

UNIVERZA V NOVI GORICI
FAKULTETA ZA ZNANOSTI O OKOLJU

**UGOTAVLJANJE PRISOTNOSTI POLUTANTOV BTX
(BENZENA, TOLUENA IN KSILENA) IZ PROMETA V
TLEH**

DIPLOMSKO DELO

Matjaž STANIČ

Mentor: prof.dr. Polonca Trebše

Nova Gorica, 2009

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil mentorici prof.dr. Polonci Trebše za pomoč pri izdelavi diplomskega dela in za veliko potrpežljivost z menoj. Pri praktičnem delu sem bil deležen velikega razumevanja in podpore s strani mladih raziskovalcev in mladih doktorjev, ki delajo v Laboratoriju za raziskave v okolju na Univerzi v Novi Gorici.

Še zlasti pa bi se rad zahvalil svojim staršem, ki so mi pomagali in verjeli vame.

POVZETEK

V diplomskem delu smo ugotavljali povezavo med izpusti iz prometa ter prisotnostjo benzena, toluena in ksilena (BTX) v zemlji v okolici večjih prometnic. Na osnovi podatkov o gostoti prometa smo določili deset vzorčnih mest, od katerih jih je bilo 7 v neposredni bližini večjih prometnic, eno vzorčno mesto smo izbrali na železniški postaji kot mesto, potencialno onesnaženo zaradi železniškega prometa, dve vzorčni mesti pa sta bili bolj oddaljeni od cestnega prometa in sta nam služili kot kontrolni točki.

Za analizo smo uporabili metodo plinske kromatografije v kombinaciji s plamensko ionizacijsko detekcijo (GC-FID). Na preiskovanih vzorčnih mestih smo zaznali prisotnost BTX-ov, natančneje *p*-ksilena, le na dveh mestih in sicer na krožišču v Rožni dolini ter na cesti Ajševica – Nova Gorica blizu bencinske črpalke.

Na podlagi dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da se zaradi prometa zadrži v zemlji le majhna količina BTX-ov, najverjetneje zaradi velike hlapnosti preiskovanih komponent, ki se zato zadržujejo raje v zraku ali pa se hitro sperejo s padavinami iz gornjih plasti zemlje v globlje plasti.

Ključne besede: benzen, toluen, ksilen, prometno onesnaževanje, plinska kromatografija

ABSTRACT

In the diploma thesis, we have established a link between the discharges from the traffic and the presence of benzene, toluene and xylene (BTX) in the ground in the vicinity of major roads. Based on the data of the density of traffic, set ten sampling points, of which 7 were in close proximity to major roads, one in the city at the railway station (as a place, potentially contaminated due to rail transport), and two sampling points were more distant from the road and served as a control point.

For the analysis, we used the method of gas chromatography in combination with flame ionization detection (GC-FID). On the investigation of sample sites, we detected the presence of BTX-s, more precisely *p*-xylene, only in two places at the roundabout in Rožna dolina and on the road Ajševica - Nova Gorica near the gas station.

Based on the obtained results it can be assumed that traffic may cause a presence of only small amount of BTX-s in the soil. The reason lies most likely in the high volatility of the investigated compounds, which prefer to stay in the air or to be washed quickly from the upper layer of soil to the bottom layers.

Key words: benzene, toluene, xylene, traffic pollution, gas chromatography

KAZALO VSEBINE

1 UVOD	1
2 TEORETIČNI DEL	3
2.1 Promet	3
2.1.1 Splošno	3
2.1.2 Naraščanje prometa in števila vozil v Sloveniji	3
2.1.3 Onesnaževanje iz prometa	4
2.2 Areni	6
2.3 Benzen	7
2.3.1 Splošno	7
2.3.2 Fizikalno kemijske lastnosti	7
2.3.3. Proizvodnja	8
2.3.4. Uporaba	8
2.3.5. Toksikologija	8
2.3.6. Mobilnost	9
2.3.7. Razgradljivost	9
2.4 Toluen	9
2.4.1 Splošno	9
2.4.2 Fizikalno kemijske lastnosti	10
2.4.3 Proizvodnja	10
2.4.4 Uporaba	10
2.4.5 Toksikologija	10
2.4.5.1 Učinki na zdravje pri akutni izpostavljenosti	10
2.4.5.2 Učinki na zdravje pri kronični izpostavljenosti	11
2.4.6 Razgradljivost	11
2.5 Ksilen	11
2.5.1 Splošno	11
2.5.2 Fizikalno kemijske lastnosti	12
2.5.3 Proizvodnja	12
2.5.4 Uporaba	12
2.5.5 Toksikologija	12
2.5.6 Mobilnost	13
2.5.7 Razgradljivost	13
2.6 Metode za določanje BTX-ov v zemlji	13
3 EKSPERIMENTALNI DEL	15
3.1 Reagenti in raztopine	15
3.2 Instrumenti in oprema	15
3.3 Kromatografski pogoji	15
3.4 Razvoj metode za ekstrakcijo benzena, toluena in ksilena (BTX) iz zemlje	16

3.5 Umeritvene premice s standardnimi raztopinami benzena, toluena in ksilena.....	18
3.6 Odvzem vzorca zemlje.....	20
3.7 Potek vzorčenja.....	21
3.8 Ekstrakcija realnega vzorca.....	21
3.9 Sušenje vzorca in določanje deleža vode	22
3.10 Izračun deleža vode v vzorcih	22
3.11 Analiza vzorca na GC-FID	22
4 REZULTATI IN RAZPRAVA	23
4.1 Rezultati	23
4.1.1 Škabrijel (za pripravo umeritvene krivulje)	23
4.1.2 Lokacija ob cesti Plave – Solkan (G2-103/1009)	27
4.1.3 Železniška postaja Nova Gorica	28
4.1.4 Lokacija ob cesti Nova Gorica – Rožna dolina pred predorom Panovec	30
4.1.5 Križišče Rožna dolina.....	31
4.1.6 Križišče Bazara	33
4.1.7 Lokacija ob cesti Šempeter – Volčja draga (R1-204/1012).....	34
4.1.8 Vrt v Prvačini (rumena točka).....	35
4.1.9 Gozd okolica Prvačine (rdeča točka)	37
4.1.10 Lokacija ob cesti Ajševica – Nova Gorica (R2-444/0347)	38
4.1.11 Lokacija ob hitri cesti Vogrsko – Selo (HC H4-0378)	39
4.2 Razprava	41
4.2.1 Izbira lokacij vzorčenja in izbor analizne metode	41
4.2.2 Primerjava rezultatov	41
4.2.3 Rezultati v povezavi s prometom na Goriškem.....	42
5 ZAKLJUČKI	43
6 VIRI.....	44

1 UVOD

Cestni promet omogoča absolutno mobilnost ljudi in udoben prevoz blaga do skoraj vsake lokacije. Te ugodnosti pa imajo tudi slabe strani za okolje, saj je cestni promet eden od največjih virov emisij onesnaževal v ozračje povsod po svetu in tudi v Sloveniji. Delci, nakopičeni v zraku, se z usedanjem kopičijo tudi v tleh. Zaradi razpršenih emisij po večjem delu ozemlja posledice onesnaženja iz prometa na prvi pogled niso močno vidne, razen v neposredni bližini prometnic z velikim pretokom vozil. Kljub temu pa emisije onesnaženja zraka povzročajo previsoke koncentracije nekaterih onesnaževal, ki neugodno vplivajo na zdravje ljudi ter na vso živo in neživo naravo v bližini prometnic in tudi dlje od njih (Baird, 1998:85; Planinšek, 2008).

Leta 1975 so v ZDA beležili en avtomobil na dva prebivalca, medtem ko so v večini evropskih držav beležili le po en avtomobil na štiri prebivalce. Večina velemest - ne glede na to, kje na svetu se nahajajo - se izrojeva v orjaška parkirišča. Tako je na primer indijsko glavno mesto New Delhi ob neodvisnosti leta 1947 imelo 11.000 avtomobilov in tovornjakov, leta 2000 pa že več kot 4 milijone. Ne glede na že sedaj astronomske številke vozil strokovnjaki napovedujejo, da bo število vozil po vsem svetu tudi v prihodnje strmo naraščalo. Kitajska, ki je bila predvsem prepoznavna po 500 milijonih kolesih, že načrtuje hitro povečanje avtomobilske proizvodnje (Svet brez avtomobilov, 25. sept. 2008)

Motorna vozila precej prispevajo h globalnemu onesnaženju in segrevanju ozračja ter posledično povzročajo taljenje ledenikov, obalne poplave, intenzivnejša in pogostejša neurja ter druge klimatske nadloge. Znanstveniki so tudi mnenja, da je umiranje gozdov povezano z onesnaževalci zraka iz izpušnih plinov vozil (Baird, 1998:85).

Z uporabo katalizatorjev in neosvinčenega bencina se je vrednost svinca v izpuhu bistveno znižala, a žal samo v razvitih državah, ne pa tudi v državah v razvoju.

