO przedstawiono w tabeli 23.

Tabela 23. Porównanie zmian zawartości zidentyfikowanych LZO w próbkach powietrza pobranych w otoczeniu zbiornika ścieków zaolejonych

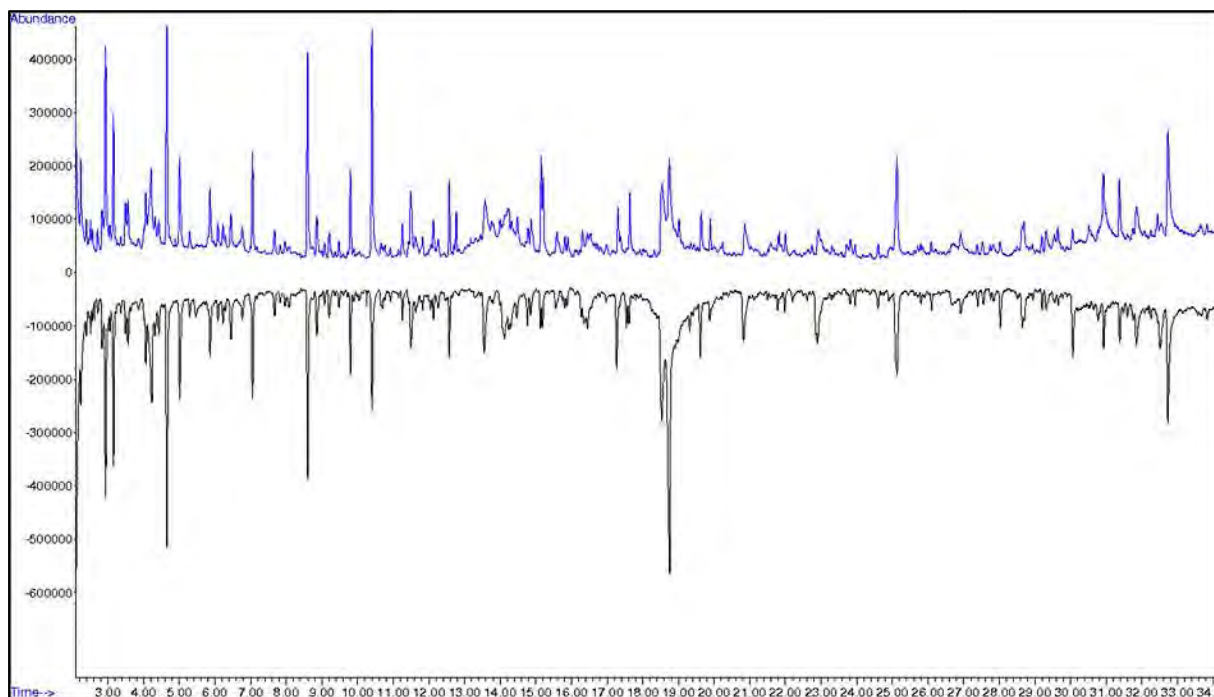
<i>Związek chemiczny</i>	<i>Pole powierzchni pików</i>		<i>Procentowy przyrost (+) spadek (-) na zawietrznej</i>
	<i>[u.j.p.]</i>		
	<i>nawietrzna</i>	<i>nawietrzna</i>	
tetrahydro-furan	13320707	3610606	-72,9%
heksan	18213482	5293774	-70,9%
2-metylo-butan	6084187	3023188	-50,3%
1-butanol	637724	339116	-46,8%
cykloheksan	527222	330410	-37,3%
2,2-dimetylo-butan	1488671	955773	-35,8%
aldehyd octowy	392747	355580	-9,5%
benzen	625882	686937	9,8%
toluen	3128070	6076687	94,3%
3-metylo-heksan	401609	1004187	150,0%

2-metylo-nonan	235968	621084	163,2%
cykloundekan	390770	1062599	171,9%
heptan	1653413	4845558	193,1%
2-metylo-heksan	189393	569612	200,8%
1-etylo-2-metylo-benzen	320550	995567	210,6%
etylobenzen	500421	1749269	249,6%
1,2,4-trimetylo-benzen	658927	2311713	250,8%
propylo-benzen	253646	891185	251,3%
oktan	109515	397603	263,1%
1,2,4,5-tetrametylo-benzen	599016	2373895	296,3%
p-ksylen	443339	1890447	326,4%
1-etylo-2-metylo-benzen	285449	1284391	350,0%
m-ksylen	1364860	7240927	430,5%
heksadekan	102920	610332	493,0%
tetradekan	118736	761716	541,5%
nonan	105592	1043502	888,2%
1,2,3-trimetylo-benzen	64429	693833	976,9%
dibenzofuran	122305	1532711	1153,2%
metylo-cykloheksan	141444	1843288	1203,2%
undekan	245771	3794827	1444,0%
dekan	187835	3512622	1770,1%

2,3-dimetylo-pentan	0	161758	>>100%
1,3-dimetylo-cyklopentan	0	220901	>>100%
etylo-cyklopentan	0	387026	>>100%
1,3-dimetylo-cykloheksan	0	299430	>>100%
tetrachloroetylen	0	117369	>>100%
1,4-dimetylo-cykloheksan	0	68148	>>100%
2,6-dimetylo-heptan	0	122793	>>100%
etylo-cykloheksan	0	278469	>>100%
1,1,3-trimetylo-cykloheksan	0	120456	>>100%
3-metylo-oktan	0	217979	>>100%
eter n-butylowy	0	2423856	>>100%
1-metyloetylo-benzen	0	108928	>>100%
benzaldehyd	0	4593923	>>100%
fenol	0	4264496	>>100%
1-metylo-4-propylo-benzen	0	384192	>>100%
5-metylo-dekan	0	889769	>>100%
butylo-cykloheksan	0	710024	>>100%
acetofenon	0	6779577	>>100%
1-metylo-4-(1-metyloetylo)-benzen	0	1621772	>>100%
naftalen	0	1465620	>>100%
dodekan	0	2660199	>>100%

2,6-dimetylo-undekan	0	556048	>>100%
kwasy nonanowy	0	5367151	>>100%
Ester (1-metylopropylowy) kwasu 1,2-benzenodikarboksylowego	0	2871885	>>100%
tridekan	0	1313329	>>100%
1-metylo-naftalen	0	343706	>>100%
kwasy n-dekanowy	0	3524871	>>100%
1-tetradecen	0	984120	>>100%
difenylometan	0	173661	>>100%
1-heksadeken	0	725722	>>100%
benzofenon	0	3885187	>>100%
3,5-di-t-butylo-4-hydroksy-benzaldehyd	0	1222184	>>100%
oktadekan	0	1080774	>>100%

Analogiczną analizę wykonano dla separatora oleju. Na rysunku 42 przedstawiono porównanie chromatogramów GC-MS próbek powietrza pobranych na nawietrznej i zawietrznej separatora.



Rys. 42 Porównanie w postaci „odbicia lustrzanego” chromatogramów GC-MS próbek powietrza pobranych na zawietrznej (górny) i nawietrznej (dolny) separatora oleju w oczyszczalni ścieków.

Analiza widm masowych wykazała, że skład powietrza w zakresie LZO jest porównywalny ze składem powietrza w rejonie zbiornika ścieków zaolejonych. W próbkach powietrza w rejonie separatora oleju zidentyfikowano 42 z 66 LZO zidentyfikowanych w rejonie zbiornika ścieków zaolejonych. Intensywność sygnałów pochodzących od poszczególnych związków jest jednak niższa. Nie zidentyfikowano żadnych dodatkowych związków chemicznych. Porównanie intensywności sygnałów na nawietrznej i zawietrznej separatora oleju oraz obliczony przyrost (spadek) zawartości na zawietrznej przedstawiono w tabeli 24.

Tabela 24 Porównanie intensywności sygnału zidentyfikowanych LZO w próbkach powietrza w rejonie separatora oleju.

Związek chemiczny	Pole powierzchni pików [u.j.p.]		Procentowy przyrost (+) spadek (-) na zawietrznej
	nawietrzna	zawietrzna	
2,6-dimetylo-undekan	114586	32131	-72,0%
1-etylo-2-metylo-benzen	256583	90988	-64,5%
dekan	443548	207742	-53,2%

5-metylo-dekan	88875	43053	-51,6%
3-metylo-oktan	132869	67197	-49,4%
2,2-dimetylo-butan	329928	188257	-42,9%
1-etylo-2-metylo-benzen	304807	176490	-42,1%
etanol	109010	75552	-30,7%
1,2,4-trimetylo-benzen	285906	212656	-25,6%
etylo-cykloheksan	51510	38927	-24,4%
nonan	350553	265739	-24,2%
p-ksylen	159697	125325	-21,5%
difenylometan	45090	36050	-20,0%
benzen	415683	347819	-16,3%
2-metylo-butan	1035251	881120	-14,9%
cykloheksan	125778	107242	-14,7%
toluen	1159690	1029912	-11,2%
1-metylo-4-(1-metyloetylo)-benzen	103103	93942	-8,9%
etylobenzen	210156	193493	-7,9%
m-ksylen	582047	559376	-3,9%
oktan	381115	368919	-3,2%
2-metylo-heksan	106512	106540	0,0%
dibenzofuran	73856	74907	1,4%
1,3-dimetylo-cykloheksan	189599	195374	3,0%

heksadekan	88495	93172	5,3%
benzofenon	50796	53488	5,3%
metylo-cykloheksan	151302	163135	7,8%
heptan	514642	567766	10,3%
etylo-cyklopentan	67957	75420	11,0%
2,3-dimetylo-pentan	59146	65676	11,0%
tetrahydro-furan	556952	622247	11,7%
aldehyd octowy	93839	105543	12,5%
heksan	1188179	1337610	12,6%
1,1,3-trimetylo-cykloheksan	42880	49048	14,4%
tetradekan	57167	76388	33,6%
3-metylo-heksan	195398	294573	50,8%
1-heksadeken	52635	92340	75,4%
3,5-di-t-butylo-4-hydroksy-benzaldehyd	192532	524301	172,3%
ester (1-metylopropylowy) kwasu 1,2-benzenodikarboksylowego	-	35400	>>200%
tetrachloroetylen	-	50604	>>200%
undekan	-	143238	>>200%
oktadekan	-	165751	>>200%

Z danych zestawionych w tabeli 24 wynika, że obniżenie zawartości na zawietrznej ma miejsce w przypadku większości zidentyfikowanych związków aromatycznych. Dla pozostałych grup związków organicznych nie stwierdzono podobnej zależności.

Porównanie sumarycznej zawartości LZO w próbkach powietrza pobranych na terenie oczyszczalni ścieków przedstawiono w tabeli 25. W tabeli przedstawiono także wartości „tła” podane, jako zakres wyników pomiarów wykonanych w kilku miejscach w oczyszczalni ścieków leżących w odległości powyżej 100 m na nawietrznej analizowanych miejsc potencjalnej emisji na terenie oczyszczalni.

Tabela 25 Zestawienie sumarycznej zawartości LZO w próbkach powietrza pobranych w oczyszczalni ścieków.

<i>Miejsce pobierania próbek</i>	<i>Sumaryczna zawartość LZO [mg/m³]</i>		<i>Procentowy przyrost na zawietrznej</i>
	<i>nawietrzna</i>	<i>zawietrzna</i>	
zbiornik ścieków zaolejonych	61,2	232,1	279,2%
separator oleju	22,7	26,1	15,0 %
tło oczyszczalni ścieków	4,1-12,9		-

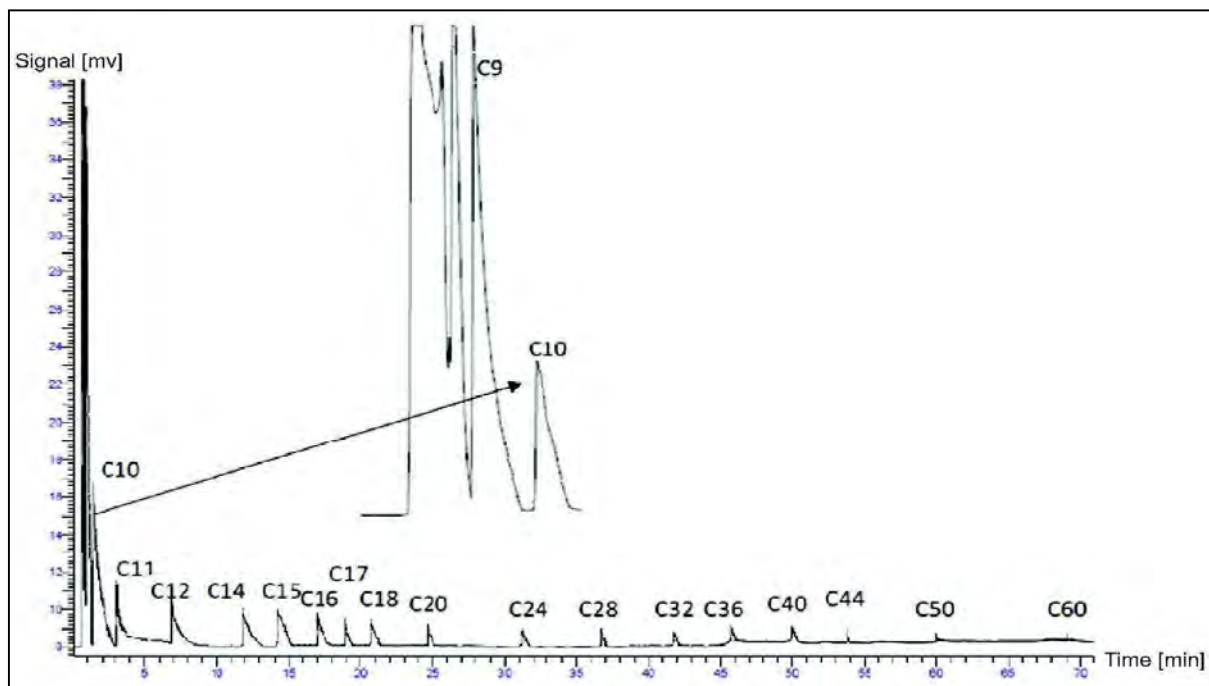
Powyższe dane wskazują na znaczącą emisję LZO ze zbiorników ścieków zaolejonych – blisko czterokrotnie wyższa sumaryczna zawartość LZO na zawietrznej zbiornika. Zmiany zawartości LZO w rejonie separatora oleju okazują się być nieznaczne. W obu przypadkach emisja LZO ma miejsce ze ścieków o bardzo zbliżonej charakterystyce – ścieki ze zbiornika ścieków zaolejonych są kierowane do falisto-płytowego separatora oleju. Różnice w wielkości emisji mogą wynikać głównie z dwóch powodów – znacznych różnic w wymiarach geometrycznych zbiorników (powierzchni zwierciadła wody) oraz częściowo z efektywności systemów dezodoryzacji. Zbiornik ścieków zaolejonych ma objętość 12 000 m³, ukośne ściany boczne, wysokość piętrzenia 5,0 m, a powierzchnia zwierciadła wody to 3870 m². System dezodoryzacji (zraszania fazy nadpowierzchniowej) działał w trakcie badań periodycznie – ok. 15 s zraszania/60s przerwy. Separator falisto-płytowy jest mniejszym układem zawierającym pięć komór separacyjnych, o powierzchni zwierciadła wody komory ok. 10,0 m². Zainstalowane na separatorze maty uwalniające czynnik dezodoryzujący, działały na zasadzie spontanicznego uwalniania substancji chemicznych w sposób ciągły. Najprawdopodobniej z tych powodów występują tak duże różnice w przyroście zawartości LZO na zawietrznej analizowanych miejsc emisji.

Badania tego typu są utrudnione ze względu na fakt występowania wielu potencjalnych miejsc emisji tak na terenie oczyszczalni ścieków, jak również w jej najbliższym sąsiedztwie. Część zdarzeń emisyjnych ma charakter chwilowy, a niektóre losowy, co dodatkowo utrudnia określenie właściwej wartości tła oczyszczalni oraz stanu powietrza w rejonie badanych elementów. W tym celu konieczne byłoby prowadzenie stałego monitoringu, w co najmniej kilkunastu punktach pracy oczyszczalni ścieków.

W chwili obecnej oczyszczalnia ścieków Grupy LOTOS S.A. została zmodernizowana do potrzeb wynikających z rozbudowy rafinerii w Gdańsku w ramach Programu 10+. Obieg ścieków w oczyszczalni jest rozbudowany o dodatkowe elementy oczyszczania. Zaimplementowano również nowoczesne rozwiązania w zakresie ochrony środowiska, m.in. zastosowano tzw. dachy pływające na zbiorniku ścieków zaolejonych. Dach unoszący się na zwierciadle ścieków uniemożliwia emisję LZO do atmosfery.

6.6 Nowa metodyka wyznaczania rozkładu temperatury destylacji metodą destylacji symulowanej (SIMDIS)

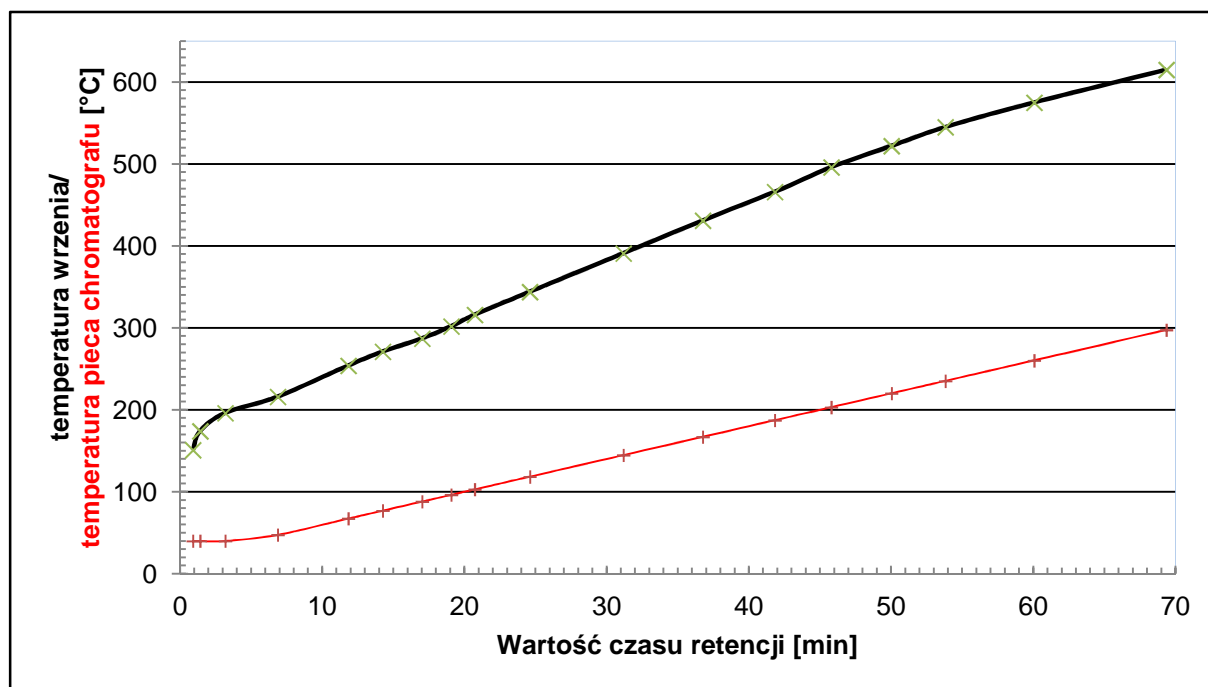
Ze względu na maksymalne wyeliminowanie oddziaływań analitów z fazą stacjonarną, którą w tym przypadku stanowi dezaktywowana grupami metylowymi powierzchnia wewnętrzna kolumny z topionej krzemionki, retencja lotnych i średniolotnych składników jest niezmiernie niska. Dla opracowanej metodyki zaproponowano termin EC-GC (ang. *Empty Column Gas Chromatography*) [222]. W początkowej temperaturze analizy (40°C) uzyskano



Rys. 43 Chromatogram GC-FID rozdzielania mieszaniny wzorcowej *n*-alkanów w zakresie *n*C₅-C₆₀ z zastosowaniem pustej rurki kapilarnej z topionej krzemionki

zadowalające rozdzielanie dla mieszaniny wzorców od *n*-nonanu (151°C) (Rys. 43). Niżej wrzące *n*-alkany są eluowane łącznie. Jak wynika z danych przedstawionych w literaturze, frakcja lotna oparów asfaltu zatrzymywana z wykorzystaniem złoża sorbentu XAD-2 charakteryzuje się zakresem temperatury destylacji powyżej 150°C, stąd opracowane rozwiązanie jest możliwe do wykorzystania przy charakterystyce oparów asfaltu. Zastosowanie niższej niż 40°C pozwala na uzyskanie rozdzielania także *n*-oktanu (początkowa temperatura rozdzielania - 35°C).

Jedną z głównych zalet opracowanego rozwiązania jest ograniczenie, w maksymalny sposób, oddziaływań rozdzielanych związków z fazą stacjonarną. W ten sposób retencja składników próbki jest uzależniona wyłącznie od ich temperatury wrzenia. Jak przedstawiono



Rys. 44 Porównanie temperatury elucji n-alkanów rozdzielanych z zastosowaniem pustej rurki kapilarnej z topioną krzemionką

na rysunku 44 cały zakres wzorcowych n-parafin eluuje w czasie trwania narostu temperatury, przed osiągnięciem temperatury końcowej 315°C – spełnione jest więc zalecenie wykonywania destylacji symulowanej wyszczególnione w wymaganiach normy ASTM [192-198] dotyczących SIMDIS.

Problem odchylenia krzywej destylacji wyznaczonej metodą destylacji symulowanej, względem destylacji klasycznej, wynika głównie z obniżonej retencji polarnych składników próbki. W ramach niniejszej pracy przeanalizowano retencję wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, ponieważ dla tych związków stwierdzono największe odchylenia w metodzie SIMDIS [192]. Przykładowo, temperatura wrzenia określona na podstawie wartości czasu retencji różni się od wartości rzeczywistej o 35°C dla fenantrenu, 36°C dla antracenu i aż 60°C dla chryzenu [192]. Wszystkie wartości obliczonej temperatury wrzenia na podstawie wartości czasu retencji, są wartościami zaniżonymi (niższa retencja, niż wynika to z temperatury wrzenia). Tym niemniej, dla niskowrzących związków polarnych, tj. benzenu, tiofenu, toluenu wyznaczone wartości temperatury wrzenia są zawyżone odpowiednio o 3, 4 i 2°C [192]. Związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zostały zidentyfikowane w oparach asfaltu. W dużej części opary asfaltu składają się ze związków aromatycznych, stąd poprawne odwzorowanie charakterystyki destylacyjnej związków aromatycznych, w kontekście charakterystyki oparów asfaltu, ma

istotne znaczenie. Wyniki porównania EC-GC i SIMDIS w tym zakresie przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26. Porównanie zgodności obliczonej temperatury wrzenia związków z grupy WWA w warunkach EC-GC i SIMDIS z wartością rzeczywistą

Związek chemiczny	Rzeczywista wartość temperatury wrzenia (P = 760 mm Hg)	Temperatura wrzenia obliczona na podstawie wartości czasu retencji (różnica względem wartości rzeczywistej)	
	[°C]	EC-GC [°C]	SIMDIS [°C]
Antracen	342	317 (-25)	360 (-36)
Piren	395	352 (-43)	347 (-48)
Chryzen	447	402 (-45)	387 (-60)

Uzyskane w warunkach EC-GC wartości temperatury wrzenia obliczone na podstawie wartości czasu retencji wskazują na większą, niż w przypadku SIMDIS zgodność z wartością rzeczywistą dla wszystkich trzech analizowanych związków.

Zastosowanie warunków EC-GC, pozwala na znaczne obniżenie temperatury elucji w porównaniu z metodą SIMDIS. W tabeli 27 porównano wartości temperatury elucji uzyskane z zastosowaniem SIMDIS z wartościami temperatury elucji uzyskanymi w warunkach EC-GC.

Tabela 27 Porównanie temperatury elucji n-alkanów w warunkach EC-GC i SIMDIS

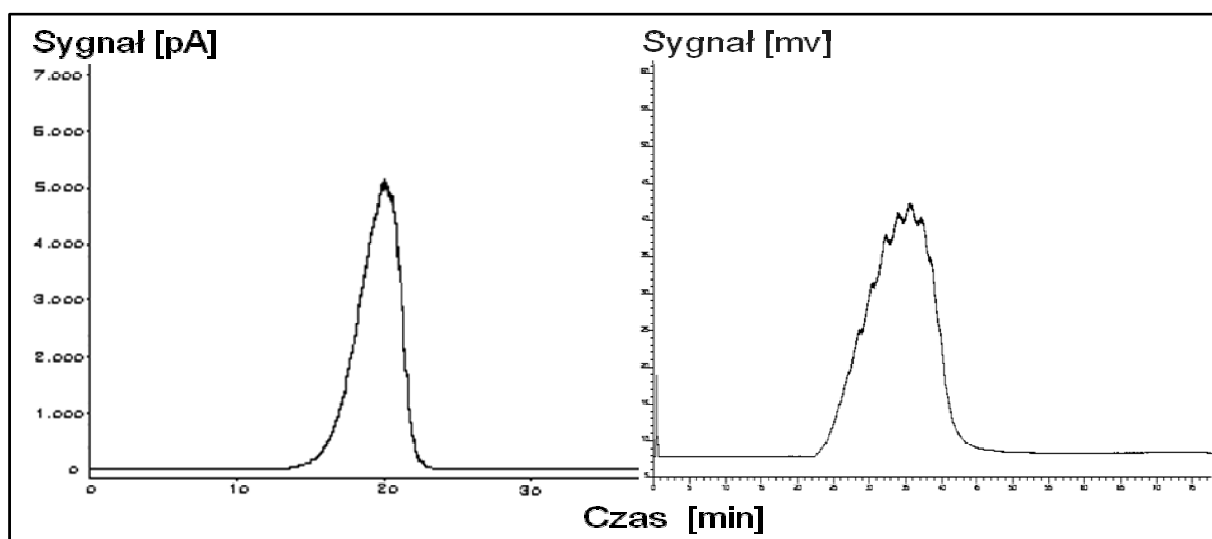
n-alkan, liczba atomów węgla	Temperatura wrzenia [°C]	Temperatura elucji		Różnica w temperaturze elucji
		EC-GC [°C]	SIMDIS [°C]	
9	151	40	54	14
10	174	40	65	25

11	196	40	77	37
12	216	48	90	42
14	254	67	115	48
15	271	77	127	50
16	287	88	137	49
17	302	96	148	52
18	316	103	157	54
20	344	118	176	58
24	391	145	209	64
28	431	167	237	70
32	466	187	261	74
36	496	203	283	80
40	522	220	302	82
44	545	235	320	85
50	575	260	344	84
60	615	297	375	78

Osiągane obniżenie temperatury elucji w przypadku EC-GC względem SIMDIS wynosi w zakresie węglowodorów od n-C₂₈ do n-C₆₀ co najmniej 70°C, w tym, w zakresie od n-C₃₂ do n-C₅₀ co najmniej 80°C. Stanowi to istotny aspekt praktyczny w przypadku rozdzielania wysokowrzących mieszanin. W warunkach wysokotemperaturowej destylacji symulowanej (HT-SIMDIS), gdzie temperatura elucji dochodzi do 430°C, trwałość fazy stacjonarnej, a także samej kolumny chromatograficznej odgrywa kluczowe znaczenie.

6.6.1 Wyniki analiz próbek rzeczywistych

Na rysunku 45 przedstawiono chromatogramy zarejestrowane dla frakcji B z destylacji próżniowej ropy naftowej uzyskane odpowiednio metodą SIMDIS oraz EC-GC.



Rys. 45 Porównanie chromatogramów SIMDIS (lewy) i EC-GC (prawy) próbki frakcji B

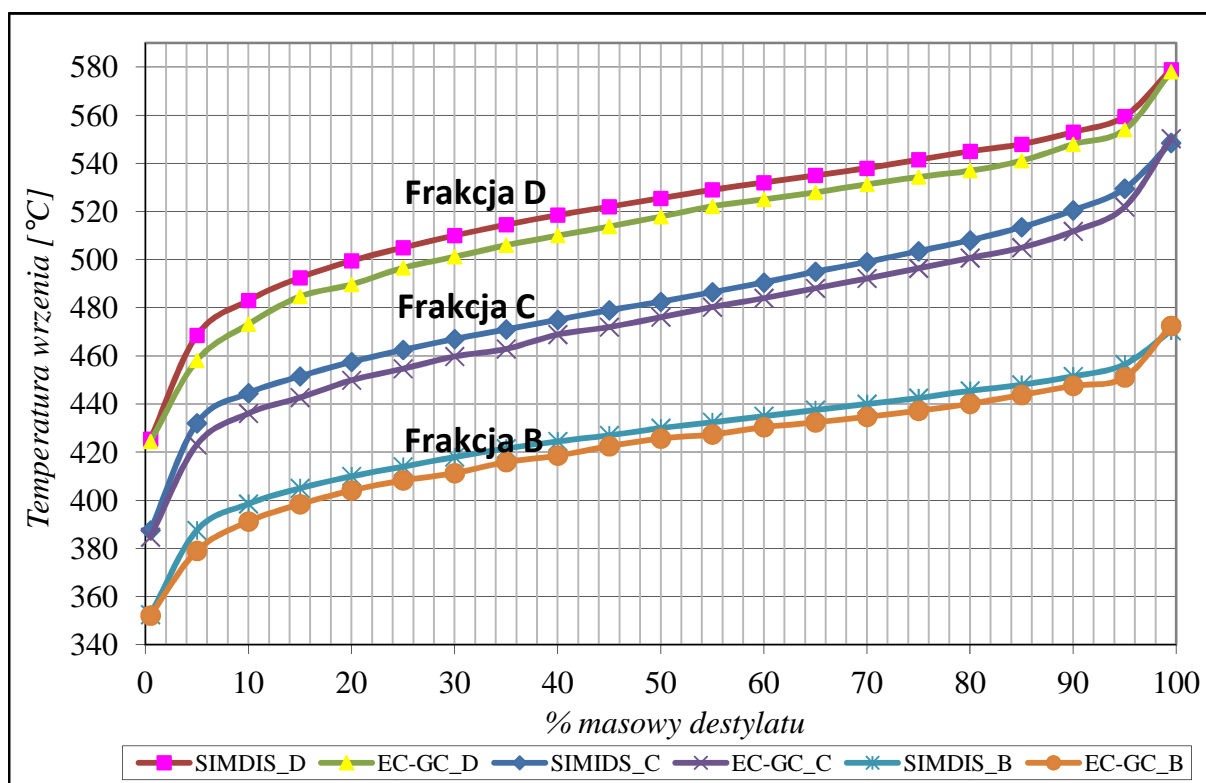
W tabeli 28 przedstawiono zestawienie punktów krzywej destylacji frakcji B, C i D (frakcje z destylacji próżniowej ropy naftowej). Dla każdej krzywej obliczono różnice w temperaturze destylacji pomiędzy SIMDIS a EC-GC dla każdego punktu krzywej.

Tabela 28. Porównanie rozkładu temperatury destylacji wyznaczonego z zastosowaniem SIMDIS i EC-GC

Procent masowy destylatu	Frakcja B			Frakcja C			Frakcja D		
	SIMDIS			SIMDIS			SIMDIS		
	wg			wg			wg		
	ASTM 2887E	EC-GC	Różnica temperatur	ASTM 2887E	EC-GC	Różnica temperatur	ASTM 2887E	EC-GC	Różnica temperatur
	T_{SIMDIS}	T_{EC-GC}	ΔT	T_{SIMDIS}	T_{EC-GC}	ΔT	T_{SIMDIS}	T_{EC-GC}	ΔT
[°C]	[°C]		[°C]	[°C]		[°C]	[°C]		
0,5 (IBP) Temperatura początku destylacji	352,5	352,13	0,37	387,5	384,7	2,8	425,5	424,5	1
5	387,5	379	8,5	432	423,1	8,9	468,5	458,1	10,4
10	398,5	391,2	7,3	444,5	436,1	8,4	483	473,2	9,8

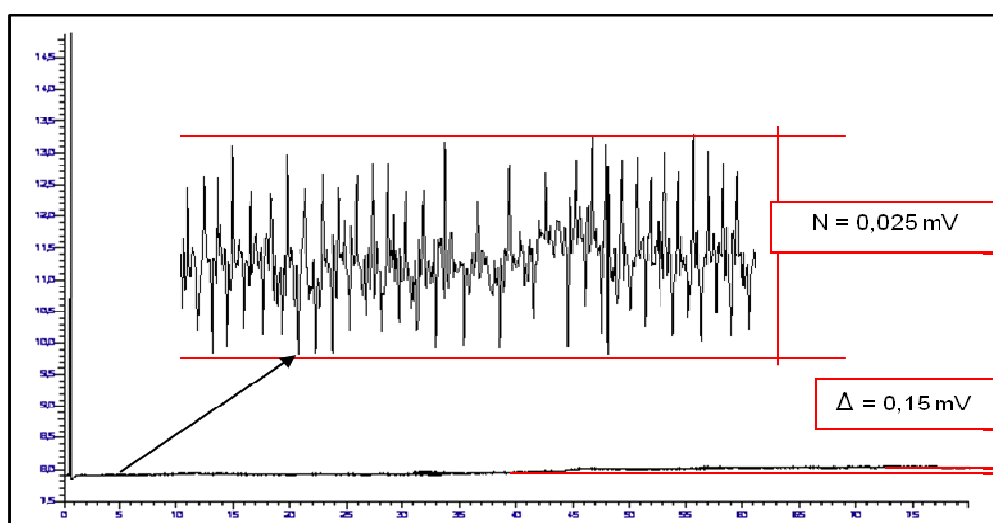
15	405	398,4	6,6	451,5	442,7	8,8	492,5	484,7	7,8
20	410	404,1	5,9	457,5	449,9	7,6	499,5	489,7	9,8
25	414	408,3	5,7	462,5	454,7	7,8	505	496,6	8,4
30	418	411,3	6,7	467	459,8	7,2	510	501,2	8,8
35	421,5	415,9	5,6	471	462,9	8,1	514,5	506	8,5
40	424,5	418,6	5,9	475	468,9	6,1	518,5	510	8,5
45	427	422,5	4,5	479	472	7	522	513,8	8,2
50	430	425,7	4,3	482,5	476,1	6,4	525,5	517,9	7,6
55	432,5	427,4	5,1	486,5	480,3	6,2	529	522,2	6,8
60	435	430,4	4,6	490,5	484	6,5	532	525	7
65	437,5	432,4	5,1	495	488,1	6,9	535	528	7
70	440	434,7	5,3	499	492,2	6,8	538	531,3	6,7
75	442,5	437,2	5,3	503,5	496,4	7,1	541,5	534,4	7,1
80	445,5	440,1	5,4	508	500,7	7,3	545	537	8
85	448	443,8	4,2	513,5	505	8,5	548	541,1	6,9
90	451,5	447,6	3,9	520,5	511,8	8,7	553	548	5
95	456,5	451,1	5,4	529,5	521,9	7,6	559,5	554	5,5
99,5 (FBP) Temperatura końca destylacji	470,5	472,5	-2	548,5	550,3	-1,8	579	578,1	0,9

Uzyskane rezultaty wskazują na stosunkowo dobrą zbieżność wyników. Różnice wyznaczonej temperatury początku destylacji destylacji (IBP) wyniosły od 0,37 do 2°C, a temperatury końca destylacji (FBP) – od 0,9 do 2°C. Różnice temperatur destylacji dla poszczególnych przedziałów procentu masowego wyniosły od 0,87 do 8,5°C (Fr. B), od 1,8 do 8,9°C (Fr. C) oraz od 0,9 do 10,4°C (Fr. D). Porównanie krzywych destylacji wykonanych w oparciu o dane zestawione w tabeli 28, przedstawiono na rysunku 46.



Rys. 46 Porównanie krzywych destylacji uzyskanych w warunkach EC-GC oraz SIMDIS

Stwierdzone odchylenia mogą wynikać z różnego mechanizmu rozdzielania – na zasadzie mechanizmu podziałowego analitów pomiędzy fazy stacjonarną i ruchomą (SIMDIS) oraz rozdzielania na zasadzie destylacji – skraplania i wymywania strumieniem gazu obojętnego z dezaktywowanej powierzchni kolumny kapilarnej (EC-GC). Przedstawione w tabeli 26 porównanie pozwala przypuszczać, że wyznaczony rozkład temperatury destylacji, na podstawie chromatogramu uzyskanego metodą destylacji symulowanej w warunkach EC-GC, będzie bardziej zbliżony z rzeczywistym wyznaczanym destylacją klasyczną.



Rys. 47 Zmiana sygnału linii bazowej w trakcie rejestracji sygnału tła w warunkach EC-GC

Po wykonanych analizach porównano chromatogramy pustych przebiegów, zarejestrowanych po analizie próbki każdej z frakcji. Nie stwierdzono wzrostu sygnału linii bazowej. Przebieg linii bazowej zarejestrowanej po analizie najcięższej frakcji D przedstawiono na rysunku 47.

Wzrost linii bazowej podczas rejestracji sygnału tła (tzw. „pustego przebiegu”) wyniósł 0,15 mV, co stanowi sześciokrotność poziomu szumów (0,025 mV) zarejestrowanego w 5 minucie analizy (początek narostu temperatury). Różnica względem tej wartości, dla kolejnych dwóch powtórzeń rejestracji pustego przebiegu wyniosła poniżej 5%. Na tej podstawie można stwierdzić brak pozostałości analizowanej próbki najcięższej frakcji D w kolumnie – jej elucja podczas kolejnej analizy (rejestracji pustego przebiegu) spowodowałaby różnice w przebiegu linii bazowej względem kolejnych rejestracji pustego przebiegu. Po zakończeniu analiz frakcji próbek naftowych, wykonano ponowną kalibrację wartości czasu retencji w funkcji temperatury wrzenia. Nie stwierdzono zmian wartości czasu retencji względem wykonanej uprzednio kalibracji. Potwierdza to zalety wynikające z zastosowania pustej kolumny kapilarnej bez fazy stacjonarnej. Rozdzielanie opiera się przede wszystkim na zasadzie destylacji przy maksymalnym wyeliminowaniu oddziaływań sorpcyjnych z kolumną, a nie podziału pomiędzy fazę stacjonarną i ruchomą, jak ma to miejsce w przypadku zastosowania kolumny z ciekłą fazą stacjonarną.