Uradna poročila na Kitajskem opozarjajo, da se posledice izpustov iz prometa povečujejo s povečevanjem števila vozil v zadnjih letih. Na petem zasedanju Kitajskega Sveta za mednarodno sodelovanje o okolju in razvoju v Pekingu so znanstveniki oznanili, da se bo število vozil na Kitajskem dvignilo na 100 milijonov, kar bo povzročilo velike posledice na tamkajšnje onesnaženje, poleg tega pa so v tej državi slabe zakonske podlage, ki opredeljujejo izpuste v okolje iz industrije, kar glede na hitro rast gospodarstva na Kitajskem povzroča še večje probleme z onesnaženjem.

Od leta 1980 je število vozil na Kitajskem rastlo za 22% na leto, kar je pripeljalo do 43 milijonov avtomobilov ter 94 milijonov motornih koles ter koles z motorjem v letu 2005 (China's Traffic Pollution to Worsen: Experts, Xinhua News Agency November 13, 2006, <http://en.chinagate.com.cn/english/environment/49257.htm>, 25. sept. 2008).

Organske spojine izhajajo v okolje po različnih poteh. Poleg naravnih virov, kot so vulkanski izbruhi, vegetacija in mikrobiološki razkroj, so z vidika prometa pomembne organske spojine, ki izhajajo v ozračje ob izgorevanju goriv ter kot hlapi zaradi rokovanja in uporabe naftnih destilatov, pomemben vir le teh pa predstavlja tudi industrija, to je proizvodnja topil in drugih kemikalij ter organskih materialov. Med lahkohlapne organske spojine (s tujko VOC, v slovenskem jeziku HOS), ki so zdravju zelo škodljive, in katerih glavni vir je promet, štejemo tudi benzen, toluen ter ksilene (orto, meta, para) (BTX). Omenjena onesnaževala najbolj onesnažujejo zrak, onesnaženje zemlje pa je v glavnem posledica razliti nafte ter iztekanja iz rezervoarjev za shranjevanje goriv (Baird, 1998:85).

Namen diplomske naloge:

V okviru diplomske naloge smo skušali povezati gostoto prometa in onesnaženost zemlje z izbranimi lahkoahlapnimi onesnaževali, kot so benzen, toluen in ksilen.

Za izvedbo naloge smo si zadali naslednje cilje:

- pridobiti ustrezne podatke o prometu na Goriškem, ki delno sodi v 5. prometni koridor, in v Sloveniji,
- izbrati 10 vzorčnih mest, ki bodo odražala veliko gostoto prometa oz. mesta v bližini bencinskih servisov ter izbrati ustrezno kontrolno točko,
- na osnovi literaturnih podatkov vpeljati ustrezno analizno metodo za določanje benzena, toluena in ksilena v zemlji,
- analizirati odvzete vzorce,
- dobljene rezultate ustrezno ovrednotiti oz. ugotoviti, ali obstaja povezava med gostoto prometa oz. bližino bencinskih servisov in vsebnostjo omenjenih spojin v zgornjih slojih vzorčne zemlje.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Promet

2.1.1 Splošno

Koncept vseevropskih prometnih koridorjev je nastal po padcu berlinskega zidu. Le ti naj bi olajšali pretok blaga, oseb, nafte in drugih energetskih virov ter izboljšali telekomunikacijske sisteme med Evropo in balkanskimi državami. Gledano iz geopolitičnih in geo-ekonomskih vidikov so te zapletene infrastrukture omrežja strateškega pomena za Slovenijo in vse ostale države na Balkanu.

Vseevropski koridor železniškega in cestnega prometa številka 5, za katerega se je EU zavezala na Pan-Europski konferenci o prevozih na Kreti leta 1994 in v Helsinkih leta 1997, da bo do leta 2015 zgrajen, je glavna povezava med vzhodom in zahodom in povezuje Barcelono (Španija) in Kijev (Ukrajina).

Odsek koridorja Torino – Benetke - Trst/Koper - Postojna – Ljubljana – Budimpešta – Uzgorod – Lvov - Kijev prinaša številne prednosti za Slovenijo, kot so na primer izgradnja avtocestnega omrežja, večja povezanost proti vzhodu, zahodu, centralni Evropi in Balkanu, hiter prevoz blaga in s tem večja konkurenčnost gospodarstva itd.

Balkanski segment koridorja vzhod - zahod, ki teče proti severnem Jadranu, vključuje zapletene infrastrukture v Italiji, Sloveniji, na Hrvaškem in Madžarskem. Ta pot je dolga 1600 km in vključuje naslednje veje: od Reke do Budimpešte preko Zagreba, iz Bratislave do Izgoroda ter od Ploče preko Sarajeva do madžarske prestolnice.

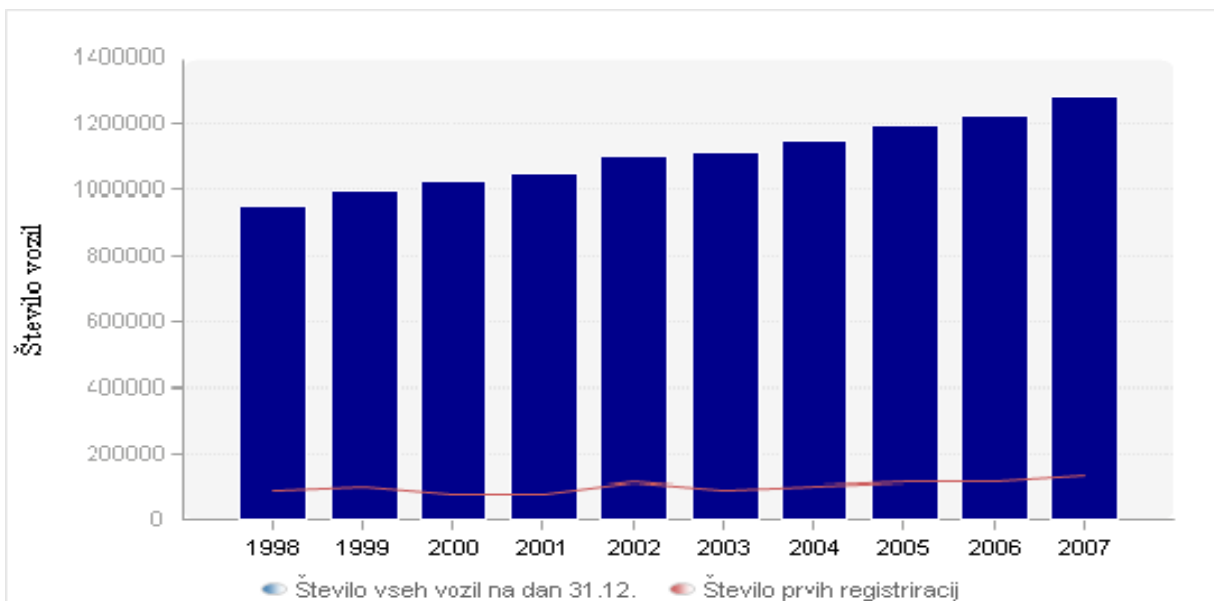
Koridor 5 je tako načrtovan vzdolž treh osi. Os "a" predstavlja povezavo Benetke - Trst/Koper – Nova Gorica – Ljubljana – Budimpešta - Lvov, os "b" povezavo Reka – Ljubljana - Budimpešta, os "c" pa povezavo Ploče – Sarajevo – Osijek - Budimpešta.

Dve glavni povezavi sta bili opredeljeni v delu med severovzhodno Italijo in zahodno Madžarsko. Ena teče v smeri Benetke – Trst – Ljubljana – Maribor - slovensko-madžarska meja in druga v smeri Reka – Zagreb - hrvaško-madžarska meja. Osi "b" in "c" se zblížata blizu kraja Letenje na Madžarskem, nadaljujeta pa se v smeri Budimpešte preko Gyöngyösa in Nyíregyháza do Ukrajine (Pan- and Trans-European Infrastructure Networks: Corridor 5 and Corridor 8, http://www.esteri.it/MAE/EN/Politica_Estera/Aree_Geografiche/Europa/Le_reti_infrastrutturali.htm, 25. sept. 2008).

2.1.2 Naraščanje prometa in števila vozil v Sloveniji

Konec leta 2007 je bilo v Sloveniji registriranih več kot 1.014.000 osebnih avtomobilov (brez specialnih osebnih avtomobilov), to pomeni 501 avtomobil na 1000 prebivalcev. Če upoštevamo samo osebne avtomobile, ki so bili v uporabi fizičnih oseb (962.000), je bilo v letu 2007 v Sloveniji registriranih 475 osebnih avtomobilov na 1000 prebivalcev. Konec leta 2007 je bilo v Sloveniji registriranih za 4 % več cestnih vozil kot konec leta 2006. V tem obdobju se je število cestnih motornih vozil povečalo za 5 %, število priklopnih vozil pa se je zmanjšalo za 7 %. Iz statističnih podatkov je razvidno, da se je število vozil iz leta 2006 povečalo v letu 2007, tako lahko sklepamo, da se je tudi promet in s tem tudi transport po cestah v letu 2007 večji kot v letu 2006

(Registrirana cestna motorna vozila in prikolice, Slovenija, 2007 – Statistični urad RS, http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?ID=1124, 25. sept. 2008).