Zalety przedstawionego w niniejszym rozdziale rozwiązania, pokazują jego przydatność do wyznaczania rozkładu temperatury destylacji w przypadku pobieranych oparów asfaltu. Wyznaczony w ten sposób rozkład temperatury destylacji, ze względu na lepsze odwzorowanie temperatury destylacji składników bardziej polarnych niż n-alkany, będzie bliższy rzeczywistemu rozkładowi.

7. STRESZCZENIE I WNIOSKI KOŃCOWE

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest badanie wpływu na środowisko warunków procesowych produkcji, magazynowania, dystrybucji oraz wykorzystania lepiszczy bitumicznych, pochodzenia naftowego, które stosowane są do budowy dróg o nawierzchni bitumicznej. Szczególną uwagę zwrócono na problem krakingu termicznego, jaki w praktyce zawsze ma miejsce w czasie operacji destylacji próżniowej ropy naftowej, a także podczas tzw. oksydacji asfaltów, a także na problematykę emisji oparów i mgły asfaltu podczas operacji dystrybucji lepiszczy bitumicznych mającej miejsce podczas nalewu gorącego lepiszcza do autocystern. W czasie studiów i badań literatury dotyczącej problematyki emisji i imisji w związku z technologiami asfaltów, od etapu destylacji próżniowej ropy naftowej po etap budowy drogi, uwzględniono także problematykę metodologii tego rodzaju badań, łącznie z etapem pobierania i przygotowania próbek do badań.

W części dotyczącej przeglądu literatury przedstawiono stan wiedzy na temat związku technologii wytwarzania, magazynowania, dystrybucji oraz stosowania lepiszczy bitumicznych z emisją i imisją lotnych związków chemicznych, szczególnie organicznych (LZO), ale też i nieorganicznych (LZN) oraz mgły i mikro-kropel asfaltu. Dokonano analizy wpływu na środowisko poszczególnych etapów „cyklu życia” lepiszczy bitumicznych w zakresie od etapu ich produkcji, do budowy dróg. Scharakteryzowano również metodyki badań emisji składników oparów asfaltu. Podsumowano, następnie, wyniki dotychczasowych badań opisanych w literaturze oraz wykonanych w okresie poprzedzającym realizację badań niniejszej rozprawy doktorskiej, wykonanych m.in. z udziałem autora niniejszej pracy, przy współpracy Grupa LOTOS SA – Zespół N-B pod kierownictwem prof. M. Kamińskiego, nad emisją oparów - lotnej frakcji oraz mgły asfaltu - do powietrza, a także najważniejsze wyniki badań wpływu na zdrowie człowieka, opisane w literaturze.

W części doświadczalnej opisano metody postępowania, które zastosowano w badaniach objętych niniejszą pracą, w tym, modyfikacje metodyczne opracowane w ramach badań niniejszej pracy. Opisano zastosowane techniki przygotowania próbki, rozdzielania analitów oraz sposoby identyfikacji składników i metodyki ich oznaczania. Dla każdej metodyki scharakteryzowano sposób postępowania dla wyznaczania parametrów walidacyjnych oraz zestawiono wyznaczone ich wartości.

W badaniach niniejszej pracy zwrócono szczególną uwagę na prawie zupełnie ignorowaną w literaturze okoliczność krakingu termicznego w procesach wytwarzania surowców do produkcji mas bitumicznych oraz w procesach produkcji tychże. W konsekwencji, mimo, że surowcem do produkcji naftowych mas bitumicznych jest frakcja pozostałościowa z destylacji próżniowej ropy naftowej, o początkowej temperaturze destylacji rzędu 500°C, to w rezultacie krakingu termicznego powstaje szereg lotnych i średnio lotnych związków chemicznych, które w zasadniczej części są uwalniane z bitumu podczas utleniania asfaltów i utylizowane w procesie tzw. „mycia” gazów odlotowych, jednak w części rozpuszczają się w asfalcie, a następnie mogą, i wydzielają się podczas etapów magazynowania, dystrybucji oraz stosowania do budowy dróg.

Badania opisane w niniejszej pracy prowadzono w warunkach laboratoryjnych oraz „rzeczywistych”, tzn. prowadzono badania w terenie w miejscach potencjalnej emisji oparów asfaltu lub ścieków pooksydacyjnych do atmosfery. Badania obejmowały opracowanie metodyk pobierania próbek, wzbogacania analitów, identyfikacji i kontroli zawartości związków chemicznych w oparach asfaltów, a także, w ściekach pooksydacyjnych, w których znajdują się przede wszystkim zaabsorbowane w alkalicznym roztworze „myjącym” składniki polarne i bardzo polarne, szczególnie o charakterze kwaśnym. Wyniki badań wykonanych w ramach realizacji niniejszej pracy wykorzystano do szczegółowych analiz porównawczych: składu badanych materiałów pod względem obecności składników lotnych i średnio lotnych, profili emisji lotnych i średnio lotnych związków chemicznych, oceny złowonności, wielkości emisji i jakości powietrza w rejonie układów emisyjnych, w których może dochodzić do zanieczyszczania powietrza składnikami – związkami chemicznymi powstającymi w procesie krakingu termicznego nielotnych pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej oraz podczas krakingu termicznego w procesie oksydacji, uwalnianymi z gorących lepiszczy bitumicznych pochodzenia naftowego.

W pracy zastosowano następujące nowoczesne techniki analityczne:

- Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy:
 - w badaniach laboratoryjnych lepiszczy bitumicznych zastosowano techniki statycznej (SHS, ang. *Static HeadSpace*) i dynamicznej (DHS, ang. *Dynamic HeadSpace*) analizy fazy nadpowierzchniowej, a próbki ścieków pooksydacyjnych analizowano z zastosowaniem techniki ekstrakcji ciecz-ciecz (LLE) oraz SHS i DHS;

- pobieranie próbek oparów w warunkach rzeczywistych prowadzono z zastosowaniem worków z folii TEDLAR oraz rurek sorpcyjnych z watą silanizowaną (zatrzymywanie nielotnej frakcji oparów) i sorbentem TENAX[®] TA (zatrzymywanie lotnych związków organicznych). W przypadku próbek pobieranych z zastosowaniem rurek sorpcyjnych, stosowano termiczną desorpcję analitów z sorbentu.
- Rozdzielanie składników oparów asfaltu oraz ścieków pooksydacyjnych prowadzono z zastosowaniem technik:
 - chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) - oznaczanie sumarycznej zawartości LZO;
 - chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym (GC-PFPD) – identyfikacja i oznaczanie lotnych związków siarki (LZS);
 - chromatografii gazowej z detektorem azotowo-fosforowy (GC-NPD) – identyfikacja i oznaczanie lotnych związków azotu (LZA);
 - chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) – szczegółowa identyfikacja lotnych składników oparów;
 - chromatografii cieczowej wykluczania z detektorem refraktometrycznym (GPC/SEC-RID) – oznaczanie sumarycznej zawartości nielotnej frakcji oparów asfaltu;
 - wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych ze spektrofotometrycznym detektorem fotoabsorpcyjnym UV-VIS z matrycą fotodiodową oraz refraktometrycznym detektorem różniącym (RP-HPLC-UV-VIS/DAD-RID) – kontrola składu ścieków pooksydacyjnych z podziałem na grupy związków chemicznych względem hydrofobowości.
- W badaniach nad zastosowaniem pustej kolumny kapilarnej z topionej krzemionki o dezaktywowanej powierzchni wewnętrznej do wyznaczenia rozkładu temperatury destylacji metodą destylacji symulowanej stosowano chromatografię gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID).

Na podstawie studiów literatury oraz wyników badań tej pracy, można sformułować następujące wnioski końcowe.

1. Kraking termiczny, który ma miejsce w kotle kolumny rektyfikacyjnej destylacji próżniowej, prowadzi do powstawania, przede wszystkim olefin i węglowodorów aromatycznych, głównie z grupy tzw. BTEX, a także siarkowodoru i amoniaku oraz organicznych związków siarki i azotu. Powstają też policykliczne związki aromatyczne (PCA), w tym niepodstawione wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), szczególnie piren, a także benzo(a)piren. Główna część bardzo lotnych produktów krakingu termicznego, powstających w czasie destylacji próżniowej ropy naftowej, jest usuwana poprzez system utrzymywania próżni w kolumnie destylacji próżniowej. Organiczne składniki lotne i średnio lotne są w dużej części usuwane z frakcją szczytową z destylacji próżniowej (tzw. „dziką naftą”). Jednakże, część w/w produktów krakingu termicznego rozpuszczona w tzw. pozostałości próżniowej, zostaje wprowadzona do instalacji oksydacji asfaltów, gdzie ulega przemianom chemicznym, związanym z utlenianiem gorącym powietrzem w obecności pary wodnej.

2. Również podczas procesu utleniania pozostałości próżniowej w mieszaninie z innymi komponentami, z reguły, na elementach grzejnych dochodzi do częściowego krakingu termicznego materiału przebywającego w reaktorze, oksydacji. W wyniku, pierwotnie - tak, jak w kotle próżniowej kolumny rektyfikacyjnej - powstają lotne związki chemiczne o charakterze nienasyconym, głównie alkeny i cykloalkany oraz węglowodory aromatyczne, które ulegają podczas procesu utleniania ulegają dalszym przemianom, w wyniku czego, powstaje szeroka gama związków lotnych i średnio lotnych związków chemicznych tj. alifatyczne, jak również aromatyczne: alkohole, ketony, aldehydy i kwasy, a także etery i fenole oraz związki siarko- i azoto-organiczne. W znacznych ilościach powstaje także siarkowodór, a w niewielkich – tlenek węgla (CO) i tlenosiarczki węgla (COS). Znaczna część usuwana z reaktora wraz z gorącym powietrzem i parą wodną. Część tych produktów krakingu termicznego opuszcza, jednak, reaktor w formie rozpuszczonej w produkcie, tzn., w asfalcie.

3. W przypadku technologii oczyszczania gazów odlotowych z oksydacji z zastosowaniem roztworu ługu, powstają alkaliczne ścieki pooksydacyjne, które zawierają kondensat olejowy (węglowodory zawierające od kilku do kilkunastu atomów węgla w łańcuchu), a także zawierające m.in. bardzo wysokie stężenie siarczku sodu (produkt absorpcji chemicznej siarkowodoru w roztworze ługu). W przypadku starszych technologii, z zastosowaniem mycia gazów wodą, powstają ścieki kwaśne, nie zawierające praktycznie siarkowodoru, jednak bogate w alkohole, ketony, aldehydy, zwłaszcza, aromatyczne oraz w

kwasy organiczne, fenole i polarne organiczne związki siarki oraz azotu. Ścieki obu rodzajów są kierowane do przemysłowej oczyszczalni ścieków, gdzie w „części chemicznej” ulegają w bardzo niewielkim stopniu obniżeniu ładunku zanieczyszczeń, natomiast, w części biologicznej są m.in., przyczyną pienienia strumienia wsadu ścieków do części biologicznej, a przede wszystkim niekorzystnych oddziaływań na tzw. osad czynny, szczególnie na wiosnę, w okresie początku „sezonu” produkcji asfaltów, dopóki nie nastąpi adaptacja organizmów osadu czynnego do „nowego” składu strumienia oczyszczanych ścieków, w których występują ścieki pooksydacyjne.

4. Jeszcze na terenie zakładów wytwarzających lepiszczą bitumiczną może dochodzić do emisji ekotoksycznych oraz złowonnych oparów. Dotyczy to emisji ze zbiorników magazynowych oraz instalacji nalewczych do ekspedycji produktów bitumicznych cysternami kolejowymi lub tzw. autocysternami. Sprzyja temu nie w pełni „hermetyczny” nalew produktów bitumicznych, ze stosunkowo dużej wysokości, wysoka temperatura nalewanego asfaltu, a niekiedy także, obecność skroplonej w cysternie wody. Badania wykonane w ramach niniejszej pracy wskazują na niezwykle specyficzną formę tych oparów, w skład których wchodzi mikrodrople asfaltu, para wodna i lotne związki organiczne. Badania wykonane wcześniej przez Kamińskiego, wykazały też, niezwykle silną agresywność korozyjną kondensatów mgły tych oparów, zawierającej wodę, na stal konstrukcyjną, a szczególnie na aluminium [221].

5. W celu nie dopuszczenia do wydzielania się siarkowodoru do atmosfery podczas tzw. „oddychania zbiorników”, a także podczas nie w pełni „hermetycznego” nalewu asfaltów do cystern, jednak przede wszystkim podczas budowy dróg, Grupa LOTOS SA zastosowała, ostatnio, specjalne dodatki do mas bitumicznych kierowanych do zbiorników magazynowych, wiążące H_2S w całkowicie nielotne siarczki nieorganiczne. Jednakże wiele wytwórni asfaltów, w których ma miejsce kraking termiczny w czasie produkcji - takich dodatków nie stosuje. Stąd na świecie zdarzają się zachorowania pracowników budujących drogi, spowodowane zatruciem siarkowodore. Problem, jest tym bardziej poważny, że w związku z obecnością w oparach asfaltu różnych innych złowonnych lotnych związków chemicznych, zapach siarkowodoru, mimo istnienia emisji H_2S , nie jest wyczuwany powonieniem w żadnym stężeniu;

6. Podczas oczyszczania ścieków pooksydacyjnych, realizowanego w zbiornikach otwartych, dochodzi do uwalniania części lotnych związków chemicznych, produktów krakingu termicznego i oksydacji, do atmosfery, które są przyczyną niezwyklej złowonności

tych ścieków. W przypadku oczyszczalni ścieków Grupy LOTOS SA, ten fakt „zmobilizował” Rafinerię do zastosowania przykrycia tych zbiorników dachem pływającym, a także do zastosowania specjalnego systemu wentylacji i odprowadzaniem gazów z wentylacji do pochodni zakładu.

7. Badania niniejszej pracy dotyczyły także składników ścieków pooksydacyjnych przede wszystkim z tego powodu, że w wodnych, a zwłaszcza alkalicznych ściekach tego typu, następuje zatrzymywanie polarnych i bardzo polarnych organicznych produktów krakingu termicznego pozostałości próżniowej, a szczególnie asfaltów utlenianych. Zbadanie składu ścieków, umożliwi szersze poznanie procesu krakingu termicznego oraz utleniania jego produktów w odniesieniu do powstawania polarnych i bardzo polarnych produktów organicznych. Również polarne substancje chemiczne, choć w znacznie mniejszym stopniu, niż składniki nisko i średnio polarne rozpuszczają się w asfalcie, jako produkcie technicznym używanym do produkcji dróg, czy warstw izolacyjnych.

8. Lepiszczą bitumiczne są transportowane do wytwórni mieszanek mineralno-asfaltowych (MMA), gdzie proces technologiczny polega na podgrzaniu asfaltu, w celu zmniejszenia jego lepkości i zmieszaniu z wysuszonym gorącym kruszywem. Temperatura mieszania od 135 do 180 °C. Oprócz mieszania z kruszywem, ma tam też miejsce mieszanie z dodatkami, stosowanymi przede wszystkim w celu zwiększenia adhezji masy bitumicznej do powierzchni kruszywa mineralnego. Podczas procesu wytwarzania MMA dochodzi do emisji zanieczyszczeń do powietrza tj. pyłów, głównie na etapie suszenia kruszywa, a także, oparów asfaltu. W wyniku termicznej utylizacji oparów, która coraz częściej ma miejsce w praktyce, do atmosfery emitowane są dwutlenek siarki, tlenki azotu i ditlenek węgla. W niewielkim stopniu, co stwierdza się w literaturze, może być też emitowany tlenek węgla.

9. Transport mieszanki mineralno asfaltowej do miejsca wykorzystania odbywa się z reguły ciężarówkami samowyladowczymi pod przykryciem. Podczas budowy nawierzchni dróg, mieszanka MMA w celu wbudowania jest rozkładana na przygotowane podłoże na gorąco. Obecność lotnych związków chemicznych, jako produktów krakingu termicznego, w tym także wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), w masie bitumicznej może powodować poważne konsekwencje środowiskowe, a także zdrowotne wobec pracowników. Ze względu na „otwarty” charakter prac podczas budowy dróg, ma miejsce bezpośrednia ekspozycja pracowników na opary zawierające groźne dla zdrowia substancje chemiczne.

10. Problem emisji oparów asfaltu podczas budowy dróg o nawierzchni bitumicznej znalazł, jak dotąd, największe zainteresowanie ze strony krajowych i międzynarodowych organizacji i agencji ochrony środowiska, a także środowiska naukowego - powstało wiele prac naukowych poświęconych badaniom emisji zanieczyszczeń powietrza towarzyszącej budowie dróg. Głównym celem badań była ocena bezpośredniego wpływu oparów na zdrowie pracujących na budowie robotników, a w mniejszym stopniu analizowana była emisja poszczególnych grup związków chemicznych do atmosfery. Niekiedy analizowano także zjawisko wymywania przez wodę niektórych związków chemicznych z nawierzchni bitumicznej.

11. Emitowane podczas budowy drogi opary asfaltu (ang. *bitumen fumes*) zawierają materię zawieszoną, na którą składają się pyły nieorganiczne i mikrokrople asfaltu, lotne związki chemiczne oraz – często - para wodna. W bilansie emisji towarzyszącej „operacjom drogowym” uwzględnia się też składniki dodatków do MMA (np. aminy alifatyczne). Niekiedy bierze się też pod uwagę spaliny pojazdów pracujących na budowie.

12. Pomimo wielu lat zainteresowania problemem określenia narażenia pracowników na opary asfaltu, do dzisiaj brak kompletnych i przekonujących wyników badań opisujących w sposób pełny to zjawisko. Brak również standardowych metodyk pozwalających na pełną i szczegółową ocenę emisji oparów asfaltu. Istniejące metodyki pozwalające na oznaczenie niektórych parametrów „grupowych” opisujących emisję. Zostały opracowane przez kilka instytucji (m.in. EPA, BGIA) zajmujących się problematyką oddziaływań środowiskowych. Porównywane między sobą wykazują znaczne różnice wyników. Zjawisko emisji oparów asfaltu w warunkach rzeczywistych charakteryzowano głównie z zastosowaniem parametrów, tj. TPM, TOM, BSM. Oznaczano także związki z grupy WWA. Stosunkowo niewiele uwagi poświęcano lotnej frakcji oparów asfaltu, powstającej w rezultacie krakingu termicznego i przemian chemicznych po nim następujących.

13. Ze względu na wyniki badań, alarmujących o ryzyku rakotwórczego efektu ekspozycji pracowników pracujących bezpośrednio przy budowie dróg na opary asfaltu, ta tematyka została podjęta przez organizacje uznawane za autorytety w dziedzinie zdrowia człowieka oraz chorób nowotworowych. Szereg prac na temat szkodliwości dla zdrowia oparów asfaltów, analizowanych m.in. przez NIOSH doprowadziło do konkluzji, że zebrane jak dotąd dane nie pozwalają na potwierdzenie związku pomiędzy rakiem płuc, a narażeniem na opary emitowane podczas budowy dróg, mimo, że taka zależność jest zauważalna dla mas

bitumicznych stosowanych do pokrywania dachów. Przekrojowe badania i analizy dotychczasowych prac prowadzone w Europie przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC) zwięźczone raportem końcowym w 2009 roku, również nie wykazały, aby istniały zgodne dowody, co do związku pomiędzy wskaźnikami narażenia dróg oddechowych lub skóry na opary asfaltu, a ryzykiem nowotworu płuc. Stwierdzono natomiast związek pomiędzy rakiem płuc, a paleniem papierosów oraz narażeniem na smołę węglową.

14. Badania profili emisji LZO dla materiałów bitumicznych wykazały, że wraz ze stopniem przetworzenia (utlenienia) asfaltu wzrasta wielkość emisji LZO. Przede wszystkim, jednak główną rolę odgrywa czas trwania krakingu termicznego i temperatura procesu panująca w reaktorze oksydacji. W oparach asfaltu zidentyfikowano ponad 130 lotnych związków chemicznych o zakresie temperatur wrzenia do ok. 300°C. Zakres identyfikacji nie jest pełny, ponieważ wielu składników nie udało się dotychczas zidentyfikować. Sumaryczne stężenie LZO w fazie nadpowierzchniowej badanych materiałów bitumicznych, w warunkach równowagi termodynamicznej w temperaturze 180°C, wyniosło ok. 120 mg/m³ dla surowej pozostałości próżniowej, a dla najsilniej utlenionego asfaltu 35/50 – ok. 1870 mg/m³.

15. Szerokie spektrum lotnych związków chemicznych występujących w oparach gorących materiałów bitumicznych, jak również zemulgowanych ścieków pooksydacyjnych, powoduje, że zastosowanie rozdzielania jednowymiarowego, nawet w przypadku stosowania wysokosprawnych kolumn kapilarnych do chromatografii gazowej, nie zapewnia rozdzielania wszystkich analitów. Uniemożliwia to, w wielu przypadkach, identyfikację związków na podstawie nowoczesnej biblioteki widm masowych. Jednakże, związki chemiczne zidentyfikowane w oparach asfaltów i w zemulgowanych ściekach alkalicznych, w ramach badań objętych niniejszą pracą, stanowią ok. 30% składników lotnych obecnych w oparach. Bardziej szczegółowa identyfikacja wymaga zastosowania wstępnego frakcjonowania substancji chemicznych na drodze selektywnej ekstrakcji ciecz-ciecz lub ekstrakcji do fazy stacjonarnej lub chromatografii cieczowej albo z eluentem w stanie nadkrytycznym, przed analizą GC-MS. Celowe wydaje się również, zastosowanie techniki dwuwymiarowej chromatografii gazowej. Tego rodzaju badania będą przedmiotem dalszych poszukiwań naukowych autora niniejszej pracy.

16. W skład oparów asfaltu wchodzi alkany (głównie n-alkany), cykloalkany, alkeny alifatyczne i cykloalkany, węglowodory aromatyczne, aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, alkohole, etery, lotne związki siarki i azotu. Wśród w/w składników na

szczególną uwagę zasługują: związki z grupy BTEX, styren, a także związki z grupy WWA, w tym szczególnie piren.

17. Powyższe rezultaty nie są zaskoczeniem, ponieważ z literatury dotyczącej problematyki produktów pirolizy oraz z informacji dotyczących składu grupowego asfaltu, można wnioskować, że piroliza pozostałości z destylacji próżniowej ropy naftowej w obecności tlenu z powietrza oraz pary wodnej, do takich produktów powinna prowadzić; Zaskoczeniem, natomiast, jest istnienie zaleceń sanitarnych, dotyczących badania emisji w środowisku pracy w kontakcie z materiałami bitumicznymi, które obejmuje jedynie badanie WWA i mgły asfaltu, a nie dotyczy ani benzenu, czy sumarycznej zawartości BTEX, ani wielu innych lotnych związków organicznych o poznanej toksyczności, a także brak w tych zaleceniach kontroli poziomu emisji siarkowodoru.

18. W porównaniu z oparami asfaltu, w zemulgowanych ściekach alkalicznych nie wykryto jedynie kwasów karboksylowych, co wynika z silnie zasadowego pH ścieków. W tych warunkach kwasy karboksylowe, które są oczywiście, obecne w ściekach występują w formie zdysocjowanej i nie są uwalniane do fazy nadpowierzchniowej ścieków, co korzystnie wpływa na obniżenie złowonności ścieków alkalicznych. Natomiast w niezemulgowanych tzw. „ściekach kwaśnych” pochodzących z instalacji oksydacji starszego typu, gdzie oczyszczanie gazów odlotowych jest wykonywane poprzez „mycie” gazów wodą, stwierdzono obecność kwasów organicznych [221]

19. Podczas nalewu asfaltów do autocystern decydujące znaczenie o wielkości emisji oparów ma sposób prowadzenia nalewu. W warunkach nalewu nie hermetycznego, podczas którego opary wydostają się z cysterny do atmosfery ma miejsce znacząca emisja oparów asfaltu. Oznaczona sumaryczna zawartość LZO w powietrzu w miejscu emisji podczas nie hermetycznego nalewu mieściła się w przedziale 1800-2800 mg/m³ powietrza, a zawartość mikrokropli asfaltu od 75 do 114 mg/m³ powietrza. W warunkach hermetycznego nalewu asfaltu, emisja w miejscu nalewu jest porównywalna, w zakresie LZO, z wartością tła. Nie stwierdza się obecności mikrokropli asfaltu w powietrzu. Porównanie wyników badań emisji na tzw. nalewaku asfaltu oraz w jego bezpośrednim sąsiedztwie, z wynikami badań podczas budowy dróg pokazuje, że w przypadku hermetyzacji nalewu asfaltów nie dochodzi do istotnego pogarszania jakości powietrza w miejscu badań, z powodu procesów nalewczych, a wartość tła wynika z emisji oparów pochodzenia naftowego z innych źródeł jak np. zbiorniki magazynowe.

20. Studia literatury pokazują, że w przypadku budowy dróg na otwartej przestrzeni wartości TPM mieszczą się w przedziale od 0,15 do 3,9 mg/m³. W przypadku pracy w tunelu ma miejsce wyższa zawartość TPM - od 1,8 do 39,4 mg/m³. Sumaryczne zawartości LZO stwierdzono w literaturze w przedziale od 0,38 do 7,3 mg/m³. Obecnie trwają przygotowania do wykonania serii odpowiednich badań podczas budowy dróg w okolicach Gdańska; Porównanie rezultatów uzyskanych w ramach tych badań z wynikami opisanymi w literaturze będzie przedmiotem publikacji.

21. Opracowane w ramach niniejszej pracy metodyki kontroli emisji substancji lotnych, w tym substancji złoonych i toksycznych, są możliwe do łatwej implementacji zarówno w laboratoriach zakładów przemysłowych, jak również w instytucjach ochrony środowiska do badania narażenia pracowników na związki chemiczne w środowisku pracy.

22. Opracowana, ramach badań niniejszej pracy oraz opublikowana [222] nowa metodyka wyznaczania rozkładu temperatury destylacji - ze względu na lepsze odwzorowanie charakterystyki destylacyjnej węglowodorów aromatycznych, a prawdopodobnie także bardziej polarnych składników, niż ma to miejsce w przypadku „klasycznej” metodyki wykonywania destylacji symulowanej (SIMDIS) - powinna znaleźć zastosowanie do wyznaczania rozkładu temperatury destylacji, w tym, dla oparów asfaltu, jednak przede wszystkim w kontroli jakości frakcji i produktów naftowych, a także innych, jak oleje jadalne, rozpuszczalniki organiczne itp.; Metodyka powinna, także, znaleźć bardzo ważne zastosowania preparatywne. Pełne potwierdzenie korzyści z jej stosowania w innych celach, niż analityka „naftowa”, a także w zastosowaniach preparatywnych wymaga jeszcze dalszych badań, które przekraczają ramy niniejszej pracy.

23. Wyniki badań niniejszej pracy mają także znaczenie dla przewidywania produktów pirolizy różnego rodzaju odpadów o charakterze węglowodorowym, takich, jak: odpady polimerów, tzw. „oleje przepracowane”, czy dla pirolizy gumy, w tym, wytwarzania tzw. benzyny pirolitycznej, albo innych paliw, a także tzw. destruktyw gumy”, otrzymywanych w rezultacie pirolizy. W tych przypadkach zamierzonego stosowania pirolizy, powstają podobne związki chemiczne - szczególnie olefiny i węglowodory aromatyczne - jak podczas procesu pirolizy w kotle kolumny destylacji próżniowej. Jednakże, ze względu na znacznie prostszy skład grupowy i chemiczny „surowca” podlegającego pirolizie, a także kontrolę warunków procesu ukierunkowaną na uzyskiwanie wysokich wydajności określonych produktów, spektrum powstających związków chemicznych jest znacznie mniejsze.

8. ABSTRACT AND CONCLUSIONS

The purpose of this dissertation is to analyze and study the environmental impact of production technologies, storage, distribution and the use of bituminous binders, of petroleum origin, which are used for asphalt road paving processes. Particular attention was paid to the problem of the thermal cracking, which in practice takes place always during vacuum distillation of crude oil, but also during the oxidation process of the bitumen. A special attention was paid also to the bitumen fumes emission during the tank filling operation with hot bitumen. The literature review concerning the issue of emission and imission in respect with the bitumen technology beginning from the vacuum distillation of crude oil up to the stage of roads paving, includes also the problems with the methodology of such research, including the steps of sampling and sample preparation for the analysis.

The theoretical part presents the state of knowledge about the technology of manufacture, storage, distribution and use of bituminous binders. The environmental impact of individual stages of the "life cycle" of bituminous binders ranging their production to the stage of road construction was analyzed. Methodologies of bitumen fumes emissions assessment were also described in details. A summary of previous studies, including the results of previous studies performed before the research of this thesis made with cooperation of Grupa LOTOS SA – R&D Team (including the author of this work) under the leadership of prof. M. Kaminski, regarding to the research of bitumen fumes emissions into the air as well as studies of their impact on human health is also presented.

The experimental part describes the methods used in this thesis. A techniques used for sample preparation, separation of the analytes as well as methods of identification and quantitative analysis have been described. For each methodology the determination of the validation parameters was described in the paper along with the determined set of the validation values.

In studies a special attention was paid to almost completely ignore in the literature fact of the thermal cracking which takes place during the vacuum distillation as well as oxidation process. Consequently, although the raw residuum from vacuum distillation is a material having an initial boiling point of about 500° C, resulting from the thermal cracking, a number of volatile and semi volatile compounds is produced. The most of the volatiles is released from the bitumen during oxidation and then removed from the waste gases by the waste gases

scrubbing. However, some part of volatiles remains dissolved in the bitumen, and can be released during the stages of storage, distribution and use for road paving.

The studies described in this doctoral thesis were carried out in laboratory and real conditions (i.e. conducted field research in areas of potential emissions of asphalt or postoxidative effluent fumes into the atmosphere) and included the development of methods for sample collection and analytes enrichment, identification and the control of the content of chemicals in the fumes of bitumen and post-oxidative effluents, in which mainly polar and very polar compounds, especially acidic, are present due to its absorption in alkaline solution. The developed methods were used for a number of detailed comparative analysis of the composition of the tested materials, volatile organic compounds profiling, and assessment of the vapors malodourness. Also the magnitude of the emissions and air quality has been assessed in places where air pollution can occur with volatile components (produced during the thermal cracking of the vacuum residuum at the stages of vacuum distillation and oxidation process) generated from hot bitumen.

In this paper, the following modern analytical techniques have been used:

- Sampling and sample preparation:
 - in the laboratory research of the bitumen samples a static (SHS) and dynamic (DHS) headspace technique have been used and for the post-oxidative effluents a SHS, DHS as well as liquid-liquid extraction (LLE) have been used,
 - a sampling of the fumes in real conditions has been made with the use of TEDLAR bags and sorption tubes with silanized wool (trapping of the non-volatile fraction of the fumes) and with TENAX[®] TA sorbent (trapping of the volatiles). In the case of samples collected with the sorption tubes, the analytes were released from sorbent with the use of thermal desorption.
- The separation of the compounds present in the bitumen and post-oxidative effluents vapor phase has been made by techniques:
 - gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) – determination of the total concentration of VOCs,
 - gas chromatography with pulsed flame photometric detector (GC-PFPD) – identification and determination of volatile sulfur compounds (VSCs),

- gas chromatography with nitrogen phosphorous detector (GC-NPD) – identification and determination of the volatile nitrogen compounds (VNCs),
 - gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) – detailed identification of volatile compounds present in the fumes,
 - gel permeation chromatography/size exclusion chromatography with refractive index detector(GPC/SEC-RID) - determination of the total concentration of non-volatile part of bitumen fumes,
 - reversed phase high performance liquid chromatography with UV-VIS diode array detector and RID (RP-HPLC-UV-VIS/DAD-RID) – post-oxidative effluents group composition (regarding to its hydrophobicity) determination.
- In the studies on the use of an empty fused silica capillary column with deactivated inner surface for boiling point distribution determination by simulated distillation (SIMDIS) a gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) was used.

Based on the performed literature studies and the results of the experimental studies following conclusions have been made.

1. Thermal cracking, which occurs in the bottom of the vacuum distillation column, leads to the formation of unsaturated hydrocarbons, especially olefins and aromatic hydrocarbons, mainly from a BTEX group, as well as ammonia and hydrogen sulfide and other organic sulfur and nitrogen compounds. A polycyclic aromatic compounds (PACs), including unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), especially pyrene and benzo(a)pyrene are produced. The main part of very volatile products of the thermal cracking, formed during the vacuum distillation of crude oil, is removed through a vacuum maintaining system of the vacuum distillation column, and then water washing system. The most of the organic volatiles and semi volatiles is removed with the non-condensibles from the top of the column. However, some part of the thermal cracking products remains dissolved in the vacuum residue and it is introduced to the installation of bitumen oxidation, where is converted to other compounds due to the oxidation in the presence of hot air and steam.

2. During the oxidation process, also, at the heating elements, a partial thermal cracking takes place, resulting in the formation of unsaturated compounds, which undergo further conversions during oxidation creating a wide range of volatile compounds such as aliphatic and aromatic compounds: alcohols, ketones, aldehydes and acids as well as ethers and phenols and volatile sulfur and nitrogen compounds. Big amounts of hydrogen sulfide are

also produced. In smaller amounts a carbon monoxide (CO) and carbonyl sulfide (COS) are formed as well. The resulting volatile compounds are partially removed from the reactor along with hot air and steam, and the rest remains dissolved in the bitumen.

3. In the case of waste gases from bitumen oxidation reactors with a solution of sodium hydroxide a strongly alkaline post oxidative effluents are formed. They are containing an oil condensate (hydrocarbons containing from a few to several carbon atoms in the chain), among others very high concentration of sodium sulfide (the product of chemical absorption of hydrogen sulfide in a solution of sodium hydroxide). The older technologies, where a gas cleaning is made by using water, the formed sewages are acidic. They contain almost no hydrogen sulfide, but they are rich in alcohols, ketones, aldehydes, especially aromatic and organic acids, phenols and polar organic compounds of sulfur and nitrogen. Both types of sewage are cleaned with the use of industrial wastewater treatment plant. During the "chemical part" of the treatment the load of pollutants reduction is very low. At the biological stage of the treatment such sewages make problems due to the cause of foaming stream. The biggest problems occur in the spring, during the beginning of the bitumen production "season" until the adaptation of activated sludge organisms to the "new" composition of the treated wastewater stream, which contain the post oxidative effluents.

4. Even in the bituminous manufacturing plants there are a few possibilities of the eco-toxic and malodor bitumen fumes emission to the atmosphere. The emissions can take place from storage tanks and tank-filling installations of the products. The expedition of the bitumen is made by rail tanks or trucks or tankers. The emission is enhanced by filling with a relatively high altitude, high temperature of the bitumen as well as the contact of the hot bitumen with condensed water which sometimes in present in the tank. The research revealed a very specific form of the fumes which include micro droplets of asphalt, water vapor and volatile organic compounds. A study made earlier by M. Kaminski, showed also a very strong aggressive corrosion of the vapor condensate, containing water, to the structural steel and particularly for aluminum [221].

5. In order to prevent the emission of hydrogen sulfide to the atmosphere during a so-called " tanks breathing ", and when not fully "hermetic" tank filling of bitumen to the tanks, but especially during the road paving, Grupa LOTOS SA recently applied, a special additives for bitumen which allow to bind of H₂S in a completely non-volatile inorganic sulfides. However, many asphalt plants, where the thermal cracking during the production takes place - do not apply such additives. Thus, in the world accidents of hydrogen sulfide

poisoning of the workers are reported. The problem is even more serious, because in the case of presence in the bitumen fumes of various other odorous volatile compounds, the smell of hydrogen sulfide, despite the existence of H₂S, is not sensed at any concentration.

6. Also during the wastewater treatment carried out in open tanks, the free release of volatile compounds, products of the thermal cracking and oxidation, into the atmosphere can take place, which are the result of a high malodourness of the sewages. In the case of wastewater treatment plants of Grupa LOTOS SA, this fact was a reason to cover the open tanks with a so-called floating roofs, as well as to apply a special ventilation system and gas discharges from ventilation to the thermal treatment.

7. Studies of this work also included a research on the composition of the postoxidative effluents. Primarily because, the polar and highly polar organic compounds – products of the thermal cracking of vacuum residues, especially oxidized bitumen – are retained in the sewages. A research on the composition of the wastewater enables wider knowledge of a thermal cracking and oxidation process with regard to formation of polar and highly polar organic products. Also, polar chemicals, but with a much lesser degree than the components of low and medium polar are dissolved in bitumen.

8. The bitumen is transported to the asphalt mixing plant. The process consists in heating the bitumen to reduce its viscosity and mixing it with hot dried aggregate. Temperature of the mixed streams is from 135 to 180°C. The process of producing asphalt mix is carried out with heated bitumen that is mixed with aggregates and additives. During the manufacturing process an emission of air pollutants such as dust (especially during dry aggregate) and asphalt fumes occurs. As a result of thermal treatment of the waste gases sulfur dioxide, nitrogen oxides and carbon dioxide. In a small degree, what is stated in the literature, also carbon monoxide can be emitted to the atmosphere.

9. Transport of the produced asphalt mix to the place of its use usually is made by self-dumping covered trucks. During the road construction process, for distribution and incorporation in the construction place a hot asphalt is used. The presence in the bitumen of volatile organic compounds, as well as potentially other products of the thermal cracking such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), has also much further serious environmental consequences. Due to the "open" nature of the work during the road construction, there is a direct exposure of workers working at road works on the vapors which may contain chemicals dangerous to their health.

10. The problem of the vapor emissions during the construction of asphalt roads with bituminous pavements was, by far, the greatest interest from national and international organizations and environmental agencies as well as the scientific community, which resulted in a number of scientific works devoted to the study of air pollutant emissions accompanying of the road construction processes. The main purpose of the study was to assess the direct effect of fumes on the health of construction site workers, and to a lesser extent, to analyze the emissions of different groups of chemical compounds into the atmosphere. Sometimes, also the leaching phenomenon of some chemical compounds from bituminous pavement was analyzed.

11. The bitumen fumes emitted during the construction contains suspended matter, which consists of inorganic dusts and micro droplets of asphalt, volatile organic compounds, water vapor, and sometimes also other chemicals, such as hydrogen sulfide. The balance of emissions accompanying road operations shall also be issued to the additional components of the asphalt mix (such as aliphatic amines), and the exhaust of vehicles operating on the site.

12. Despite years of interest in the problem of quantitative determination of workers' exposure to asphalt fumes, to date there is no complete survey results in a quantitative way to describe this phenomenon. There are also no standard methodologies which allow for a full and detailed assessment of the emission of asphalt fumes. Existing methods for the determination of certain "group" parameters to describe the issue, developed by several institutions dealing with environmental issues, compared with each other reveals a significant differences in the results of determinations. The phenomenon of emission of asphalt fumes in real conditions is mainly characterized using parameters, such as TPM, TOM, and BSM. Also determined from a group of PAH compounds. Relatively little attention has been given the volatile fractions of asphalt fumes.