Slika 1: Prikaz naraščanja števila vozil v Sloveniji od leta 1998 do leta 2007 (Registrirana cestna motorna vozila in prikolice, Slovenija, 2007 – Statistični urad RS, http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?ID=1124, 25. sept. 2008)

2.1.3 Onesnaževanje iz prometa

Izpušni plini, ki se tvorijo pri izogrevanju goriva v motorjih z notranjim izogrevanjem, vključujejo spojine kot so ogljikov monoksid, dušikovi oksidi, trdni delci (fin prah in saje), in drugi delno oksidirani produkti gorenja, ki onesnažujejo zrak. Poleg omenjenih spojin izpušni plini vsebujejo tudi benzen, toluen in ksilen. Kot posredni produkt onesnaženja zaradi prometa nastaja tudi ozon in sicer pri reakciji dušikovih oksidov s hlapnimi organskimi spojinami ob prisotnosti sončne svetlobe. Onesnaževala iz izpušnih plinov so velik vir onesnaževanja zraka zlasti na urbanih območjih, zaradi mobilnosti pa lahko s premikom zračnih mas potujejo tudi v predele, kjer sicer ni izpustov iz prometa.

Najbolj znan primer onesnaževanja zraka je t.i. smog, ki se pojavlja v številnih mestih povsod po svetu. Spojine, ki medsebojno reagirajo in tvorijo najbolj običajni tip smoga, so v glavnem emisije iz avtomobilov, čeprav so tudi v podeželskih področjih posamezne sestavine, ki nastanejo pri emisijah lahkih hlapnih spojin iz listavcev in iglavcev. Smog lahko opazujemo kot rumenkasto-rjavo-sive meglice, ki so posledica prisotnosti majhnih vodnih kapljic v zraku, in ki vsebujejo produkte kemijskih reakcij, ki potekajo med onesnaževali v zraku, in se periodično razširjajo tudi na druga področja. Smog ima velikokrat neprijeten vonj zaradi nekaterih plinastih komponent (Baird, 1998:86).

Glavne spojine, ki sodelujejo v nastajanju fotokemičnega smoga so dušikovi oksidi, nepopolno izgoreli ogljikovodiki, torej onesnaževala, ki nastajajo pri notranjem izogrevanju motorjev in drugih virov in se tako emitirajo v zrak. Koncentracije teh kemikalij so nekaj redov velikosti večje kot jih najdemo v čistem zraku. Dvotaktni motorji, kot so tisti v izvenkrmnih motornih čolnih, so še posebej znani po znatnem deležu izpustov nezgorjenega goriva v zrak.

Drugi pomemben faktor, ki sodeluje pri nastajanju fotokemičnega smoga, je sončna svetloba. V prisotnosti svetlobe se namreč tvorijo visoke koncentracije prostih radikalov, ki sodelujejo v fotokemičnih procesih nastanka smoga. Končni produkti smoga so ozon, dušikova kislina in delno oksidirane (v nekaterih primerih nitrirane) organske spojine.

Najbolj reaktivne lahkoahlapne organske spojine (VOC-ji) v urbanem zraku so ogljikovodiki, ki vsebujejo C=C dvojno vez, predvsem zato, ker se nanje lahko vežejo prosti radikali. Ostali ogljikovodiki so tudi prisotni in lahko reagirajo, ampak je hitrost njihovih reakcij majhna. Vseeno pa lahko postanejo te reakcije pomembne v zadnji fazi nastajanja fotokemičnega smoga.

Plinasti dušikovi oksidi nastajajo vedno, kadar gorivo izgoreva na zraku z vročim plamenom. Pri takih visokih temperaturah nekaj dušika in kisika v zraku zreagira in tvorijo se radikali NO.

Dušikov oksid v zraku se postopoma oksidira v dušikov dioksid (NO₂), v času od nekaj minut do nekaj ur, odvisno od koncentracije plinastih polutantov. Skupno izražamo NO in NO₂ v zraku kot NO_x (Baird, 1998:90).

Da bi izboljšali kakovost zraka v urbanih okoljih, je potrebno zmanjšati količine NO_x in ogljikovodikov, ki vsebujejo dvojne vezi, ter drugih VOC.

Čeprav so ogljikovodiki z dvojno vezjo najbolj reaktiven tip spojin v procesu nastajanja fotokemičnega smoga, tudi drugi ogljikovodiki igrajo pomembno vlogo po nekaj urah nastajanja smoga in ko naraste koncentracija prostih radikalov.

Tvorbo dušikovih oksidov v sežigalnih napravah lahko zmanjšamo z znižanjem temperature plamena. V zadnjih desetletjih se je nadzor nad emisijami NO_x iz prevoznih sredstev usmeril v uporabo katalitičnih konverterjev, ki jih postavijo pred izhod iz izpušnega sistema. Originalni dvopotni konverterji kontrolirajo le C-vsebujočo fazo, vključujoč CO s popolno oksidacijo do CO₂. Moderni tripotni konverterji, ki imajo površinsko impregnirane rodijeve katalizatorje, pa najprej pretvorijo dušikove okside nazaj v dušik in kisik ob uporabi nezgorelih ogljikovodikov, CO in H₂ kot reducentov, nato pa s platinastim ali paladijevim katalizatorjem pline, ki vsebujejo ogljik, oksidirajo popolnoma v CO₂ in H₂O (Baird, 1998:100).

Približno 80% vseh emisij iz avtomobilov s katalizatorji se proizvede v prvih nekaj minutah, ko avtomobil starta, vključno z reduciranimi žveplovimi spojinami, ki dajejo avtomobilskim emisijam značilen vonj po gnilih jajcih. Vozila, ki imajo poškodovane katalizatorje, proizvajajo največ emisij: 50% ogljikovodikov in CO se sprosti iz 10% avtomobilov na cestah (Baird, 1998:85).

Katalizatorji na dizelskih avtomobilih so bistveno manj učinkoviti kot tisti pri avtomobilih na bencin. Tipično odstranijo le polovico emisij ogljikovodikov v primerjavi z bencinskimi, kjer je dosežena 95% učinkovitost. Razlika je posledica uporabe manj aktivnih katalizatorjev, katerih sestava mora biti zaradi visoke vsebnosti žvepla v dieselskih gorivih drugačna. Bolj učinkoviti katalizatorji bi oksidirali plin SO₂ v sulfatne delce, ki bi prekrili površino katalizatorja in ga naredili neučinkovitega. Nadalje, katalizatorji za dieselske motorje ne morejo odstraniti NO_x, ker je vedno prisoten prebitek kisika v dieselskih izpuhih in zato reduktivnih pogojev ne more doseči (Baird, 1998:98).

Dejstvo je, da delovanje motornih vozil povzroči večje onesnaževanje zraka kot katerakoli druga človeška dejavnost. Resen problem pa nastopi, ko intermediati in končni produkti reakcij v smogu učinkujejo na človeško zdravje in lahko povzročijo poškodbe na rastlinah, živalih in materialih (Baird, 1998:106).

Agencija RS za okolje v okviru državne mreže izvaja meritve kakovosti zunanega zraka na različnih merilnih mestih po Sloveniji. Opravljajo meritve sledečih onesnaževal: žvepovega dioksida, dušikovih oksidov, ogljikovega monoksida, ozona, hlapnih organskih spojin (VOC) ter delcev PM10 in PM2,5. V okviru državne mreže potekajo tudi meritve padavin. Meritve izvajajo v skladu s predpisano zakonodajo, ki velja na področju kakovosti zunanega zraka in je usklajena z evropsko zakonodajo. Poleg meritev kakovosti zraka v državni mreži potekajo meritve tudi v dopolnilnih mrežah, ki jih izvajajo drugi izvajalci. Vsi podatki so objavljeni v mesečnih in letnih poročilih ARSO (ARSO, Kakovost zraka, 2008).

Agencija spremlja letno tudi onesnaženost tal, vendar med merjenimi parametri ni benzena, toluena in ksilena (Zupan, 2007). Meritve tal so izvedli v letu 2005 le na območju Mestne občine Ljubljana v okviru Monitoringa onesnaženosti tal in podzemne vode na vodovarstvenem območju v MO Ljubljana (2005), pri čemer so ugotovili, da je bila ugotovljena koncentracija aromatskih lahko hlapnih spojin, to je benzena in njegovih derivatov, na vseh vzorčevalnih mestih na koncentracijskem nivoju meje zaznavanja analitskega postopka (Simončič, 2006).