13. Due to the results of alarming studies of the carcinogenic effect risk of exposure of workers to asphalt fumes, this theme was taken up by organizations recognized as authorities in the field of human health and cancer. A number of papers on the health dangers of bitumen fumes, analyzed, among others NIOSH has led to the conclusion that the data collected so far do not allow to confirm the association between lung cancer and exposure to the fumes emitted during road construction. However, this dependence is visible to the asphalt used for roofing. Cross-sectional studies and analysis of previous work carried out in Europe by the International Agency for Research on Cancer (IARC) topped the final report in 2009, also showed that there was consistent evidence to date regarding the relationship between

indicators of exposure to respiratory tract or skin, and lung cancer risk. There has been found a relationship between lung cancer and cigarette smoking and exposure to coal tar.

14. A comparison of VOC emission profiles of bituminous materials has shown that with the degree of processing (oxidation) of asphalt the VOC emissions increased. First of all, the duration of thermal cracking and temperature of the oxidation process, however, plays the major role. More than 130 VOCs has been identified in the asphalt fumes, with distillation temperature up to 300°C. Range of identification is not complete, because many components could not be identified yet. Total concentration of VOCs determined in the headspace phase of bituminous materials, under thermodynamic equilibrium at 180° C, was about 120 mg/m³ for raw vacuum residue, and for the most oxidized bitumen 35/50 - 1870 mg/m³.

15. A wide range of volatile chemical compounds present in the fumes of hot bitumen, as well as postoxidative effluents makes that the use of one-dimensional separation does not provide the separation of all analytes, even when high-performance capillary columns for gas chromatography are used. This makes impossible in many cases to identify the compounds by mass spectrum. For this reason, compounds identified in the research covered by this work represent about 30% of the volatile components present in the fumes. A more detailed identification requires a preliminary fractionation of chemical substances through selective liquid-liquid extraction or solid phase extraction (SPE) or liquid chromatography as well as supercritical fluid chromatography (SFC) before analysis by GC-MS. It seems appropriate to also use two-dimensional gas chromatography techniques. Such research will be part o scientific interests of the author of this thesis in the future.

16. The composition of the bitumen fumes includes alkanes (mainly n-alkanes), cycloalkanes, alkenes, aromatic hydrocarbons, aldehydes, ketones, carboxylic acids, alcohols, ethers, volatile sulfur and nitrogen compounds. Among the above-mentioned components, for a special attention deserve: a group of chemical compounds of BTEX, styrene, and PAHs, particularly pyrene.

17. The above results are not surprising because from the literature on the pyrolysis products and the information on the group composition of asphalt, it can be concluded that the pyrolysis of vacuum residuum in the presence of oxygen from air and water vapor, can result in such products. In this case, surprising, is the existence of sanitary recommendations concerning imission control in the working environment in contact with bituminous materials, which includes only the control of only PAHs and particulate matter

from bitumen fumes asphalt concentration, and does not affect either benzene or total BTEX content. The second is the lack of recommendations for the control of many other volatile organic compounds with a known toxicity as well as imission levels control of hydrogen sulfide.

18. In comparison to bitumen fumes, in the emulsified alkaline postoxidative effluents only the carboxylic acids were not detected, due to the highly alkaline pH of the effluent. Under these conditions, carboxylic acids, which are obviously present in sewage, are in dissociated form and are not released into the headspace phase of the effluent. This is beneficial due to the reduction of the alkaline effluents malodourness. However, in the so-called non-emulsified "acidic wastes" formed as a waste from an older installation of the bitumen oxidation, where the flue gases cleaning is done by "washing" the waste gases with water, the presence of organic acids has been confirmed [221].

19. In the real conditions during the bitumen tank-filling to the road tanks the decisive importance for the emission of the fumes has a way of the filling process. When the tank-filling is not hermetic, the vapors are released from the tank into the atmosphere, there is a significant emission of the asphalt fumes. The determined total VOC concentration in the air during non hermetic operation was in the range 1800-2800 mg/m³ of air, and bitumen microdroplets concentration was 75-114 mg/m³ of air. In hermetic conditions the imission of VOCs is comparable to the background value, and no bitumen microdroplets have been detected in the air. A comparison of the results of imission at the tank-filling installation and in its immediate vicinity with the results of the road construction shows that in the case of encapsulation of tank-filling processes there is no significant deterioration of air quality in the place of research, because of tank-filling processes, and the background level results only from other sources of refinery origin such as storage tanks.

20. A review of previously published data reveals, that in the case of road construction while working in an open area TPM values ranged from 0,15 to 3,9 mg/m³. In the tunnel there is higher content of TPM - from 1,8 to 39,4 mg/m³. The total VOC content is in the range from 0,38 to 7,3 mg/m³. Currently preparations are ongoing to make a series of studies the road paving in Gdansk. A comparison of results obtained in this study with those described in the literature will be a subject of prepared paper.

21. The methods developed in this thesis of the volatile compounds emissions control, including toxic and odorous substances, are available for easy implementation in both

the industrial laboratories, as well as in institutions of environmental protection for risk assessment of the workers on the exposure of bitumen fumes in workplaces.

22. The new methodology of determining the boiling point distribution, with the use of empty fused silica column, due to the more accurate match of the distillation characteristic for aromatic hydrocarbons, than is the case of using the "classical" method for performing the simulated distillation (SIMDIS), should be used both to determine the boiling point distribution of the bitumen fumes, but above all for quality control of the petroleum products and fractions, as well as other technical products like oils, organic solvents. The method is already described in the published paper [222]. The methodology should find also very important applications in preparative scale separations. Full confirmation of the benefits of its use for other purposes than the petroleum analytics, as well as preparative applications, requires further research, which exceed the scope of this work.

23. The results of this work are also important for predicting the pyrolysis products of various types of hydrocarbon nature wastes, such as wastes of polymers, a so called. "exhausted oils," or for the pyrolysis of rubber, pyrolytic gasoline or other fuels, obtained as a result of pyrolysis. In these cases, the intended use of pyrolysis, will produce similar chemical compounds - especially olefins and aromatic hydrocarbons - like during the pyrolysis process in the bottom of the vacuum distillation column. However, due to the much simpler chemical and group composition of the batch stream used for pyrolysis, and the control of process conditions aimed for obtaining high yields of specific products, the resulting spectrum of chemicals is much smaller.

LITERATURA

1. J. Read, D. Whiteoak, The Shell Bitumen Handbook fifth edition, Thomas Telford Publishing, 2003.
2. Ippolitov, E. V.; Grudnikov, I. B., Asphalt production technology. Recent history and old problems. *Chem. Technol. Fuels Oils*, **2000**, *36*, 235-244.
3. Grudnikov, I. B.; Ippolitov, E. V.; Grudnikova, Y. I., Asphalt production technology from engineering art to science. *Chem. Technol. Fuels Oils*, **2004**, *40*, 370-381.
4. Isacson, U.; Lu, X., Testing and appraisal of polymer-modified road bitumens - state-of-the-art. *Mater. Struct.*, **1995**, *28*, 139-159.
5. Gawęł, I.; Kalabińska, M.; Piłat, J., *Asfalty drogowe*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, 2001.
6. Burstyn, I.; Randem, B.; Lien, J.E.; Langard, S.; Kromhout, H., Bitumen, polycyclic aromatic hydrocarbons and vehicle exhaust: exposure levels and controls among norwegian asphalt workers. *Ann. Occup. Hyg.*, **2002**, *46*, 79-87.
7. Brandt, H.; Lafontaine, M.; Kriech, A. J.; De Groot, P.; Bonnet, P.; Binet, S.; Wissel, H.; Morele, Y.; Nunge, H.; Castegnaro, M., Inhalation study on exposure to bitumen fumes Part 2: Analytical results at two exposure levels. *Ann. Occup. Hyg.*, **2000**, *44*, 31-41.
8. Blomberg, J.; de Groot, P. C.; Brandt, H. C. A.; van der Does, J. J. B.; Schoenmakers, P. J., Development of an on-line coupling of liquid-liquid extraction, normal-phase liquid chromatography and high-resolution gas chromatography producing an analytical marker for the prediction of mutagenicity and carcinogenicity of bitumen and bitumen fumes. *J. Chromatogr. A*, **1999**, *849*, 483-494.
9. Rasoulzadeh, Y.; Mortazavi, S. B.; Yousefi, A. A.; Khavanin, A., Decreasing polycyclic aromatic hydrocarbons emission from bitumen using alternative bitumen production process. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *185*, 1156-1161.
10. Trumbore, D.; Osborn, L.; Blackburn, G.; Niebo, R.; Kriech, A.; Maxim, L. D., Effect of oxidation and extent of oxidation on biologically active PACs in asphalt products. *Inhalation Toxicol.* **2011**, *23*, 745-761.
11. Ventura, A.; Jullien, A.; Moneron, P., Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from a hot-mix drum, asphalt plant: study of the influence from use of recycled bitumen. *J. Environ. Eng. Sci.*, **2007**, *6*, 727-734.

12. Trumbore, D. C., The magnitude and source of air emissions from asphalt blowing operations. *Environ. Prog.*, **1998**, *17*, 53-59.
13. Trumbore, D. C., Estimates of air emissions from asphalt storage tanks and truck loading. *Environ. Prog.*, **1999**, *18*, 250-259.
14. **Boczkaj, G.**; Kamiński, M.; Przyjazny, A., Process Control and Investigation of Oxidation Kinetics of Postoxidative Effluents Using Gas Chromatography with Pulsed Flame Photometric Detection (GC-PFPD). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 12654 – 12662.
15. Deygout, F., Volatile Emissions from Hot Bitumen Storage Tanks. *Environ. Prog. Sustainable Energy*, **2011**, *30*, 102-112.
16. Davie, F. M.; Mores, S.; Nolan, P. F.; Hoban, T. W. S., Evidence of the oxidation of deposits in heated bitumen storage tanks. *J. Loss Prev. Process Ind.*, **1993**, *6*, 145-150.
17. Davie, F. M.; Nolan, P. F.; Hoban, T. W. S., Study of iron sulfide as a possible ignition source in the storage of heated bitumen. *J. Loss Prev. Process Ind.*, **1993**, *6*, 139-143.
18. U.S. Environmental Protection Agency, *5th edition of AP-42 Emission Factors*, 1995; adres strony internetowej: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/index.html> (data dostępu 26.02.2012).
19. Best available techniques to reduce emissions from refineries, CONCAWE report 99/01.
20. U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/related/di1.pdf> (data dostępu 29.02.2012)
21. <http://www.biturox.com/353.0.html> (data dostępu 29.02.2012)
22. Chauhan, S. K.; Sharma, S.; Shukla, A.; Gangopadhyay, S., Recent trends of the emission characteristics from the road construction industry. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2010**, *17*, 1493-1501.
23. Hot mix asphalt plants – Emission assessment report, Environmental protection agency, EPA, EPA-454/R-00-019, 2000, <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/related/ea-report.pdf> (data dostępu 1.03.2012)
24. Gasthauer, E.; Maze, M.; Marchand, J. P.; Amouroux, J., Characterization of asphalt fume composition by GC/MS and effect of temperature. *Fuel*, **2008**, *87*, 1428-1434.
25. Jullien, A.; Gaudefroy, V.; Ventura, A.; de la Roche, C.; Paranhos, R.; Moneron, P., Airborne Emissions Assessment of Hot Asphalt Mixing Methods and Limitations. *Road Mater. Pavement*, **2010**, *11*, 149-169.

26. Ruehl, R.; Musanke, U.; Kolmsee, K.; Priess, R.; Breuer, D., Bitumen emissions on workplaces in Germany. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 77-86.
27. Lee, W.J.; Chao, W.H.; Shih, M.; Tsai, C.H.; Chen, T.J.; Tsai, P.J., Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from batch hot mix asphalt plants. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38*, 5274-5280.
28. Kalabińska, M., Piłat, J., Radziszewski, P. Technologia materiałów i nawierzchni drogowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2003.
29. Franzen, M. R.; Trumbore, D. C., Reduction of asphalt fumes in roofing kettles. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, *34*, 2582-2586.
30. Kriech, A. J.; Osborn, L. V.; Trumbore, D. C.; Kurek, J. T.; Wissel, H. L.; Rosinski, K. D., Evaluation of worker exposure to asphalt roofing fumes: Influence of work practices and materials. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2004**, *1*, 88-98.
31. Parker, C. M.; Schreiner, C. A.; Hallmark, N.; Kriech, A. J.; Osborn, L. V.; Fuhst, R.; Buschmann, J.; Ernst, H.; Hansen, T.; Pohlmann, G.; Preiss, A.; Ziemann, C., Evaluation of reproductive/developmental and repeated dose (subchronic) toxicity and cytogenetic effects in rats of a roofing asphalt fume condensate by nose-only inhalation. *Regul. Toxicol. Pharm.*, **2011**, *59*, 445-453.
32. Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., Sources of fine organic aerosol .7. Hot asphalt roofing tar pot fumes. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, *31*, 2726-2730.
33. Kriech, A. J.; Kurek, J. T.; Osborn, L. V.; Wissel, H. L.; Sweeney, B. J., Determination of polycyclic aromatic compounds in asphalt and in corresponding leachate water. *Polycyclic Aromat. Compd.*, **2002**, *22*, 517-535.
34. Levin, J. O.; Jarvholm, B., Asphalt fumes: exposure to PAH and amines. *Am. J. Ind. Med.*, **1999**, *Suppl 1*, 147-148.
35. Brandt, H. C. A.; Degroot, P. C.; Molyneux, M. K. B.; Tindle, P. E., Sampling and analysis of bitumen fumes. *Ann. Occup. Hyg.*, **1985**, *29*, 27-30.
36. Ekstrom, L. G.; Kriech, A.; Bowen, C.; Johnson, S.; Breuer, D., International studies to compare methods for personal sampling of bitumen fumes. *J. Environ. Monit.*, **2001**, *3*, 439-445.
37. Deygout, F.; Le Coutaller, P., Field Sampling Investigations Within the Road Paving Industry. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2010**, *7*, 103-108.

38. Benzene solubles and total particulate (asphalt fume): Method 5042. *NIOSH manual of analytical methods*, NIOSH, 1998.
39. Breuer, D., Bitumen. BGIA Method 6305-1 Berlin. *BGIA Working Folder*, 2008.
40. Burstyn, I.; Kromhout, H.; Cruise, P.J.; Brennan, P., Designing an international industrial hygiene database of exposures among workers in the asphalt industry. *Ann. Occup. Hyg.*, **2000**, *44*, 57–66.
41. Breuer, D.; Hahn, J.-U.; Hober, D.; Emmel, C.; Musanke, U.; Ruhl, R.; Spickenheuer, A.; Raulf-Heimsoth, M.; Bramer, R.; Seidel, A.; Schilling, B.; Heinze, E.; Kendzia, B.; Marczyński, B.; Welge, P.; Angerer, J.; Bruning, T.; Pesch, B., Air sampling and determination of vapours and aerosols of bitumen and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Human Bitumen Study. *Arch. Toxicol.*, **2011**, *85 Suppl 1*, S11-20.
42. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by HPLC: Method 5506. *NIOSH Manual of Analytical Methods*, NIOSH, 1988.
43. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by GC: Method 5515. *NIOSH Manual of Analytical Methods*, NIOSH, 1994.
44. Polycyclic Aromatic Compounds, Total (PACs): Method 5800. *NIOSH Manual of Analytical Methods*, NIOSH, 1998.
45. Gilgenast, E.; **Boczkaj, G.**; Przyjazny, A.; Kamiński, M., Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, *401*, 1059-69.
46. Burstyn, I.; Boffetta, P.; Kauppinen, T.; Heikkilä, P.; Svane, O.; Partanen, T.; Stucker, I.; Frentzel-Beyme, R.; Ahrens, W.; Merzenich, H.; Heederik, D.; Hooiveld, M.; Langard, S.; Randem, B. G.; Jarvholm, B.; Bergdahl, I.; Shaham, J.; Ribak, J.; Kromhout, H., Estimating exposures in the asphalt industry for an international epidemiological cohort study of cancer risk. *Am. J. Ind. Med.*, **2003**, *43*, 3-17.
47. Burstyn, I.; Kromhout, H.; Kauppinen, T.; Heikkilä, P.; Boffetta, P., Statistical modeling of determinants of historical exposure to bitumen and polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers. *Ann. Occup. Hyg.*, **2000**, *44*, 43–56.
48. Melius, J., Asphalt - A continuing challenge. *Am. J. Ind. Med.*, **2003**, *43* (3), 235-236.
49. Hugener, M.; Emmenegger, L.; Mattrel, P., Hot-Recycling of Tar-Containing Asphalt Pavements Emission Measurements in the Laboratory and in the Field. *Road Mater. Pavement*, **2010**, *11*, 29-46.

50. Greenspan, C.A.; Moure-Eraso, R.; Wegman, D.H.; Oliver, L.C., Occupational hygiene characterization of a highway construction project: a pilot study. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, **1995**, *10*, 50-58.
51. Hicks, J.B., Asphalt industry cross-sectional exposure assessment study. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, **1995**, *10*, 840-848.
52. Gamble, J.F.; Nicolich, M.J.; Barone, N.J.; Vincent, W.J., Exposure-response of asphalt fumes with changes in pulmonary function and symptoms. *Scand. J. Work Environ. Health* **1999**, *25*, 186-206
53. Monarca, S.; Pasquini, R.; Scassellati Sforzolini G.; Savino, A.; Bauleo, F.A.; Angeli, G., Environmental monitoring of mutagenic/carcinogenic hazards during road paving operations with bitumens. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **1987**, *59*, 393-402.
54. Burstyn, I.; Kromhout, H., Are all the members of a paving crew uniformly exposed to bitumen fume, organic vapour and benzo(a)pyrene? *Risk Anal.*, **2000**, *20*, 653-663.
55. Posniak, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the occupational environment during exposure to bitumen fumes. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2005**, *14*, 809-815.
56. Spickenheuer, A.; Ruhl, R.; Hober, D.; Raulf-Heimsoth, M.; Marczynski, B.; Welge, P.; Breuer, D.; Gabriel, S.; Musanke, U.; Rode, P.; Heinze, E.; Kendzia, B.; Bramer, R.; Knecht, U.; Hahn, J. U.; Bruning, T.; Pesch, B., Levels and determinants of exposure to vapours and aerosols of bitumen. *Arch. Toxicol.*, **2011**, *85* (Suppl. 1), S21–S28.
57. Raulf-Heimsoth, M.; Pesch, B.; Rühl, R.; Brüning, T., The Human Bitumen Study: executive summary. *Arch. Toxicol.* **2011**, *85* (Suppl. 1), S3–S9.
58. Preiss, A.; Koch, W.; Kock, H.; Elend, M.; Raabe, M.; Pohlmann, G., Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats - Part 1: Workplace samples and validation criteria. *Ann. Occup. Hyg.*, **2006**, *50*, 789-804.
59. Grob, R.L.; Barry, E.F., Modern practice of gas chromatograph, 4th edition, John Wiley & Sons. 2004.
60. Jongeneelen, F.J.; Scheepers, P.T.J.; Groenendijk, A.; Vanaeris, L.; Anzion, B.; Bos, R.P.; Veenstra, S.J., Air borne concentrations: skin contamination and urinary metabolite excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers exposed to coal tar derived road tars. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **1988**, *49*, 600–607.
61. Roussis, S. G.; Fitzgerald, W. P., Gas Chromatographic Simulated Distillation-Mass Spectrometry for the Determination of the Boiling Point Distributions of Crude Oils. *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1400-1407.

62. Durand, J. P.; Bré, A.; Béboulène, J. J.; Ducrozet, A.; Carbonneaux, S., Improvement of Simulated Distillation Methods by Gas Chromatography in Routine Analysis. *Oil Gas Sci. Technol.*, **1999**, *54*, 431.
63. Reddy, K. M.; Wei, B.; Song, C., High-temperature simulated distillation GC analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst. *Catal. Today*, **1998**, *43*, 187.
64. Namieśnik, J.; Kozłowski, E., Comparative Study of Breakthrough Volumes BTV on Various Sorbents. *Anal. Chem.*, **1982**, *311*, 581 – 584.
65. Heikkala, P.; Riitta, R.; Hameila, M.; Nykyri, E.; Praffii, P., Occupational exposure to bitumen during road paving. *Aiha J.*, **2002**, *63*, 156–165.
66. Brown, R. H.; Purnell, C. J., Collection and analysis of trace organic vapor pollutants in ambient atmospheres - performance of a TENAX-GC adsorbent tube. *J. Chromatogr.* **1979**, *178*, 79-90.
67. Harper, M., Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *J. Chromatogr. A*, **2000**, *885*, 129-151.
68. Schiffman, S. S.; Bennett, J. L.; Raymer, J. H., Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina. *Agr. Forest Meteorol.*, **2001**, *108*, 213-240.
69. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M., Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 686-694.
70. Dejean, S.; Raynaud, C.; Meybeck, M.; Della Massa, J.-P.; Simon, V., Determination of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in the toulouse area (France) by gas chromatography-mass spectrometry. *Fresen. Environ. Bull.*, **2008**, *17* (10B), 1697-1704.
71. Huynh, C. K.; Duc, T. V.; Deygout, F.; Le Coutaller, P.; Surmont, F., Identification and quantification of pah in bitumen by GC-ion-trap MS and HPLC-fluorescent detectors. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **2007**, *27*, 107-121.
72. Dejean, S.; Raynaud, C.; Meybeck, M.; Della Massa, J.-P.; Simon, V., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites. *Environ. Monit. Assess.*, **2009**, *148*, 27-37.
73. Kriech, A.; Kurek, J.; Osborn, L.; Blackburn, G.; Fehsenfeld, F., Bio-directed fractionation of laboratory-generated asphalt fumes: Relationship between composition and carcinogenicity. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **1999**, *14*, 189-199.

74. Kriech, A. J.; Kurek, J. T.; Wissel, H. L.; Osborn, L. V.; Blackburn, G. R., Evaluation of worker exposure to asphalt paving fumes using traditional and nontraditional techniques. *Aiha J.*, **2002**, *63*, 628-635.
75. Roy, T. A.; Kriech, A. J.; Mackerer, C. R., Percutaneous absorption of polycyclic aromatic compounds from bitumen fume condensate. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 137-143.
76. Vu-Duc, T.; Huynh, C. K.; Lafontaine, M.; Bonnet, P.; Binet, S., A spectrophotometric method for the determination of organic soluble matter in bitumen fumes. *Appl. Occup. Environ Hyg.*, **2002**, *17*, 495-500.
77. Kriech, A. J.; Kurek, J. T.; Wissel, H. L., Effects of mode of generation on the composition of asphalt fumes. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **1999**, *14*, 179-188.
78. Kriech, A. J.; Osborn, L. V.; Wissel, H. L.; Redman, A. P.; Smith, L. A.; Dobbs, T. E., Generation of bitumen fumes using two fume generation protocols and comparison to worker industrial hygiene exposures. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 6-19.
79. Gaudefroy, V.; Viranaiken, V.; Paranhos, R.; Jullien, A.; de La Roche, C., Laboratory Assessment of Fumes Generated by Bituminous Mixtures and Bitumen. *Road Mater. Pavement.*, **2010**, *11*, 83-100.
80. Binet, S.; Bonnet, P.; Brandt, H.; Castegnaro, M.; Delsaut, P.; Fabries, J. F.; Huynh, C. K.; Lafontaine, M.; Morel, G.; Nunge, H.; Rihn, B.; Duc, T. V.; Wrobel, R., Development and validation of a new bitumen fume generation system which generates polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations proportional to fume concentrations. *Ann. Occup. Hyg.*, **2002**, *46*, 617-628.
81. Vu-Duc, T.; Huynh, C.-K.; Binet, S., Laboratory generated bitumen fumes under standardized conditions. Clean-up scheme and ion trap GC-MS analysis of VOC, semi-volatile and particulate PAH and PASH. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 245-248.
82. Bonnet, P.; Binet, S.; Brandt, H.; Kriech, A. J.; Lafontaine, M.; Nunge, H.; Morele, Y.; De Groot, P.; Wissel, H.; Castegnaro, M., Inhalation study on exposure to bitumen fumes Part 1: Development and validation of the equipment. *Ann. Occup. Hyg.*, **2000**, *44*, 15-29.
83. Law, B. F.; Stone, S.; Frazer, D.; Siegel, P. D., Characterization of laboratory simulated road paving-like asphalt by high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2006**, *3*, 343-350.
84. Wang, J.; Lewis, D. M.; Castranova, V.; Frazer, D. G.; Goldsmith, T.; Tomblyn, S.; Simpson, J.; Stone, S.; Afshari, A.; Siegel, P. D., Characterization of asphalt fume

- composition under simulated road paving conditions by GC/MS and microflow LC/quadrupole time-of-flight MS. *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 3691-3700.
85. Pohlmann, G.; Preiss, A.; Levsen, K.; Raabe, M.; Koch, W., Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats - Part 2: Collection of bitumen fumes from storage tanks. *Ann. Occup. Hyg.*, **2006**, *50*, 805-812.
86. Pohlmann, G.; Preiss, A.; Koch, W.; Kock, H.; Elend, M.; Raabe, M., Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats - Part 3: Regeneration of bitumen fumes, inhalation setup, validation. *Ann. Occup. Hyg.*, **2006**, *50*, 813-819.
87. Rupprecht, W.E.; Phillips, T.R., The utilization of fuel-rich flames as sulphur detectors. *Anal. Chim. Acta*, **1969**, *47*, 439-449.
88. Kim, K.H., Some Insights into the Gas Chromatographic Determination of Reduced Sulfur Compounds (RSCs) in Air. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*, 6765-6769.
89. Kalontarov, L.; Jing, H.; Amirav, A.; Cheskis, S., Mechanism of sulfur emission quenching in flame photometric detectors. *J. Chromatogr. A*, **1995**, *696*, 245-256.
90. Sye, W.F.; Yeh C.H., Analysis of odorous sulfur compounds in air from a petroleum company by gas chromatography with flame photometric detection. *Toxic. Environ. Chem.*, **1998**, *66*, 159-170.
91. Patterson, P. L.; Howe, R. L.; Abu-Shumays, A., A dual-flame photometric detector for sulfur and phosphorus compounds in gas chromatograph effluents. *Anal. Chem.*, **1978**, *50*, 339-344.
92. Dagan, S., Comparison of gas chromatography–pulsed flame photometric detection–mass spectrometry, automated mass spectral deconvolution and identification system and gas chromatography–tandem mass spectrometry as tools for trace level detection and identification. *J. Chromatogr. A*, **2000**, *868*, 229-247.
93. Amirav, A.; Jing, H., Pulsed Flame Photometer Detector for Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 3305-3318.
94. Yan, X., Detection by ozone-induced chemiluminescence in chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1999**, *842*, 267-308.
95. Yan, X., Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors. *J. Sep. Sci.*, **2006**, *29*, 1931-1945.

96. Link, D. D.; Baltrus, J.P.; Rothenberger, K.S., Class- and Structure-Specific Separation, Analysis, and Identification Techniques for the Characterization of the Sulfur Components of JP-8 Aviation Fuel. *Energy Fuels*, **2003**, *17*, 1292-1302.
97. Lopez Garcia, C.; Becchi, M.; Grenier-Loustalot, M.F.; Passe, O.; Szymanski, R., Analysis of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils Using GC with Sulfur Chemiluminescence Detection and High-Resolution MS. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 3849-3857.
98. Yan, X., Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas chromatographic analysis. *J. Chromatogr. A*, **2002**, *976*, 3-10.
99. Van Stee, L.L.P.; Brinkman, U.A.Th., Developments in the application of gas chromatography with atomic emission (plus mass spectrometric) detection. *J. Chromatogr. A*, **2008**, *1186*, 109-122.
100. Stumpf, A.; Tolvaj, K.; Juhasz; M., Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography–atomic emission detection using group-selective chemical treatment. *J. Chromatogr. A*, **1998**, *819*, 67-74.
101. Witte, C.; Lobinski, R.; Adams, F.C., Determination of volatile sulfur compounds in water samples, beer and coffee with purge and trap gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, *316*, 93-104.
102. Stevens, N. A.; Borgerding, M. F., Effect of Column Flow Rate and Sample Injection Mode on Compound-Independent Calibration Using Gas Chromatography with Atomic Emission Detection. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4223-4227.
103. Vitenberg, A. G.; Kuznetsova, L.M., Gas Chromatographic Determination of Trace Amounts of Sulfur Compounds in Industrial Effluents. *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 128-133.
104. Wardencki, W., Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1998**, *793*, 1-19.
105. Kim, H.; Nochetto, C.; McConnell, L.L., Gas-Phase Analysis of Trimethylamine, Propionic and Butyric Acids, and Sulfur Compounds Using Solid-Phase Microextraction. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 1054-1060.
106. Vazquez-Landaverde, P.A.; Torres, J.A.; Qian, M.C., Quantification of Trace Volatile Sulfur Compounds in Milk by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Pulsed Flame Photometric Detection. *J. Dairy Sci.*, **2006**, *89*, 2919-2927.

107. Lestremau, F.; Desauziers, V.; Fanlo, J.L., Headspace SPME followed by GC/PFPD for the analysis of malodorous sulfur compounds in liquid industrial effluents. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, *378*, 190-196.
108. Watanabe, S.; Tamamoto, H.; Tsunogai, S., Dimethyl sulfide widely varying in surface water of the eastern north pacific. *Marine Chem.*, **1995**, *51*, 253-259.
109. Sola, I.; Ausio, X.; Simo, R.; Grimalt, J.O.; Ginebreda, A., Quantitation of volatile sulphur compounds in polluted waters. *J. Chromatogr. A*, **1997**, *778*, 329-335.
110. Wilmont, P.D.; Wajon, J.E., Analysis of total non-volatile non-sulfide reduced sulfur in notable and untreated surface and groundwaters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1997**, *64*, 405-414.
111. Kim K.H., A dual-mode GC analysis of reduced sulphur compounds in air over a wide concentration range. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2006**, *86*, 805-817.
112. Jaeschke, W.; Dippell, J.; Sitals, R.; Haunold W., Measurements of reduced sulphur compounds in an industrialized tropical region- Cubarao (Brazil). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1994**, *54*, 315-337.
113. Li, K.C.; Shooter, D., Analysis of sulfur-containing compounds in ambient air using solid-phase microextraction and gas chromatography with pulsed flame photometric detection. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **2004**, *84*, 749-760.
114. Tangerman, A., Measurement and biological significance of the volatile sulfur compounds hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide in various biological matrices. *J. Chromatogr. B*, **2009**, *877*, 3366-337.
115. Simo R., Trace chromatographic analysis of dimethyl sulfoxide and related methylated sulfur compounds in natural waters. *J. Chromatogr. A*, **1998**, *807*, 151-164.
116. Albert D. K., Determination of Nitrogen Compound Types and Distribution in Petroleum by Gas Chromatography with a Coulometric Detector. *Anal. Chem.*, **1967**, *39*, 1113-1117.
117. Vlala, A. R.; Cano, J.P.; Durand A. G., Determination of Metopramine in Plasma by Gas Chromatography with Nitrogen-Selective and Electron-Capture Detection. *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 2354-2357.
118. Parees, D. M., Determination of N Nitrosodimethylamine in Dimethylamine by Gas Chromatography with Nitrogen Selective Detection and Nitrosamine Selective Detection. *Anal. Chem.*, **1979**, *51*, 1675-1679.

119. Draper, W.M., Optimizing Nitrogen-Phosphorus Detector Gas Chromatography for Pesticide Analysis. *J. Agric Food Chem.*, **1995**, *43*, 2077-2082.
120. Etel, E.K. ; Kostmmen, O.; Kokko M., Analysis of volatile organic compounds in air using retention indices together with a simple thermal desorption and cold trap method. *J. Chromatogr. A*, **1997**, *787*, 205-214.
121. Ochiai, N.; Ieda, T.; Sasamoto, K.; Fushimi, A.; Hasegawa, S.; Tanabe, K.; Kobayashi, S., Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere. *J. Chromatogr. A*, **2007**, *1150*, 13-20.
122. Aebi, B.; Bernhard, W.; Gas chromatography with dual mass spectrometric and nitrogen–phosphorus specific detection: a new and powerful tool for forensic analyses. *For. Sc. Intern.*, **1999**, *102*, 91-101.
123. Grebel, J. E.; Suffet, I.H., Nitrogen–phosphorus detection and nitrogen chemiluminescence detection of volatile nitrosamines in water matrices: Optimization and performance comparison. *J. Chromatogr. A*, **2007**, *1175*, 141-144.
124. Tzanani, N.; Amirav, A., Electrolyzer powered nitrogen phosphorus detector. *Field Analyt. Chem. Technol.*, **1997**, *1*, 375-380.
125. Krost, K. J.; Hodgeson, J. A.; Stevens, I. K., Flame Chemiluminescence Detection of Nitrogen Compounds. *Anal. Chem.*, **1973**, *45*, 1800-1804.
126. Kim, Y.S.; Ho, C. T., Formation of Pentylpyridines in an Oil Medium. *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, *46*, 644-647.
127. Jurado-Sanchez, B.; Ballesteros, E.; Gallego M., Evaluation of stationary phases and gas chromatographic detectors for determination of amines in water. *J. Sep. Sci.*, **2010**, *33*, 3365-3373.
128. Kusch, P.; Knuppa, G.; Hergarten, M.; Kozupa, M.; Majchrzak, M., Solid-phase extraction-gas chromatography and solid-phase extraction-gas chromatography–mass spectrometry determination of corrosion inhibiting long-chain primary alkyl amines in chemical treatment of boiler water in water-steam systems of power plants. *J. Chromatogr. A*, **2006**, *1113*, 198-205.
129. Amvrazi, E.G.; Tsiropoulos, N.G., Application of single-drop microextraction coupled with gas chromatography for the determination of multiclass pesticides in

- vegetables with nitrogen phosphorus and electron capture detection. *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, 2789-2797.
130. Dubey, J. K.; Heberer, T.; Stan, H.J., Determination of ethylenethiourea in food commodities by a two step derivatization method and gas chromatography with electroncapture and nitrogen-phosphorus detection. *J. Chromatogr. A*, **1997**, *765*, 31-38.
131. Stalikas, C.D.; Kolidar, C.N., Analytical methods to determine phosphonic and amino acid group-containing pesticides. *J. Chromatogr. A*, **2001**, *907*, 1-19.
132. Lange, C. R.; Stroup-Gardiner, M., Temperature-dependent chemical-specific emission rates of aromatics and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in bitumen fume. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 72-76.
133. Knecht, U.; Stahl, S.; Weitowitz, H. J., Commercial bitumen: PAH mass contents and the behaviour of emissions depending on temperature under standardized conditions. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*, **1999**, *59*, 429-434.
134. Pohlmann, G.; Preiss, A.; Koch, W.; Kock, H.; Elend, M.; Raabe, M., Collection, validation and generation of bitumen fumes for inhalation studies in rats - Part 3: Regeneration of bitumen fumes, inhalation setup, validation. *Ann. Occup. Hyg.*, **2006**, *50*, 813-819.
135. Agozzino, P.; Avellone, G.; Boscaino, G.; Miceli, S., Determination by solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in bitumen fumes during road paving. *J. Mass Spectrom.*, **1999**, *34*, 1383-1384.
136. Tang, B.; Isacson, U., Determination of aromatic hydrocarbons in asphalt release agents using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2005**, *1069*, 235-244.
137. Tang, B.; Isacson, U., Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions. *Fuel*. **2006**, *85*, 1232-1241.
138. Tang, B.; Isacson, U.; Edwards, Y., Chemical characterization and screening of emission profiles of bituminous sealants using solid-phase microextraction. *Energy Fuels*, **2006**, *20*, 1528-1535.
139. Poirier, J. E.; Gueit, C.; Fanouillet, L.; Durand, G., *Laboratory study of environmental performance of binders by headspace gas chromatography* (p 61-68), W: Loizos, A.; Partl, M.; Scarpas, T.; Al-Qadi, I.; Proceedings of the 7th international rilem symposium

- on advanced testing and characterization of bituminous materials, Rodos, Grecja, 27–29 maja 2009, CRC Press 2009.
140. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans: polynuclear aromatic compounds, part 4, bitumens, coal-tars and derived products, shale-oils and soots. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 35, IARC, 1985.
 141. IARC monographs on: overall evaluation of carcinogenicity. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 35, IARC, 1987.
 142. Hansen, E., Cancer mortality in the asphalt industry: a ten year follow up of an occupational cohort. *Br. J. Indust. Med.*, **1989**, *46*, 582–585.
 143. Hansen, E., Cancer incidence in an occupational cohort exposed to bitumen fumes. *Scand. J. Environ. Health.*, **1989**, *15*, 101–105.
 144. Hansen, E., Mortality of mastic asphalt workers. *Scand. J. Environ. Health.*, **1991**, *17*, 20–24.
 145. Hansen, E., Cancer mortality and incidence in mastic asphalt workers. *Scand. J. Environ. Health.*, **1992**, *18*, 133–141.
 146. Wong, O.; Bailey, W.J.; Amsel, J., Cancer mortality and incidence in mastic asphalt workers. *Scand. J. Environ. Health.*, **1992**, *18*, 133–141.
 147. Partanen, T.; Boffetta, P., Cancer risk in asphalt workers and roofers: review and meta-analysis of epidemiologic studies. *Am. J. Ind. Med.*, **1994**, *26*, 721–740.
 148. Boffetta, P.; Jourenkova, N.; Gustavsson, P., Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes Control*, **1997**, *8*, 444–472.
 149. Genevois, C.; Pfohl-Leszkowicz, A.; Boillot, K.; Brandt, H.; Castegnaro, M., Implication of cytochrome P-450 1A isoforms and the AH receptor in the genotoxicity of coal-tar fume condensate and bitumen fume condensates. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **1998**, *5*, 283–294.
 150. De Meo, M.; Genevois, C.; Brandt, H.; Laget, M.; Bartsch, H.; Castegnaro, M., In vitro studies of the genotoxic effects of bitumen and coal-tar fume condensates: comparison of data obtained by mutagenicity testing and DNA adduct analysis by 32P-postlabelling. *Chem-Biol Interact.*, **1996**, *101*, 73–88.
 151. Genevois, C.; Brandt, H.C.A.; Bartsch, H.; Obrecht-Pflumio, S.; Wild, C.P.; Castegnaro, M., Formation of DNA adducts in skin, lung and lymphocytes after skin

- painting of rats with undiluted bitumen or coal-tar fume condensates. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **1996**, 8, 75–92.
152. Clark, C. R.; Burnett, D. M.; Parker, C. M.; Arp, E. W.; Swanson, M. S., Asphalt fume dermal carcinogenicity potential: I. dermal carcinogenicity evaluation of asphalt (bitumen) fume condensates. *Regul. Toxicol. Pharm.*, **2011**, 61, 9-16.
153. Genevois-Charmeau, C.; Binet, S.; Bonnet, P.; Lafontaine, M.; Brandt, H.; Kriech, A.J.; de Groot, P.C.; Wissel, H.; Garren, L.; Morele, Y.; Nunge, H.; Castegnaro, M., Inhalation study on exposure to bitumen fumes formation of DNA adducts in various rat tissues following nose-only inhalation. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **2001**, 18, 427–449.
154. Fuhst, R.; Levsen, K.; Koch, W.; Muhle, H.; Pohlmann, G.; Preiss, A.; Heinrich, U., Studies on the potential carcinogenicity of bitumen vapors and aerosols inhaled by rats. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*, **2001**, 61, 511-512.
155. Snyder, R.D.; Hendry, L.B., Toward a greater appreciation of noncovalent chemical/DNA interactions: application of biological and computational approaches. *Environ. Mol. Mutag.*, **2005**, 45, 100–105.
156. Blackburn, G.R.; Deitch, R.A.; Schreiner, C.A.; Mackerer, C.A., Predicting carcinogenicity of petroleum distillation fraction using a modified Salmonella mutagenicity assay. *Cell Biol. Toxicol.*, **1986**, 2, 63–84.
157. Blackburn, G. R.; Bleicher, W. T., Jr.; Glidden, S.; Reinke, G., Monitoring polycyclic aromatic compounds in environmental and workplace samples using conventional methods and the ames mutagenicity assay of their nitrated derivatives. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **2008**, 28, 533-544.
158. Blackburn, G.L.; Kriech, A.J., Status report on industry sponsored toxicology and chemical testing of asphalts and asphalt fume condensates. Indianapolis, IA: Heritage Research Group, 1990.
159. Monarca, S.; Pasquini, R.; Scassellati-Sforzolini, G.; Savino, A.; Bauleo, F.A.; Angeli, G., Environmental monitoring of mutagenic/carcinogenic hazards during road paving operations with bitumens. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, **1987**, 59, 393–402.
160. Phillips, D.H.; Schoket, B.; Hewer, A.; Grover, P., *DNA adduct formation in human and mouse skin by mixtures of polycyclic hydrocarbons*. W: Vainio H, Sorsa M, McMichael AJ, editors. Complex mixtures and cancer risk, IARC Scientific Publications No. 104., IARC, 1990. p. 223–229.