Izpustov iz prometa je sicer v Sloveniji in drugih evropskih državah čedalje manj, vendar jih bo treba v vseh sektorjih še bolj omejiti, da bi dosegli okoljske cilje, postavljene do leta 2010. V državah EEA32 (Evropska agencija za okolje, ki združuje 32 članic) so med letoma 1990 in 2004 upadle emisije plinov iz prometa, ki povzročajo zakisljevanje (NO_x in SO_2), za 32 %, predhodnikov ozona (CO, NMVOC (nemetanski hlapni ogljikovodiki) in NO_x) za 41 % in trdnih delcev za 29 %. To je predvsem posledica manjših izpustov iz osebnih vozil ob povečani uporabi katalizatorjev, nižje vsebnosti žvepla v gorivu in obnovi voznega parka (Kazalci okolja v Sloveniji, ARSO, 2008).

Zakonske podlage za oceno obremenitve tal z nevarnimi snovmi v Sloveniji ureja Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (UL RS 68/1996).

Mejne, opozorilne in kritične vrednosti za izbrana onesnaževala so zbrane v tabeli 1.

Tabela 1: Mejne, opozorilne in kritične vrednosti za benzen, toluen in ksilen

Nevarna snov	Mejna vrednost (mg/kg)	Opozorilna vrednost (mg/kg)	Kritična vrednost (mg/kg)
Benzen	0,05	0,5	1
Toluen	0,05	65	130
Ksilen	0,05	12,5	25

2.2 Areni

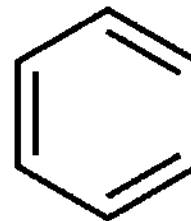
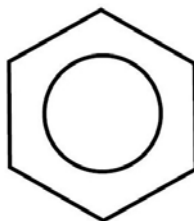
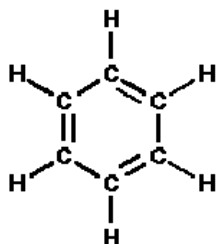
Sredi 19. stoletja kemiki niso povsem razumeli lastnosti skupine dišav, ki so jih pridobili iz rastlinskih olj, na primer iz grenkih mandljev ali zimzelenih rastlin. Te lastnosti so se močno razlikovale od lastnosti olja na podlagi glicerola. Zdelo se jim je, da imajo premalo vodikovih atomov glede na število ogljikovih atomov v molekulah. Za nenasičene alkene so vedeli, da so reaktivni in pri njih zlahka potekajo adicije. Te spojine pa so se zdele celo bolj nenasičene, vendar sploh niso bile reaktivne in bolj pogosto so nastali produkti s substitucijo kot z adicijo. Izraz aromatski so dobili iz dejstva, da so imeli predstavniki te skupine prijeten vonj. Sedaj se sicer uporablja ime aromatski za vse spojine, ki imajo t.i. delokalizirane vezi (skupno $(4n+2)$ π -elektronov).

Struktura arenov temelji na benzenovem obroču. Najpreprostejši primer arenov je benzen s kemijsko formulo C_6H_6 , naslednji je metilbenzen ali toluen, le ta ima na benzenov obroč vezano na mestu enega vodikovega atoma metilno skupino ($-CH_3$). August Kekule, ki je prvi spoznal tetravalenco ogljika ter ugotovil, da so organske spojine zgrajene iz verig ogljikovih atomov, je tudi dokazal, da so ta čudna olja kemično sorodna benzenu. Prav on je predlagal ciklično strukturo benzena, ki jo danes priznavamo kot osnovo njegove stabilnosti zaradi delokalizacije π -elektronov. Ogljikovodike, ki vsebujejo benzenov obroč, imenujemo areni, ar- za aromatski ter -en za nenasičen ogljikovodik, tako kot to velja za alken (Atkins in sod., 1997:486).

2.3 Benzen

2.3.1 Splošno

Benzen, v preteklosti imenovan tudi benzol, ki je prikazan na sliki 2, je organska kemijska spojina, ki spada v skupino arenov ali aromatskih ogljikovodikov. Je brezbarvna, lahko vnetljiva tekočina s sladkim vonjem in relativno visoko temperaturo tališča. Benzen je naravna sestavina nafte (crude oil), običajno pa ga pridobijo s frakcionirno destilacijo nafte oziroma iz drugih sestavin prisotnih v nafti (petroleum), (Carey in sodelavci, 2007:727).



Slika 2: Struktura benzena

2.3.2 Fizikalno kemijske lastnosti

Formula: C_6H_6

Barva: brezbarven

Gostota hlapov pri $0^\circ C$: 2,8

Molska masa: 78,11 g/mol

Temperatura tališča: $5,5^\circ C$

Temperatura vrelišča: $80,1^\circ C$

Temperatura samovžiga: $498^\circ C$

Parni tlak (mm Hg): 75 pri $20^\circ C$

Gostota: $0,878 g/cm^3$ pri $20^\circ C$

Topnost v vodi: 1,8 g/L pri $25^\circ C$

Benzen je skoraj netopen v vodi in hitro hlapi. Zmerno se absorbira v zemljo in sedimente.

Benzen je stabilen pri normalni uporabi na tresljaje, pritisk in temperaturo.

Pri uporabi se moramo izogibati gretju, iskram in plamenom.

Reagira z oksidativnimi sredstvi, kislinami in halogeni. Lahko reagira z določenimi tipi plastike, gume in blagom.

Običajno ne polimerizira.

Ne sodi med korozivna sredstva.

Pri razpadu oz. gorenju benzena običajno nastaja ogljikov monoksid, ogljikov dioksid in ogljikovodiki z manjšo molsko maso (MSDS benzen,

http://www.novachem.com/productservices/docs/Benzene_MSDS_EN.pdf, 25. sept. 2008).

2.3.3. Proizvodnja

Benzen nastaja pri nepopolnem izgorevanju z ogljikom bogatih snovi. Sprošča se tudi ob izbruhih vulkanov, gozdnih požarih in tudi pri gorenju cigaret. Do druge svetovne vojne je bil poglavitni vir benzena koks, ki so ga uporabljali v proizvodnji jekla. Po letu 1950 so se potrebe po benzenu povečale (povečala se je industrija plastike), zato so začeli benzen proizvajati iz naftnih derivatov. Danes večina benzena izhaja iz petrokemijske industrije, le majhen delež benzena pa se proizvaja iz premoga.

Za proizvodnjo benzena so pomembni trije procesi: katalitski reforming, hidrodealkiliranje toluena in kreking (Carey in sodelavci, 2007:727).

2.3.4. Uporaba

V 19. in začetku 20. stoletja so benzen uporabljali kot sredstvo po britju zaradi njegovega prijetnega vonja. Pred letom 1920 so benzen uporabljali tudi kot industrijsko topilo in sicer za razmaščevanje kovin. Ko so spoznali njegovo škodljivost človeku, so ga zamenjali z drugimi topili, predvsem toluenom, ki ima zelo podobne lastnosti, vendar ni tako karcinogen. Leta 1903 je Ludwig Roselius odkril možnost uporabe benzena za ekstrahiranje kofeina iz kave, vendar je bil ta proces kasneje opuščen.

Benzen so v 2. polovici 20. stoletja uporabljali kot dodatek bencinu, saj je zvišal oktansko število goriva ter zmanjšal klenkanje motorja. Zaradi tega je bencin do leta 1950 vedno vseboval določen delež benzena, nato pa so benzen zamenjali s svinčevim tetraetilom, ki je postal najbolj široko uporabljen aditiv bencinu, ki preprečuje klenkanje motorja. Z umikom osvinčenega bencina se je kot aditiv bencinu v določenih državah na trgu goriv ponovno pojavil benzen. Zaradi možnosti zbiranja benzena v podzemnih vodah so v določenih državah omejili uporabo benzena kot aditiva bencinu. Običajna količina benzena v bencinu znaša 1%. Ameriška agencija za zaščito okolja (US EPA) je uvedla nova pravila glede dodajanja benzena, ki predpostavljajo zmanjšanje benzena v bencinu na 0,62% do leta 2011.

Danes se benzen največ uporablja kot kemikalija za proizvodnjo drugih kemikalij. Uporablja se za proizvodnjo stirena v proizvodnji polimerov in plastik, fenola za smole, lepil, cikloheksana, ki se uporablja za proizvodnjo najlona. Manjše količine benzena se uporabljajo za proizvodnjo določenih vrst gume, maziv, barv, detergentov, zdravil, eksplozivov, pesticidov in napalma (Carey in sodelavci, 2007:727).

2.3.5. Toksikologija

Benzen povzroča poškodbe roženice očesa. Draži tudi kožo in preko nje lahko preide v organizem v škodljivih količinah. Vdihavanje benzena draži dihala in dihalne poti, lahko poškoduje centralni živčni sistem organizma in povzroči smrt le tega zaradi odpovedi dihalnega sistema. Zaužitje in vdihovanje benzena v pljuča lahko povzroči različna pljučna obolenja.