161. Fuhst, R; Creutzenberg, O.; Ernst, H.; Hansen, T.; Pohlmann, G.; Preiss, A.; Rittinghausen, S., 24 Months inhalation carcinogenicity study of bitumen fumes in Wistar (WU) rats. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4* (S1), 20–43.
162. Schreiner, C. A., Review of mechanistic studies relevant to the potential carcinogenicity of asphalts. *Regul. Toxicol. Pharm.*, **2011**, *59*, 270-284.
163. Genevois, C.; Brandt, H.C.A.; Bartsch, H.; Obrecht-Pflumio, S.; Wild, C.P.; Castegnaro, M., Formation of DNA adducts in skin, lung and lymphocytes after skin painting of rats with undiluted bitumen or coal-tar fume condensates. *Polycycl. Aromat. Comp.*, **1996**, *8*, 75 –92.
164. van Rooij, J. G. M.; Jongeneelen, F. J., Review of skin permeation hazard of bitumen fumes. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 237-244.
165. Grosse, Y.; Castegnaro, M.; Mace, K.; Bartsch, H.; Dirheimer, G.; Pinelli, E.; Pfeifer, A.; Pfohl-Leszkowicz, A., Evaluation of ochratoxin A genotoxicity by DNA-adducts detection: cytochromes P450 implicated. *Clin. Chem.*, **1995**, *12*, 1927 –1929.
166. Warshawsky, D.; Talaska, G.; Xue, W.; Schneider, J., Comparative carcinogenicity, metabolism, mutagenicity, and DNA binding of 7H-dibenzowc,gxcarbazole and dibenzwajxacridine. *Crit. Rev. Toxicol.*, **1996**, *26*, 213 –249.
167. Binet, S.; Pfohl-Leszkowicz, A.; Brandt, H.; Lafontaine, M.; Castegnaro, M., Bitumen fumes: review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. *Sci. Total Environ.*, **2002**, *300*, 37-49.
168. Burgaz, S.; Erdem, O.; Karahalil, B.; Karakaya, A. E., Cytogenetic biomonitoring of workers exposed to bitumen fumes. *Mutat. Res. Gen. Toxicol. Environ. Mutagen.*, **1998**, *419*, 123-130.
169. Brandt, H. C. A.; Watson, W. P., Monitoring human occupational and environmental exposures to polycyclic aromatic compounds. *Ann. Occup. Hyg.*, **2003**, *47*, 349-378.
170. Wang, J. J.; Frazer, D. G.; Law, B.; Lewis, D. M., Identification and quantification of urinary benzo a pyrene and its metabolites from asphalt fume exposed mice by microflow LC coupled to hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Analyst* **2003**, *128*, 864-870.
171. Wang, J. J.; Frazer, D. G.; Stone, S.; Goldsmith, T.; Law, B.; Moseley, A.; Urinary benzo a pyrene and its metabolites as molecular biomarkers of asphalt fume exposure characterized by microflow LC coupled to hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 5953-5960.

172. Boogaard, P. J., Determination of exposure to bitumen and fume from bitumen in the oil industry through determination of urinary 1-hydroxypyrene. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2007**, *4*, 111-117.
173. NIOSH. *Hazard review: Health effects of occupational exposure to asphalt*. DHHS (NIOSH) Publication No. 2001-110. 2001.
174. *A case-control study of lung cancer nested in a cohort of European Asphalt Workers*. Final report 1 July 2009. IARC, 2009. www.iarc.fr/en/research-groups/LCA/AsphaltReport.pdf (data dostępu: 1.05.2012),.
175. Olsson, A.H., A case-control study of lung cancer nested in a cohort of European asphalt workers. *Environ. Health Perspect.*, **2010**, *118*, 1418-24.
176. Ali, M. A.; Siddiqui, M. A. B.; Zaidi, S. M. J., Thermal analysis of crude oils and comparison with SIMDIST and TBP distillation data. *J. Therm. Anal. Calor.* **1998**, *51*, 307-319.
177. Ha, H. Z.; Ring, Z.; Liu, S., Data reconciliation among PIONA, GC-FIMS, and SimDis measurements for petroleum fractions. *Petrol. Sci. Technol.*, **2008**, *26*, 7-28.
178. Bacaud, R.; Rouleau, L.; Bacaud, B., Modeling simulated distillation. Influence of catalyst addition upon model parameters. *Energy Fuels*, **1996**, *10*, 1171-1175.
179. Bacaud, R.; Rouleau, L.; Bacaud, B., Modeling simulated distillation: A tool for the evaluation of hydroconverted petroleum residues. *Energy Fuels*, **1996**, *10*, 915-920.
180. Bachler, C.; Schober, S.; Mittelbach, M., Simulated Distillation for Biofuel Analysis. *Energy Fuels*, **2010**, *24*, 2086-2090.
181. Barman, B. N., Characterization of feeds, intermediates, and products from heavy oil processes by high-temperature simulated distillation and thin-layer chromatography with flame ionization detection. *Energy Fuels*, **2005**, *19*, 1995-2000.
182. Bartle, K. D.; Bottrell, S.; Burke, M. P.; Jones, C.; Louie, P. K.; Lu, S. L.; Salvado, J.; Taylor, N.; Wallace, S., Co-refining of coal and petroleum - new analytical methods and results. *Intern. J. Energy Res.*, **1994**, *18*, 309-315.
183. Charusiri, W.; Vongchareon, W.; Vitidsant, T., Conversion of used vegetable oils to liquid fuels and chemicals over HZSM-5, sulfated zirconia and hybrid catalysts. *Kor. J. Chem. Eng.*, **2006**, *23*, 349-355.

184. Dirk, D. L.; Zandhuis, P., The distribution of sulfur compounds in hydrotreated jet fuels: Implications for obtaining low-sulfur petroleum fractions. *Fuel*, **2006**, 85, 451-455.
185. Gray, M. R.; McCaffrey, W. C.; Huq, I.; Le, T., Kinetics of cracking and devolatilization during cooking of Athabasca residues. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, 43, 5438-5445.
186. ASTM D86: Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure;
187. ASTM D2892: Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column);
188. ASTM D1160: Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure;
189. Green, L. E.; Worman, J. C., Simulated Distillation of High Boiling Petroleum Fractions. *Anal. Chem.*, **1965**, 37, 1620;
190. Green, L. E.; Schumauch, L. J.; Worman, J. C., Simulated Distillation by Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 1512.
191. US Patent 4,786,475: Trestianu S., Manuri F., Saravelle C., Equipment for the simulated distillation by means of gas chromatography with non vaporizing direct injection;
192. ASTM D2887: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography;
193. ASTM D3710: Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography;
194. ASTM D5307: Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography;
195. ASTM D7096: Standard Test Method for Determination of the Boiling Range Distribution of Gasoline by Wide-Bore Capillary Gas Chromatography;
196. ASTM D6352: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography;

197. ASTM D7169: Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography;
198. ASTM D7213: Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in the Boiling Range from 100 to 615°C by Gas Chromatography;
199. Espinosa-Pena, M.; Figueroa-Gomez, Y.; Jimenez-Cruz, F., Simulated distillation yield curves in heavy crude oils: A comparison of precision between ASTM D-5307 and ASTM D-2892 physical distillation. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1832-1840.
200. Shearer, R. L.; Meyer, L. M., Simultaneous measurement of hydrocarbons and sulfur compounds using flame ionization and sulfur chemiluminescence detection for sulfur simulated distillation. *J. High Resol. Chromatogr.*, **1999**, *22*, 386-390.
201. Revellin, N.; Dulot, H.; Lopez-Garcia, C.; Baco, F.; Jose, J., Specific nitrogen boiling point profiles of vacuum gasoils. *Energy Fuels*, **2005**, *19*, 2438-2444.
202. Bacaud, R.; Rouleau, L., Coupled simulated distillation mass spectrometry for the evaluation of hydroconverted petroleum residues. *J. Chromatogr. A*, **1996**, *750*, 97-104.
203. Roussis, S. G.; Fitzgerald, W. P., Gas chromatographic simulated distillation-mass spectrometry for the determination of the boiling point distributions of crude oils. *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1400-1409.
204. Baco, F.; Quignard, A.; Szymanski, R., Elementary analysis of petroleum distillates by GC-AED: Validation and application to the calculation of distillation profile properties. *Oil Gas Sci. Technol.*, **1999**, *54*, 473-485.
205. Roussis, S. G.; Fitzgerald, W. P., Gas Chromatographic Simulated Distillation-Mass Spectrometry for the Determination of the Boiling Point Distributions of Crude Oils. *Anal. Chem.*, **2000**, *72*, 1400;
206. Durand, J. P.; Bré, A.; Béboulène, J. J.; Ducrozet, A.; Carbonneaux, S., Improvement of Simulated Distillation Methods by Gas Chromatography in Routine Analysis. *Oil Gas Sci. Technol.*, **1999**, *54*, 431;
207. Dorbon, M.; Lamaison, S.; Chevalier, A., Simulated distillation of distillates on capillary columns - influence of the polarity of the stationary phase. *J. Chromatogr. A*, **1991**, *557*, 155-162.

208. Pereira, A. D.; Neto, F. R. D., High-temperature high-resolution gas chromatography: breaching the barrier to the analysis of polar and high molecular weight compounds. *Trends Anal. Chem.*, **1999**, *18*, 126-136.
209. Wang, Z. Z.; Taylor, C. M., High Temperature Simulated Distillation: ASTM D 7169. *LC GC North America*, **2010**, 45-45.
210. **Boczkaj, G.**; Kamiński, M., Wykorzystanie chromatografii gazowej do destylacji symulowanej (SIMDIS). Aktualny stan wiedzy i nowe perspektywy. *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania*, **2010**, *2*, 89-99.
211. Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulot, H.; Bertocinia, F.; Vial, J.; Hennion M.C., High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to *n*C60 for analysis of vacuum gas oils. *J. Chromatogr. A*, **2009**, *1216*, 2905;
212. Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiébaud, D.; Dulot, H.; Hennion, M. C., Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, **2010**, *89*, 2338.
213. Zimmelink, H.J; Gieskes, W.W.C; Holland, P.M; Dacey, J.W.H, Preservation of atmospheric dimethyl sulphide samples on Tenax in sea-to-air flux measurements. *Atmos. Environ.*, **2002**, *36*, 911-916.
214. Przyjazny, A., Preconcentration of volatile organosulphur compounds from the atmosphere on selected porous polymers. *J. Chromatogr. A*, **1995**, *333*, 327-336.
215. Kamiński, M.; Romanik, G.; Zabiegała, B.; **Boczkaj, G.**; Rogawski, K., Metodyka i rezultaty oznaczania mgły oraz lotnych składników organicznych podczas nalewu asfaltów. *II Pomorska Konferencja z cyklu Jakość Powietrza : materiały konferencyjne*, **2009**, *1*, 55-64.
216. Boczkaj, G., *Zastosowanie chromatografii gazowej z pulsacyjnym detektorem płomieniowo-fotometrycznym PFPD do analityki lotnych związków siarki w rafinerii ropy naftowej*, praca magisterska, Politechnika Gdańska, 2008.
217. P 391671 Wilczewski, T.; Kamiński, M., Termiczny czujnik poziomu, zwłaszcza do identyfikacji poziomu płynnego, albo półpłynnego materiału ciekłego, 2009.
218. P 391679 Wilczewski, T.; Kamiński, M., Termiczny, wielopunktowy czujnik poziomu, zwłaszcza do pomiaru poziomu płynnego, albo półpłynnego materiału ciekłego,

2009.

219. P 387305 Wilczewski, T.; Kamiński, M. , Sposób i urządzenie do określenia poziomu gorącego asfaltu w napełnianej cysternie samochodowej lub kolejowej, 2009.
220. P 387323 Wilczewski, T.; Kamiński M., Sposób i urządzenie do określenia poziomu gorącego asfaltu w napełnianej cysternie samochodowej lub kolejowej z zastosowaniem jednego czujnika temperatury 2009.
221. Kamiński, M., *Raport z realizacji zadania nr 1 dla Grupa LOTOS S.A. „Eliminacja żłowności nalewu asfaltów”*, 2008, praca niepublikowana.
222. **Boczka**, G.; Przyjazny, A.; Kamiński, M., New procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 399, 3253-60.

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

PUBLIKACJE W CZASOPISMACH NAUKOWYCH

1. Gilgenast, E.; **Boczkaj, G.**; Przyjazny, A.; Kamiński, M., Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, *401*, 1059-69; IF 3,841; Q1 w kategorii CHEMISTRY, ANALYTICAL;
2. **Boczkaj, G.**; Przyjazny, A.; Kamiński M., New procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, *399*, 3253-60; IF 3,841; Q1 w kategorii CHEMISTRY, ANALYTICAL;
3. **Boczkaj, G.**; Kamiński, M.; Przyjazny, A., Process control and investigation of oxidation kinetics of postoxidative effluents using gas chromatography with pulsed flame photometric detector (GC-PFPD). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 12654-12662; IF 2,237; Q1 w kategorii ENGINEERING, CHEMICAL;
4. **Boczkaj, G.**; Jaszczolt, M.; Kamiński, M., Badania wpływu demulgacji i doboru optymalnego demulgatora na skład fazy gazowej i ciekłej ścieków pooksydacyjnych. *Proceedings of Ecopole*, **2011**, *5*, 499-504;
5. **Boczkaj, G.**; Jaszczolt, M.; Kamiński, M., Badania emisji lotnych związków organicznych z asfaltów drogowych z wykorzystaniem techniki dynamicznej analizy fazy nadpowierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS - GC - MS). *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 35-44;
6. Jaszczolt, M.; **Boczkaj, G.**; Lewandowski, A.; Skrzypczak, A.; Królicka, A.; Kamiński, M., Opracowanie optymalnych warunków rozdzielania i identyfikacji metabolitów roślin z rodzaju droseraceae, z zastosowaniem wysokosprawnej kolumnowej chromatografii cieczowej. *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 35-44
7. **Boczkaj, G.**; Jaszczolt, M.; Kamiński, M., Nowe metodyki oznaczania dodatków do paliw z zastosowaniem rozdzielania wielowymiarowego. *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 115-127;
8. **Boczkaj, G.**; Kamiński, M., Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorami selektywnymi w analizie lotnych związków siarki i azotu. *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 51-67;
9. **Boczkaj, G.**; Jaszczolt, M.; Leman, A.; Skrzypczak, A.; Królicka, A.; Kamiński, M., Zastosowanie chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (RP-LC) w rozdzielaniu i oznaczaniu polifenoli i naftochinonów w materiałach roślinnych. *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 87-100;
10. Jaszczolt, M.; **Boczkaj, G.**; Lewandowski, A.; Skrzypczak, A.; Królicka, A.; Kamiński, M., Badania nad doбором najkorzystniejszego składu eluentu do rozdzielania metabolitów wtórnych z grupy naftochinonów i flawonoidów z zastosowaniem chromatografii planarnej w normalnym i odwróconym układzie faz. *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 147-160;
11. Jaszczolt, M.; **Boczkaj, G.**; Grygoryshyn, K.; Kamiński, M., Immunochromatografia. Przegląd i charakterystyka immunosorbentów oraz metod immobilizacji. *Camera Separatoria*, **2011**, *3*, 69-85;
12. **Boczkaj G.**, Kamiński M., Badania emisji lotnych związków organicznych podczas nalewu asfaltu do autocystern oraz budowy dróg asfaltowych. *Proceedings of Ecopole*, **2011**, *5*, 183-189;
13. Jaszczolt, M.; **Boczkaj, G.**; Lewandowski, A.; Kamiński, M., A selection of the optimal eluent components for separation of carnivorous plants metabolites by planar chromatography. *14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers : Advances in Chemical and Mechanical Engineering*, **2011**, *1*, 275-282;
14. Jaszczolt, M.; **Boczkaj, G.**; Lewandowski, A.; Kamiński, M., A research on the optimal conditions for separation and identification of the components from the Droseraceae extracts by column liquid chromatography. *14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers : Advances in Chemical and Mechanical Engineering*, **2011**, *1*, 267-274;
15. **Boczkaj, G.**; Jaszczolt, M.; Kamiński, M., Problem emisji oparów podczas ekspedycji materiałów bitumicznych oraz budowy dróg asfaltowych. *Jakość powietrza a jakość życia*, **2011**, *1*, 23-29;
16. **Boczkaj, G.**; Kamiński, M., Wykorzystanie chromatografii gazowej do destylacji symulowanej (SIMDIS). Aktualny stan wiedzy i nowe perspektywy. *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania*, **2010**, *2*, 89-99;
17. **Boczkaj, G.**; Kamiński, M., Badania korelacji retencji z właściwościami fizykochemicznymi wybranych grup organicznych związków siarki w podziałowej chromatografii gazowej. *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania*, **2010**, *2*, 29-38;
18. **Boczkaj, G.**; Gilgenast, E.; Nowicka, P.; Przyjazny, A.; Kamiński, M., Procedura przygotowania próbki do oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w produktach technicznych. I. Produkty z destylacji próżniowej ropy naftowej. *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania*, **2010**, *2*, 38-55;