Podaljšana ali večkratna izpostavljenost benzenu lahko povzroči sušenje in luščenje kože. Izpostavljenost za daljša obdobja je bila povezana s pojavom določenih vrst levkemije pri ljudeh. IARC (International Agency for Research on Cancer) in OSHA (Occupational Safety and Health Administration) študije kažejo na to, da je benzen rakotvoren. Dokazano je, da kronična izpostavljenost benzenu povzroča nenormalnosti kostnega mozga in škodljive učinke v krvi kot je anemija. Progresivno poslabšanje hematopoetske funkcije je izraženo kot padec števila limfocitov in je najbolj občutljiv kazalec izpostavljenosti benzenu. Benzen lahko povzroči fetotoksičnost in teratotoksičnost. Na testih na živalih so bile opažene kromosomske aberacije (MSDS benzen, http://www.novachem.com/productservices/docs/Benzene_MSDS_EN.pdf, 25. sept. 2008).

LC₅₀ za podgane: vdihovanje 13,050 – 14,380 ppm/4h
 zaužitje 1800 mg/kg

2.3.6. Mobilnost

Ko benzen pride v tla ali vodo hitro izhlapeva. Pri 20°C in rahlem vetru je izračunana hitrost izhlapevanja benzena preko 2 g benzena na m² v sekundi. Pri istem vetru in temperaturi 0°C je izračunana hitrost izparevanja benzena enaka 0,1g na m² v sekundi, pri temperaturah, ki presegajo 30°C je izračunana hitrost izparevanja benzena večja od 3 g na m² v sekundi. Benzen se v zemlji spira ter širi v talni vodi. Količina benzena v zraku se zmanjša s pojavom padavin (MSDS benzen, http://www.novachem.com/productservices/docs/Benzene_MSDS_EN.pdf, 25. sept. 2008).

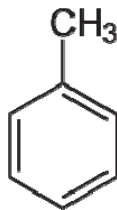
2.3.7. Razgradljivost

Razpolovni čas benzena v zraku pod vplivom svetlobe je 13,4 dni. To se zgodi pospešeno v onesnaženih atmosferah, ki vsebujejo dušik ali žveplov oksid. Stranski produkti so fenoli, nitrofenoli, nitrobenzen, mravljična kislina in peroksiacetil nitrat. Benzen razpada v prsti in podtalni vodi (razpolovna doba je 16-28 dni) pod aerobnimi pogoji. Delna biorazgradnja poteka v anaerobnih pogojih. Komunalne čistilne naprave, ki se uporabljajo za odstranjevanje onesnaževal iz okolja, odstranijo 44-100% benzene (MSDS benzen http://www.novachem.com/productservices/docs/Benzene_MSDS_EN.pdf, 25. sept. 2008).

2.4 Toluen

2.4.1 Splošno

Toluen ali metilbenzen v preteklosti imenovan tudi toluol, ki je prikazan na sliki 3, je brezbarvna, v vodi netopna tekočina z značilnim vonjem po barvnem razredčilu. Njegova molekulska formula je C₇H₈ (C₆H₅CH₃). Je aromatski ogljikovodik, ki se uporablja v industriji kot topilo. Kot druga topila se tudi toluen uporablja kot inhalacijska droga zaradi njegovih opojnih lastnosti (Carey in sodelavci, 2007:735).



Slika 3: Kemijska formula toluena ali metilbenzena

2.4.2 Fizikalno kemijske lastnosti

Formula: $C_6H_5CH_3$ ali C_7H_8

Barva: brezbarven

Molska masa: 92.14 g/mol

Temperatura tališča: $-95\text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura vrelišča: $110.6\text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura samovžiga: $480\text{ }^\circ\text{C}$

Parni tlak (mm Hg): 22 pri $20\text{ }^\circ\text{C}$

Gostota: 0.867 g/cm^3 pri $20\text{ }^\circ\text{C}$

Topnost v vodi: 0.5 g/L pri $20\text{ }^\circ\text{C}$

Toluen je pri normalnih pogojih stabilen. Nestabilen postane v primerih, ko pride v stik z iskro, pri segrevanju ter pri stiku z nezdružljivimi materiali. Reagira z oksidanti. Toluen ni koroziven.

V prisotnosti močnih oksidantov (srebrovim perkloratom, natrijevim difluoridom, tetranitrometanom, uranovim heksafluoridom) lahko burno reagira.

Zamrznjen bromov trifluorid močno reagira s toluenom pri $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

Kemično reagira z dušikovimi oksidi ali halogeni in tako nastanejo nitrotoluen, nitrobenzen, nitrofenol in halogenirani produkti (MSDS toluene, <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Toluene-9927301>, 25. sept. 2008).

2.4.3 Proizvodnja

Toluen se naravno nahaja v majhnih količinah v nafti in se običajno pridobiva v procesu proizvodnje bencina preko etilena pri proizvodnji koksa iz premoga (Carey in sodelavci, 2007:735).

2.4.4 Uporaba

Toluen je navadno razredčilo, ki se uporablja za redčenje barv, barvnih razredčevalcev, gume, črnila, lepila, laka in razkužil. Uporablja se tudi kot dodatek v bencinskih gorivih (Carey in sodelavci, 2007:735).

2.4.5 Toksikologija

2.4.5.1 Učinki na zdravje pri akutni izpostavljenosti

Toluen povzroča blago do zmerno draženje kože. Delno se absorbira v telo preko kože. Povzroča blago do zmerno draženje oči s pekočim občutkom. Stik z očmi povzroča tudi konjunktivitis (vnetje veznice), tonični krč očesne orbikularne mišice (blefarospazem), edem roženice ter poškodbe roženice očesa.

Vdihavanje hlapov lahko povzroči draženje dihal, povzroča kašelj in piskajoče dihanje. Vdihavanje visokih koncentracij lahko vpliva tudi na vedenje in povzroči poškodbe v

centralnem živčnem sistemu, za katere je značilna slabost, glavobol, omotičnost, tresenje, nemir, nepremišljenost, izguba spomina, nespečnost, oslavljen reakcijski čas, zaspanost, ataksija, halucinacije, glavobol, mišične kontrakcije, nezavest in koma. Vdihavanje visokih koncentracij hlapov lahko vpliva tudi na kardiovaskularni sistem (pospešen srčni utrip, palpitacije, zvišan ali znižan krvni tlak, motenje srčnega ritma), dihanje (akutni pljučni edem, respiratorna depresija, apnea), povzroči motnje vida in razširjene zenice, in povzroča izgubo apetita. Vdihovanje toluena v pljuča lahko povzroči pljučnico.

Zaužitje toluena lahko povzroči draženje in bolečine v prebavnem traktu, slabost in bruhanje (MSDS toluene, <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Toluene-9927301>, 20. sept. 2008).

2.4.5.2 Učinki na zdravje pri kronični izpostavljenosti

Dolgotrajnejša ali ponavljajoča izpostavljenost hlapom toluena lahko povzroči poškodbe centralnega živčnega sistema in probleme kardiovaskularnega sistema, ki so podobni tistim pri akutnem vdihavanju in zaužitju toluena, pa tudi poškodbe jeter, možganov, izgubo teže, spremembe v kostnem mozgu, poškodbe rdečih krvničk v krvi, šibkost mišic, neravnovesje elektrolitov v telesu.

Večkratni ali dalj časa trajajoči stik s kožo lahko povzroči kožna obolenja (MSDS toluene, <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Toluene-9927301>, 20. sept. 2008).

Najnižje objavljene vrednosti smrtnih doz (LDL – lowest lethal dose/concentration) za toluen:

LDL za človeka:	zaužitje: 50 mg/kg
LCL za zajce:	vdihavanje: 55000 ppm/40min
LC ₅₀ za zajce:	preko kože: 14100 mg/kg
LC ₅₀ za podgane:	zaužitje: 636 mg/kg

2.4.6 Razgradljivost

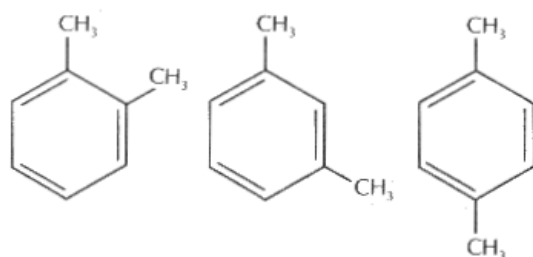
Kratkoročno ne poznamo nevarnih biorazgradljivih produktov, vendar pa obstaja možnost nastanka nevarnih biorazgradljivih produktov. Produkti razgradnje so manj strupeni od proizvoda samega (MSDS toluene, <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Toluene-9927301>, 20. sept. 2008).

2.5 Ksilen

2.5.1 Splošno

Ime ksilen se uporablja za tri benzenove derivate, ki so prikazani na sliki 4 in se uporabljajo kot topila v industriji gume, tiskarski industriji ter industriji usnja. Ksilen je brezbarvna tekočina, sladkega vonja, ki je zelo vnetljiva. Kot druga topila, se tudi ksilen lahko uporablja kot inhalacijska droga zaradi njegovih opojnih lastnosti. Njegova molekularna formula je C₈H₁₀ (C₆H₄C₂H₆).