19. **Boczka**, G.; Gołębiowski, M.; Kamiński, M.; Stepnowski, P., Identyfikacja lotnych składników ścieków z instalacji oksydacji asfaltów z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). *Postępy chromatografii i innych technik i technologii rozdzielania*, **2010**, 2, 130-138;
20. Kamiński, M.; Romanik, G.; Zabiegała, B.; **Boczka**, G.; Rogawski, K., Metodyka i rezultaty oznaczania mgły oraz lotnych składników organicznych podczas nalewu asfaltów, *II Pomorska Konferencja z cyklu Jakość Powietrza : materiały konferencyjne*, **2009**, 1, 55-64;

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

1. M. Kamiński, **G. Boczka**, *Sposób wykonywania destylacji symulowanej*, 2010 – Zgłoszenie patentowe P.393102 z dnia 1.12.2010;

KOMUNIKATY KONFERENCYJNE OPUBLIKOWANE W STRESZCZENIU W

MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH

1. **G. Boczka**, M. Kamiński, *Bitumen Road Paving and Tank Filling Processes – a Still Important and not Solved Environmental Issue*, VIIth Conference on sustainable development of energy, water and environment systems, Ohryda, Macedonia 1-6 lipca 2012, materiały konferencyjne s.99;
2. **G. Boczka**, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *A Technical and Environmental Problems with Production of Bitumen Materials: Toxicity, Environmental Aspects and Novel Technologies of Bitumen Wastewater Treatment.*, VIIth Conference on sustainable development of energy, water and environment systems, Ohryda, Macedonia 1-6 lipca 2012, materiały konferencyjne s.164;
3. **G. Boczka**, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *New methods for process control of the thermal cracking rate of vacuum distillates and products from crude oil vacuum distillation*, ECOpole'11, Zakopane 13-15 października 2011, Streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych, abstrakt nr 2; str. 1-2 – jedynie w wersji elektronicznej: http://ecopole.uni.opole.pl/ECOpole/doc/materials/STRESZCZENIA_ECOpole2011.pdf;
4. **G. Boczka**, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *A research on optimal phase separation conditions of effluents from bitumen production in large-laboratory scale*, ECOpole'11, Zakopane 13-15 października 2011, Streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych, abstrakt nr 21; str. 18-19 – jedynie w wersji elektronicznej: http://ecopole.uni.opole.pl/ECOpole/doc/materials/STRESZCZENIA_ECOpole2011.pdf ;
5. **G. Boczka**, M. Kamiński, *A problem for the environment with combustion of biomass mixed with polymeric waste*, ECOpole'11, Zakopane 13-15 października 2011, Streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych, abstrakt nr 22; str. 19 – jedynie w wersji elektronicznej: http://ecopole.uni.opole.pl/ECOpole/doc/materials/STRESZCZENIA_ECOpole2011.pdf ;
6. **G. Boczka**, M. Kamiński, *Badania emisji lotnych związków organicznych z asfaltów drogowych z wykorzystaniem techniki dynamicznej analizy fazy nad-powierzchniowej i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (DHS – GC – MS)*, *III Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/ Chlewiska 25-28 września 2011, Streszczenie opublikowano w specjalnym numerze *Camera Separatoria* 3(S) (2011) – str. 25;
7. **G. Boczka**, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *Nowe metodyki oznaczania dodatków do paliw silnikowych z zastosowaniem rozdzielania wielowymiarowego LC-GC*, *III Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/ Chlewiska 25-28 września 2011, Streszczenie opublikowano w w specjalnym numerze *Camera Separatoria* 3(S) (2011) – str. 18;
8. K. Grygoryshyn, M. M. Kamiński, **G. Boczka**, M. Jaszczółt, M. Kamiński, *Immuno-chromatografia - przegląd zastosowań, stosowanych immuno-sorbentów i metod immobilizacji*, *III Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/ Chlewiska 25-28 września 2011 - Streszczenie opublikowano w w specjalnym numerze *Camera Separatoria* 3(S) (2011) – str. 16;
9. **G. Boczka**, M. Kamiński, *Empty Column Gas Chromatography (EC-GC) Technique fo Analytical and Preparative Separation Applications*, *17th International Symposium on Separation Science*, Cluj Napoca, Rumunia, 5-9 września 2011, materiały konferencyjne abstrakt OP-12 - str.54;
10. **G. Boczka**, M. Kamiński, *A Detailed Analysis of Volatile Organic Compounds from the Bitumen Post-Oxidative Effluents with the use of Gas Chromatography and Various Methods of Detection*, *17th International Symposium on Separation Science*, Cluj Napoca, Rumunia, 5-9 września 2011, materiały konferencyjne abstrakt P-01 – str. 87;

11. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, An Effective Separation Process for Pre-Treatment of Post-Oxidative Effluents, *17th International Symposium on Separation Science*, Cluj Napoca, Romunia, 5-9 września 2011, materiały konferencyjne abstrakt P-11 - str. 97;
12. M. Jaszczółt, **G. Boczkaj**, D. Kołodziejski, M. Kamiński, Development and comparison of separation conditions of components of cow whey by liquid chromatography (LC) techniques, *17th International Symposium on Separation Science*, Cluj Napoca, Romunia, 5-9 września 2011, materiały konferencyjne abstrakt P-20 - str.106;
13. M. Jaszczółt, M. Laskowskie, D. Jastrzębski, **G. Boczkaj**, B. Furmanek-Blaszcz, M. Kamiński, Developing of effective purification protocol Rusing liquid chromatography techniques of Staphylococcin T, *17th International Symposium on Separation Science*, Cluj Napoca, Romunia, 5-9 września 2011, materiały konferencyjne abstrakt P-42 - str. 128;
14. M. Jaszczółt, D. Kołodziejski, A. Skrzypczak, E. Gilgenast, **G. Boczkaj**, D. Kołodziejski, M. Kamiński, A comparison of efficiency of secondary metabolites extraction/leaching techniques from carnivorous plants: *Dionea Moscipula* and *Drosera Aliciae*, *17th International Symposium on Separation Science*, Cluj Napoca, Romunia, 5-9 września 2011, materiały konferencyjne abstrakt P-43 - str. 129;
15. M. Jaszczółt, **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Opracowanie i porównanie efektywności rozdzielania składników serwatki krowiej z zastosowaniem metod chromatografii cieczowej (LC), *IX Konferencja Chromatograficzna : "Chromatografia? To przecież codzienność!"*, Poznań, 26-29 czerwca 2011, Abstrakt S2-P23 – str. 161;
16. **G. Boczkaj**, M. Jaszczółt, S. Zalewski, M. Kamiński, Identyfikacja oraz oznaczanie dodatków uszlachetniających w paliwach silnikowych z zastosowaniem CGC i HPLC oraz sprzężenia LC/GC i różnych technik detekcji, *IX Konferencja Chromatograficzna : "Chromatografia? To przecież codzienność!"*, Poznań, 26-29 czerwca 2011, Abstrakt S2-P24 – str. 162;
17. **G. Boczkaj**, M. Jaszczółt, S. Zalewski, M. Kamiński, Wykorzystanie technik chromatografii do charakterystyki produktów dla potrzeb rejestracji w systemie REACH – propozycja minimum/maksimum i optimum, *IX Konferencja Chromatograficzna : "Chromatografia? To przecież codzienność!"*, Poznań, 26-29 czerwca 2011, Abstrakt S2-P25 – str. 163;
18. M. Jaszczółt, **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Badania nad doбором najkorzystniejszych składników eluentu do rozdzielania metabolitów wtórnych z grupy naftochinonów i flawonoidów z zastosowaniem chromatografii planarnej, *IX Konferencja Chromatograficzna : "Chromatografia? To przecież codzienność!"*, Poznań, 26-29 czerwca 2011, Abstrakt S2-P22 – str. 160;
19. M. Kamiński, M. Jaszczółt, **G. Boczkaj**, M. Trznadel, S. Zalewski, Wielowymiarowa ortogonalna kolumnowa chromatografia cieczowa z elucją wsteczną eluentu w kolumnie (MD-HPLC-EBF) - nowy sposób rozwiązania ogólnego problemu elucji w wysokosprawnej kolumnowej chromatografii cieczowej, *IX Konferencja Chromatograficzna : "Chromatografia? To przecież codzienność!"*, Poznań, 26-29 czerwca 2011, Abstrakt K13 – str. 39;
20. M. Kamiński, M. Jaszczółt, **G. Boczkaj**, S. Zalewski, Nowa procedura przygotowania próbki do oznaczania wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych (WWA) w destylatach próżniowych i ekstraktach z ropy naftowej - rozdzielanie techniką GPC/SEC i ewentualnie NP-HPLC oraz zastosowanie GC-MS, albo RP-HPLC-FLD-UV/DAD do oznaczania, *IX Konferencja Chromatograficzna : "Chromatografia? To przecież codzienność!"*, Poznań, 26-29 czerwca 2011, Abstrakt K39 – str. 65;
21. **G. Boczkaj**, M. Jaszczółt, M. Kamiński, Determination of Additives in Diesel Fuels by Coupling LC/GC with a Various Methods of Detection, *36th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques*, Budapest, 19-23 June 2011, Abstrakt P2-S-787-WE;
22. **G. Boczkaj**, E. Gilgenast, M. Jaszczółt, M. Kamiński. A Problem of the sample preparation with orthogonal separation system GPC/NP-HPLC for quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in high-boiling petroleum products by GC-MS and RP-HPLC, *36th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques*, Budapest, 19-23 June 2011, Abstrakt P2-S-779-WE;
23. **G. Boczkaj**, M. Jaszczółt, A. Skrzypczak, S. Zalewski, M. Kamiński. The use of chromatographic techniques for substance characteristic on the needs of the REACH System Registration, *36th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques*, Budapest, 19-23 June 2011, Abstrakt P2-G-630-TH;
24. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, M. Trznadel, M. Jaszczółt, S. Zalewski, Multidimensional orthogonal high performance liquid chromatography with backward elution (Eluent Back-Flush) as a new solution for general elution problems, *36th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques*, Budapest, 19-23 June 2011, Abstrakt P1-G-016-TU;

25. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Problem emisji oparów podczas ekspedycji materiałów bitumicznych oraz budowy dróg asfaltowych, III Pomorska Konferencja z cyklu Jakość Powietrza, Gdańsk 7-8 kwietnia 2011, abstrakt opublikowany w materiałach konferencyjnych s. 17;
26. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Procedury monitorowania i wstępne wyniki badań emisji oparów asfaltów drogowych, III Pomorska Konferencja z cyklu Jakość Powietrza, Gdańsk 7-8 kwietnia 2011, abstrakt opublikowany w materiałach konferencyjnych s. 38;
27. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Emission of volatile organic compounds from asphalt during tank filling and asphalt road paving, *ECOpole'10*, Opole 13-16 października 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 1;
28. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, A effective deemulgation process of postoxidative effluents as crucial step for reduction of its eco-toxicity, *ECOpole'10*, Opole 13-16 października 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 2;
29. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Wykorzystanie chromatografii gazowej do destylacji symulowanej (SIMDIS). Aktualny stan wiedzy i nowe perspektywy, *II Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/Chlewiska 12-15 września 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 20;
30. **G. Boczkaj**, M. Gołębiowski, M. Kamiński, P. Stepnowski, Identyfikacja lotnych składników ścieków z instalacji oksydacji asfaltów z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), *II Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/Chlewiska 12-15 września 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 25;
31. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Badania korelacji retencji z właściwościami fizykochemicznymi wybranych grup organicznych związków siarki w podziałowej chromatografii gazowej, *II Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/Chlewiska 12-15 września 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 20;
32. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Wyznaczanie rozkładu temperatury destylacji z zastosowaniem gazowej i cieczowej chromatografii, *II Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/ Chlewiska 12-15 września 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 39;
33. **G. Boczkaj**, M. Gołębiowski, P. Stepnowski, M. Kamiński, Identyfikacja i oznaczanie składu głównych grup związków organicznych w ściekach z oksydacji asfaltów z wykorzystaniem chromatografii gazowej i cieczowej, *II Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/ Chlewiska 12-15 września 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 41;
34. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Korelacyjne metody wyznaczania wartości czasu retencji w chromatografii gazowej - związki siarko organiczne, *II Podlaskie spotkanie chromatograficzne*, Rejmontówka – Kotuń/Chlewiska 12-15 września 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 42;
35. **G. Boczkaj**, K. Rogawski, B. Zabiegała, M. Kamiński, Metodyka i wyniki badań składu oparów emitowanych podczas ekspedycji asfaltu oraz budowy dróg, *VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku*, Kraków, 4-9 lipca 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 417;
36. **G. Boczkaj**, M. Gołębiowski, M. Kamiński, P. Stepnowski, S. Zalewski, Nowa metodyka analityki procesowej składu fazy gazowej i ciekłej ścieków z produkcji asfaltów, *VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku*, Kraków, 4-9 lipca 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 421;
37. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Badania nad nowymi korelacyjnymi metodami oznaczania rozkładu temperatury destylacji, *VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej: Analityka dla Społeczeństwa XXI wieku*, Kraków, 4-9 lipca 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 422;
38. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, K. Rogawski, Czy roboty mają lepszy węch niż ludzie?, *VIII Bałtycki Festiwal Nauki*, Gdańsk 27-30 maja 2010, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 38;
39. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Badania nad opracowaniem procedur kontroli procesu oczyszczania wysoce eko-toksycznych i złoonych gazów odlotowych oraz ścieków, *Seminarium Politechnika Gdańska : uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku*, Gdańsk, 24-25 maja 2010 / Politechnika Gdańska – 2010;
40. M. Kamiński, T. Wilczewski, B. Zabiegała, G. Romanik, J. Bianga, K. Maniecki, S. Zalewski, S. Misiuk, K. Rogawski, **G. Boczkaj**, New technology of minimization of the eco-toxicity and bad-smelling of bitumen oxidation sewages and bitumen truck-tank filling, *Central European Conference Ecopole (Chemical Substances in Environment)*, Piechowice, 14-17 październik 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych, tylko na płycie CD;
41. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, Studies on possibility of using the fused silica capillary for simulated distillation SIMDIS, 52. *Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego: streszczenia*, Łódź, 12-16 września 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 202;

42. M. Kamiński, B. Zabiegała, **G. Boczkaj**, G. Romanik, S. Misiuk, J. Bianga, S. Zalewski, M. Andrzejewicz, Results of investigation on present compounds and process control and technology of pre-purifying of bed-smelting of bitumen's oxidation sewages, 52. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Łódź, 12-16 września 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 201;
43. M. Kamiński, B. Zabiegała, **G. Boczkaj**, G. Romanik, J. Bianga, S. Zalewski, J. Biedroń, Wyniki badań nad składem oparów oraz technologią pre-oczyszczania ścieków pooksydacyjnych z produkcji asfaltów, V Konferencja naukowo- techniczna *Postępy w przeróbce gazu i nafty oraz w przemyśle petrochemicznym*, Lwów 9-12 czerwca 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 35-36;
44. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Badania nad wykorzystaniem dezaktywowanej kolumny fused silica do testu destylacji symulowanej - SIMDIS, V Konferencja naukowo- techniczna *Postępy w przeróbce gazu i nafty oraz w przemyśle petrochemicznym*, Lwów 9-12 czerwca 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 44;
45. M. Kamiński, T. Wilczewski, B. Zabiegała, **G. Boczkaj**, G. Romanik, K. Rogawski, J. Biedroń, Nowa technologia minimalizacji złowonności i eko-toksyczności nalewu asfaltów do cystern kolejowych i samochodowych, V Konferencja naukowo- techniczna *Postępy w przeróbce gazu i nafty oraz w przemyśle petrochemicznym*, Lwów, 9-12 czerwca 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 151;
46. M. Kamiński, G. Romanik, B. Zabiegała, **G. Boczkaj**, K. Rogawski, Metodyka i rezultaty oznaczania mgły oraz lotnych składników organicznych podczas nalewu asfaltów, II Pomorska Konferencja z cyklu Jakość Powietrza 23-24 kwietnia 2009, streszczenie opublikowano w materiałach konferencyjnych s. 20;
47. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, M. Trznadel, J. Bianga, Z czego składa się zapach...? Czyli o możliwościach chromatografii gazowej jako techniki analitycznej wykorzystywanej przy identyfikacji, VII Bałtycki Festiwal Nauki (2009).

RAPORTY Z PRAC BADAWCZO-ROZWOJOWYCH, OPINII I EKSPERTYZ

1. **G. Boczkaj**, M. Kamiński, Dobór optymalnych warunków dla maksymalizacji efektywności demulgacji ścieków pooksydacyjnych oraz wytyczne do wspólnego, z LOTOS Asphalt wdrożenia opracowanej operacji demulgowania we współpracy z Biurem Rozwoju Technologii Gr. LOTOS SA oraz z LOTOS Asphalt Sp-ka z o.o. – Badania w skali wielko-laboratoryjnej w PG i LOTOS Asphalt, Wytyczne do projektu technicznego - Raport z badań dla Grupy LOTOS S.A., materiał poufny;
2. M. Kamiński, K. Gazda, P. Sowiński, **G. Boczkaj**, M. Jaszczółt, S. Zalewski, 2011, Badania międzylaboratoryjne w zakresie analiz chemicznych próbek plastyfikatora do produkcji gumy – Raport z badań realizowanych dla Trade Hause Orgkhim, CJSC, materiał poufny;
3. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, S. Zalewski, 2011, Pisemna opinia biegłego na okoliczności szczegółowo wskazane w postanowieniu z dnia 4 stycznia 2011 – ekspertyza sądowa, materiał poufny;
4. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, 2011, Raport końcowy z badań nad identyfikacją i porównaniem zawartości lotnych związków siarki (LZS) w próbkach LPG - Raport z badań wykonywanych dla Grupy LOTOS S.A., materiał poufny;
5. M. Kamiński, K. Elgert, **G. Boczkaj**, S. Zalewski, 2010, Sfałszowanie biopaliwa – Pelletu, 2010, Przygotowanie pisemnej opinii zgodnie z postanowieniem z dnia 13 lipca 2010r. – ekspertyza sądowa, materiał poufny;
6. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, S. Zalewski, 2010, Zestawienie Raportów w języku polskim i angielskim z badań spektralnych i chromatograficznych próbek materiałów pochodzenia naftowego zgodnie z wymaganiami regulacji REACH;
7. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, W. Chrzanowski, M. Kluczkowski, 2010, Opis projektu i biznesplan do wniosku o finansowanie projektu w ramach POIG 1.4. Raport z badań/analiza możliwych kierunków zagospodarowania strumienia gazowego bogatego w amoniak i siarkowodór., Raport z badań realizowanych dla Grupy LOTOS S.A., materiał poufny;
8. M. Kamiński, **G. Boczkaj**, 2010, Raport z badań procentowego rozkładu składników o łańcuchach prostych i rozgałęzionych w próbkach wosków z zastosowaniem wysokotemperaturowej destylacji symulowanej (HT-SIMDIS). Raport z badań realizowanych dla Mostostal Warszawa S.A., materiał poufny.