Ime ksilen se nanaša na tri benzenove derivate z imenom orto-, meta- in para- izomeri dimetil benzena. Izomer *o*-, *m*- in *p*- nam povedo na katera mesta v benzenovem obroču sta vezani metilni skupini. Po IUPAC-u ima *o*- izomer ime 1,2-dimetilbenzen, *m*- izomer 1,3-dimetilbenzen in *p*- izomer 1,4-dimetilbenzen. Kemijske značilnosti ksilenov se razlikujejo glede na njihovo izomerijo (Carey in sodelavci, 2007:735).



Slika 4: Kemijske formule *o*-ksilena ali 1,2-dimetilbenzena (levo), *m*-ksilena ali 1,3-dimetilbenzena (sredina) in *p*-ksilena ali 1,4-dimetilbenzena (desno)

2.5.2 Fizikalno kemijske lastnosti

Formula: $C_6H_4(CH_3)_2$ ali C_8H_{10}

Barva: brezbarven

Molska masa: 106.16 g/mol

Temperatura tališča: 12°C

Temperatura vrelišča: 140°C

Parni tlak (mm Hg): 22 pri 20°C

Gostota: 0.864 g/cm³ pri 20°C (0.88 g/mL *o*-ksilen, 0.86 g/mL *p*-ksilen, 0.86 g/mL *m*-ksilen)

Topnost v vodi: slabo topen

Ksilen je stabilen v normalnih pogojih uporabe in skladiščenja. Pri gorenju nastaja ogljikov monoksid, ogljikov dioksid in voda. Ne polimerizira. Ni kompatibilen z močnimi oksidanti in močnimi kislinami.

Pogoji, pri katerih postane nevaren: povišana temperatura, plamen, iskra (MSDS ksilen, <http://www.americhemsales.com/MSDS%20HTMLS/0196onnv.htm>, 20. sept. 2008).

2.5.3 Proizvodnja

Ksilen se pridobiva iz surove nafte in katrana kot surovina za nadaljnjo izdelavo kemijskih spojin (Carey in sodelavci, 2007:735).

2.5.4 Uporaba

Najpomembnejši od ksilenov je izomer *p*-ksilen, ki se uporablja za izdelavo poliestrov, katerih proizvodnja še vedno narašča. Proizvodnja anhidridov ftalne kisline poteka z uporabo *o*-ksilena. Za proizvodnjo azo barvil, plastificirnih sredstev in zaščitnih sredstev za les se uporablja *m*-ksilen (Carey in sodelavci, 2007:735).

2.5.5 Toksikologija

Raziskave so pokazale, da so ksileni kancerogeni, mutageni in imajo vplive na reprodukcijo. Lahko povzročajo tudi teratogene učinke.

Ksilen se ne akumulira v organizmih (MSDS ksilen (<http://www.americhemsales.com/MSDS%20HTMLS/0196onnv.htm>, 20. sept. 2008).

LC₅₀ za podgane: vdihovanje 5000 ppm/4h
zaužitje 4300 mg/kg
LC₅₀ za zajce: preko kože 1700 mg/kg

2.5.6 Mobilnost

Pri izpustu ksilena v zemljo, ta v veliki meri izpari ali pa pronica v podzemno vodo. Podobno se zgodi s ksilenom tudi pri izpustih v vodo (MSDS ksilen, <http://www.americhemsales.com/MSDS%20HTMLS/0196onnv.htm>, 20. sept. 2008).

2.5.7 Razgradljivost

V vodi in zemlji se ksilen v zmernih količinah mikrobiološko razgradi. V zraku se ksilen delno razgradi pod vplivom svetlobe s hidroksilnimi radikali. V zraku je razpolovna doba ksilena krajša od enega dneva (MSDS ksilen <http://www.americhemsales.com/MSDS%20HTMLS/0196onnv.htm>, 20. sept. 2008).

2.6 Metode za določanje BTX-ov v zemlji

Identifikacija in kvantifikacija onesnaževal, kot so benzen, toluen in ksilen v raznovrstnih okoljskih vzorcih, tudi v zemlji, je zelo pomembna, saj sodijo omenjene spojine med onesnaževala s kancerogenimi učinki. Potencialni viri omenjenih spojin so industrija, hlapi goriv, izpusti motorjev z notranjim izgorevanjem pa tudi tobačni dim. Masivna raba in izpostavljenost BTX-om lahko povzroča različne učinke na populacijo. Zato so razvili številne kromatografske metode za določanje omenjenih spojin in njihovih metabolitov v različnih okoljskih in bioloških vzorcih.

Najobičajnejša tehnika določanja omenjenih spojin je plinska kromatografija, za detekcijo pa uporabljamo različne detektorje, kot je na primer detektor z ionizacijo v plamenu (FID) ali pa masno selektivni detektor (MS). Ključna faza v procesu ugotavljanja prisotnosti omenjenih spojin v različnih vzorcih je pravilen zajem vzorca ter postopek ekstrakcije.

Za ekstrakcijo lahkih organskih spojin iz vzorcev zemlje lahko uporabljamo t.i. headspace tehniko (vzorec je v plinski fazi) (Roe in sod., 1989, povzeto po Shin in Kwon, 2000), vakumsko destilacijo (Hiatt in sod. 1994, povzeto po Shin in Kwon, 2000), superkritično ekstrakcijo (Burford in sod., 1994, povzeto po Shin in Kwon, 2000), ekstrakcijo na trdnem nosilcu (Meney in sod., 1998, povzeto po Shin in Kwon, 2000) ter ekstrakcijo s toplimi (Soxhlet ekstrakcijo), ki jo lahko dodatno podpremo oziroma izboljšamo izkoristek ekstrakcije s sonifikacijo ali pa mikrovalovi (Brillis in Marsden, 1990, Chen in sod. 1996, Shin in Kwon, 2000). Soxhletovo ekstrakcijo se običajno uporablja za ekstrakcijo hlapnih in srednje hlapnih organskih spojin iz zemlje. Slabost metode je v veliki količini toplil, ki jih moramo uporabiti za ekstrakcijo ter v dolgih časih (do 8 ur), potrebnih za učinkovito ekstrakcijo, poleg tega pa potrebujemo tudi posebno aparaturo, kar ni primerno za veliko število vzorcev. Najpogosteje se kot topilo za ekstrakcijo uporablja diklorometan ali pa aceton. Metoda mehanskega stresanja običajno ne daje dobrih izkoristkov ekstrakcij, predvsem zaradi omejenega kontakta med topilom in porami zemlje. Sonifikacijske metode so testirali tudi za različna onesnaževala v zemlji, kot so poliaromatski ogljikovodiki (Brillis in Marsden, 1990, Chen in sod. 1996, povzeto po Shin in Kwon, 2000) ter aromatski ogljikovodiki (Shin in Kwon, 2000). Ekstrakte običajno še dodatno koncentrirajo in injicirajo v plinski kromatograf, sklopljen s FID detektorjem.

Za naš poskus smo povzeli metodo za simultano določanje BTEX (benzen, toluen, etilbenzen, o-,m-,p-ksilen) v vzorcih zemlje s plinsko kromatografijo v kombinaciji z detektorjem z ionizacijo v plamenu (GC-FID), objavljeno v članku Shin in Kwon, 2000, v katerem so avtorji obenem tudi ugotavljali učinkovitost ekstrakcijske metode, primernost različnih topil za ekstrakcijo, velikost volumna topila ter optimalen čas, potreben za ekstrakcijo. Ugotovili so, da je sonikacijska metoda preprostejša in bolj učinkovita kot Soxhletova ekstrakcija ali stresanje. Deset minutna sonikacija z 10 mL mešanice aceton/diklorometan (1:1, v/v) se je pokazala kot optimalna za ekstrakcijo 20 g zemlje, umetno onesnažene s preiskovanimi spojinami. Prednost omenjenega postopka je v uporabi preproste in običajne opreme, majhnih volumnov organskih topil, hitre ekstrakcije (manj kot 20 minut) ter simultane analize preiskovanih spojin.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Reagenti in raztopine

Aceton, Fluka Switzerland, 99,9%
Benzen, E. Marc, Germany, 99,7%
Toluen, J. T. Baker, 99,5%
Ksilen – mešanica izomerov, Fluka, Switzerland, 97%
Diklorometan, Carlo Erba reagents, 99,5%

3.2 Instrumenti in oprema

Za ločevanje komponent v vzorcih smo uporabili metodo plinske kromatografije (GC), in sicer plinski kromatograf Hewlett Packard HP 6890 Series GC System v kombinaciji z detekcijo z ionizacijo v plamenu.

Za pripravo standardnih vzorcev zemlje smo morali zemljo presušiti, zato smo uporabili pečico WTB Binder Tuttlingen Germany.

Pri ekstrakciji smo za boljši izkoristek uporabili ultrazvočno kopal Iskra Pio d.o.o., Sonis 4 GT.

3.3 Kromatografski pogoji

Spodaj so navedeni kromatografski pogoji, ki jih pri eksperimentih, opisanih v nadaljevanju, nisem spreminjal.

Kapilara kolona: HP-5 z dimenzijami 30 m x 320 μ m x 0.25 μ m

Stacionarna faza: 5% Fenilmetilksiloksan

Način: konstantni tlak

Tlak: 10,6 kPa

Pretok: 44,4 mL/min

Temperaturni program je prikazan v tabeli 2.

Tabela 2: Temperaturni program

	Gradient [°/min]	T[°C]	Drži [min]
Začetna temp.		30°	4
	10°	220°	0
	20	270°	
Končna temp.		30°	0

Injektorski del

Način vbrizgavanja: "splitless"

Začetna temperatura: 220°C
Tlak: 60 kPa
Tok izpihavanja injektorja: 49 mL/min
Nosilni plin: dušik

Detektor: plamensko ionizacijski (FID)

Temperatura: 250°C
Pretok vodika: 60,0 mL/min
Pretok zraka: 350,0 mL/min
"Make up" plin: 35,0 mL/min
Nosilni plin: dušik

3.4 Razvoj metode za ekstrakcijo benzena, toluena in ksilena (BTX) iz zemlje

Za ekstrakcijo benzena, toluena in ksilena iz zemlje smo preiskusili različne metode ekstrakcije, povzete po literaturnih navedbah (povzeto v poglavju 2.6). Ekstrakcijo smo izvajali tako z različnimi topili (acetona, diklorometan) kot tudi na različne načine, to je s stresanjem ter z uporabo ultrazvočne kopeli.

Najprej smo ekstrakcijo BTX-ov iz zemlje izvedli z ročnim stresanjem tako, da smo k 20 g zemlje dodali 15 mL mešanice acetona in diklorometana (volumsko razmerje $V_1:V_2=1:1$). Kasnejša analiza na plinskem kromatografu je pokazala, da vrh diklorometana prekriva vrh benzena in je zato metoda za naše potrebe neprimerna oz. neuporabna, to je razvidno na sliki 5. Za analizo bi morali vzorce najprej upariti ter ponovno dodajati topilo, kar pa glede na hlapnost preizkušanih komponent ni primerno. V nadaljevanju smo poskušali BTX-e ekstrahirati iz zemlje z acetonom (15 mL) kot topilom. K vzorcu umetno onesnažene zemlje (20 g, koncentracije BTX-ov so prikazane v tabeli 4) smo dolili 15 mL acetona in mešanico 15 min ročno stresali. Tudi v tem primeru je bila ekstrakcija dokaj neučinkovita, saj smo ekstrahirali le manjše množine preiskovanih komponent v vzorcu v koncentracijskem območju nad 3 mg/kg zemlje.

Za nadaljnja testiranja učinkovitosti ekstrakcije smo uporabili ultrazvočno kopel. K 20 g umetno onesnaženega vzorca zemlje (koncentracije BTX-ov so podane v tabeli 4) smo dodali 15 mL acetona, mešanico postavili v ultrazvočno kopel za 15 minut. V tem primeru smo z analizo na plinskem kromatografu dobili sicer lepo vidne in ločene vrhove, žal pa smo še vedno lahko detektirali koncentracije BTX-ov nad 1,5 mg/kg zemlje.

Nato smo še zmanjšali količino topila (acetona) iz 15 mL na 10 mL ter vzorce, dobro zatesnjene s parafilmom, ekstrahirali po predhodno navedenem postopku za ekstrakcijo (15 minut stresanja na ultrazvočni kopeli, ker se ultrazvočna kopel greje smo zaradi hlapnosti iskanih snovi le-to hladili z ledom). Na ta način smo zopet dobili lepo ločene vrhove benzena, toluena ter treh ksilenov v koncentracijskem območju do 0,5 mg/kg zemlje.

Za nadaljnje ekstrakcije realnih vzorcev smo zato uporabljali metodo s stresanjem na ultrazvočni kopeli (15 minut) ob dodatku 10 mL acetona.

Omenjena metoda sicer ne dosega mejne vrednosti koncentracije BTX-ov v tleh, ki je določena s slovensko zakonodajo, dosega pa opozorilno vrednost za omenjene spojine v tleh (glej tabelo 1). Glede na dosegljivo instrumentacijo smo se odločili, da metodo, modificirano po dostopni literaturi, vseeno uporabimo za ugotavljanje prisotnosti BTX-ov na izbranih lokacijah.

Tabela 3: Pregled postopkov ter mej detekcije za posamezno ekstrakcijsko metodo ter različna topila in različne količine topil

Postopek ekstrakcije, topilo (količina)	Rezultati analize na GC-FID	Meja detekcije
Ročno stresanje, aceton + diklorometan (15 mL; V1:V2 = 1:1)	Prekrivanje vrha benzena z vrhom diklorometana	Najnižja še kvantificirana koncentracija za toluen in ksilen je ≥ 3 ppm
Ročno stresanje, aceton (15 mL)	Vidni vrhovi, manj občutljiva metoda	Najnižja še kvantificirana koncentracija za benzen, toluen in ksilen je ≥ 3 ppm
Stresanje v ultrazvočni kopeli, aceton (15 mL)	Vidni vrhovi, manj občutljiva metoda	Najnižja še kvantificirana koncentracija za benzene, toluen in ksilen je $\geq 1,5$ ppm
Stresanje v ultrazvočni kopeli, aceton (10 mL)	Vidni vrhovi, bolj občutljiva metoda	Benzen: $\geq 0,5$ ppm LOD = 0,34 Toluen: $\geq 0,5$ ppm LOD = 0,21 Ksilen: $\geq 0,5$ ppm LOD = 0,48

Tabela 4: Količine dodanih BTX-ov v vzorce zemlje, ki so nam služili za razvoj metode ter pripravo umeritvenih krivulj

Koncentracija BTX (ppm)	Mešanica benzen + aceton (mL)	Mešanica toluen + aceton (mL)	Mešanica ksilen + aceton (mL)	Količina acetona do 10 mL
0,25	0,0055	0,006	0,006	9,9825
0,5	0,011	0,012	0,011	9,966
0,75	0,017	0,017	0,017	9,949
1,5	0,034	0,035	0,034	9,897
2,5	0,057	0,058	0,057	9,828
5	0,114	0,116	0,115	9,655

Natančen opis priprave standardnih raztopin je zapisan v poglavju 3.6.

Mejo detekcije smo določili samo za metodo, pri kateri smo izvedli ekstrakcijo z acetonom (10 mL) s stresanjem v ultrazvočni kopeli z uporabo ledu za hlajenje ter parafilma za preprečevanje izgube BTX-ov preko izhlapevanja.

Pri analizi standardnih vzorcev s koncentracijo 0,25 ppm nam instrument ni samodejno kvantificiral signalov, ker so bili premajhni. Zato smo signale kvantificirali ročno, vrednosti so podane v tabeli 5.

Mejo detekcije smo izračunali s pomočjo napak regresijske premice.

$$A_{bl} = 1/n * (A_1 + A_2 + \dots + A_n)$$

$$s_{bl} = \sqrt{((A_1 - A_{bl})^2 + (A_2 - A_{bl})^2 + \dots + (A_n - A_{bl})^2)/n}$$

$$LOD = a + 3 * s_{bl}/k$$

A_{bl} → je povprečna vrednost A-ja

s_{bl} → varianca

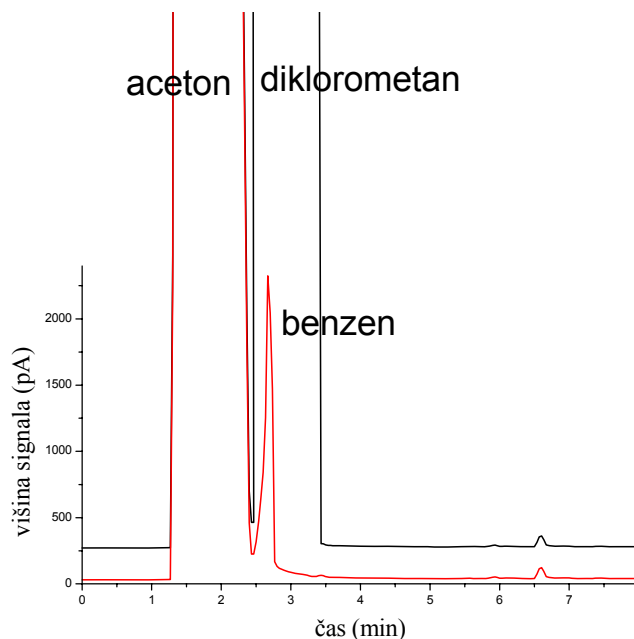
LOD → limit of detection (meja detekcije)

k → naklon umeritvene krivulje

a → odsek na ordinatni osi pri c = 0 ppm

Tabela 5: Površine ročno integriranih površin signalov za benzen, toluen ter ksilene

Spojina	Benzen	Toluen	Ksilen
Površina (1. Ponovitev)	15,2	22,2	80,5
Površina (2. Ponovitev)	18,1	18,1	92,3
Površina (3. Ponovitev)	17,5	19,3	85,4
Površina (4. Ponovitev)	17,8	21,2	89,2
Povprečje in odklon	17,15 ± 2,28	20,2 ± 1,6	86,85 ± 4,41



Slika 5: Prekrivanje vrha benzena z vrhom diklorometana pri uporabi diklorometana in acetona kot topila

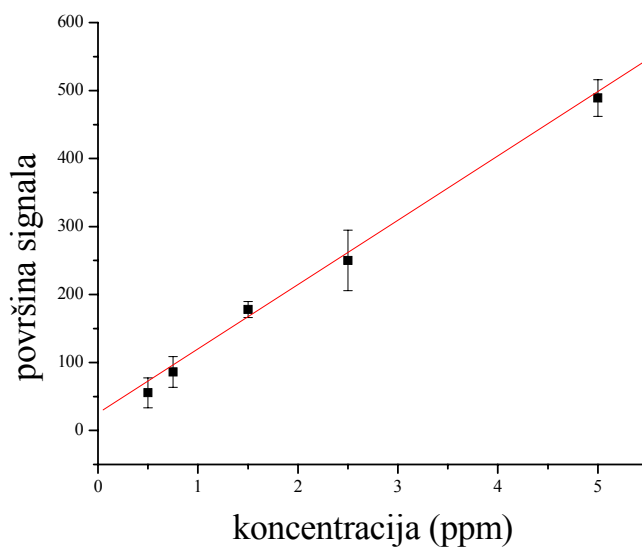
3.5 Umeritvene premice s standardnimi raztopinami benzena, toluena in ksilena

Za pripravo umeritvenih premic smo uporabili neonesnaženo zemljo, ki smo jo odvzeli na Škabrijelu (odvzemno mesto je prikazano na sliki 9 na odvzemnem mestu številka 1). Odvzeto zemljo smo predhodno homogenizirali in presejali skozi sito z mrežico z velikostjo lukenj 1200 μm x 800 μm. Tako pripravljeno zemljo smo nato dali v peč na 150°C za 2 uri, da smo odstranili morebitne prisotne ogljikovodike v njej.

Vzorci zemlje za umeritveno krivuljo smo pripravili tako, da smo v 5 paralelk zatehtali po 100 g zemlje, ki smo jim nato dodali standardne raztopine benzena, toluena in ksilena.

Standardne raztopine benzena, toluena in ksilena smo pripravili tako, da smo v 100 mL acetona dodali 0,1 mL benzena, 0,1 mL toluena in 0,1 mL ksilena. Tako pripravljene standardne raztopine posameznih aromatskih ogljikovodikov smo dodali k 100 g zemlje (dodatki posameznih BTX-ov so prikazani v tabeli 4). Po dodatku posameznih onesnaževal smo vzorce zemlje zaprli, da ne bi prišlo do izgub teh, ter jih dobro premešali. Pripravili smo standarde zemlje, ki so vsebovali skupno koncentracijo benzena, toluena in ksilena od 0,25 do 5 mg/kg (0,25 ppm, 0,5 ppm, 0,75 ppm, 1,5 ppm, 2,5 ppm ter 5 ppm).

Po ekstrakciji z acetonom smo pridobljene raztopine analizirali na plinskem kromatografu z detekcijo z ionizacijo v plamenu (GC-FID). Na podlagi dobljenih kromatogramov smo napravili umeritvene krivulje, ki so prikazane na slikah 6., 7. in 8.



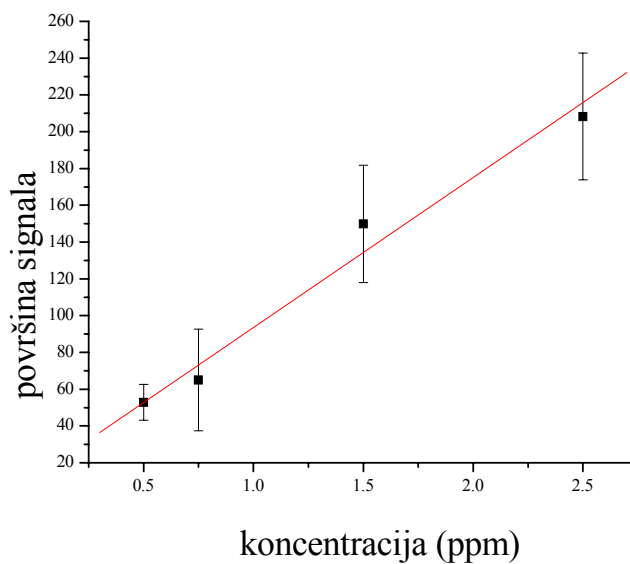
Slika 6: Umeritvena krivulja za benzen

$$y = a + b \cdot x$$

$$a = 25.51494 \pm 11.25958$$

$$b = 94.59343 \pm 5.4707$$

$$R^2 = 0.99502$$



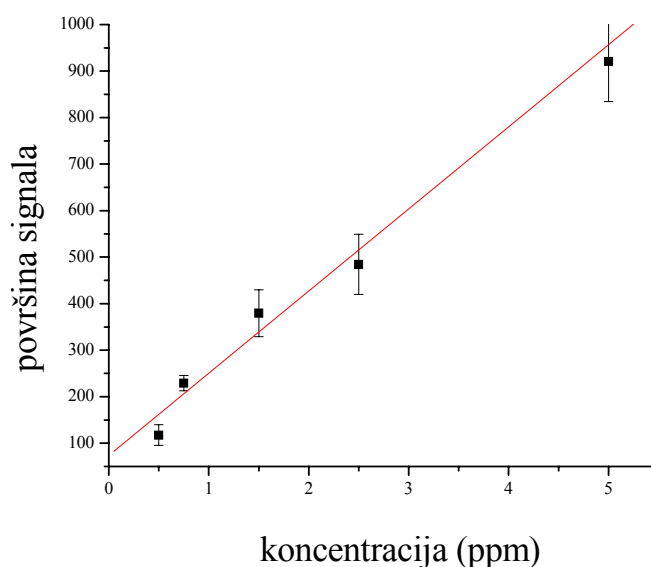
Slika 7: Umeritvena krivulja za toluen

$$y = a + b \cdot x$$

$$a = 11.94464 \pm 6.25772$$

$$b = 81.54573 \pm 7.0436$$

$$R^2 = 0.99262$$



Slika 8: Umeritvena krivulja za ksilen (v krivulji so vštete koncentracije vseh treh izomerov ksilena)

$$y = a + b \cdot x$$

$$a = 73.72161 \pm 29.48691$$

$$b = 176.66402 \pm 25.94372$$

$$R^2 = 0.96914$$

3.6 Odvzem vzorca zemlje

Vzorke zemlje smo odvzemali na 11 različnih lokacijah (10 lokacij je predstavljalo realne vzorce, 1 lokacija (Škabrijel) pa nam je služila kot referenčna točka, to je za pripravo umeritvene krivulje). Izbira lokacij je temeljila na podlagi pregleda podatkov o prometu na regionalnih cestah v okolici Nove Gorice. Poleg najbolj prometnih cest smo izbrali še dve vzorčni mesti in sicer eno mesto, kjer aromatskih ogljikovodikov iz prometa nismo pričakovali (vrt v Prvačini ter gozd v okolici Prvačine), ter eno lokacijo v bližini železniške postaje (železniška postaja Nova Gorica), kjer smo predvidevali prisotnost BTX-ov zaradi železniškega prometa.

Mesta vzorčenja:

1. Škabrijel (za pripravo umeritvene krivulje)
2. Ob cesti Plave – Solkan
3. Železniška postaja Nova Gorica
4. Ob cesti pred predorom Panovec
5. Križišče Rožna dolina
6. Križišče Bazara
7. Ob cesti Šempeter – Volčja draga
8. Vrt v Prvačini
9. Gozd okolica Prvačine
10. Ob cesti Kromberk – Ajševica
11. Ob hitri cesti Selo – Vogrsko



Slika 9: Lokacije vzorčnih mest

3.7 Potek vzorčenja

Na izbranem vzorčnem mestu smo na površini 2 m² iz 4 kvadrantov (0,5 m²) odvzeli približno 2 kg zemlje, iz vsakega kvadranta približno 0,5 kg. Vzorce smo takoj shranili v PE (polietilenske) vrečke zato, da bi preprečili eventuelne izgube hlapnih organskih spojin. Morebitna izpostavljenost povišani temperaturi predstavlja možno izgubo iskanih snovi. Vzorce zemlje smo ustrezno označili in jih v laboratoriju homogenizirali in presejali (Bavcon Kralj, 2007). Vsi vzorci so bili odvzeti v pasu do 10 m stran od cestišča ter do 50 m stran od bencinskih servisov.

3.8 Ekstrakcija realnega vzorca

Postopek ekstrakcije smo povzeli po literaturnih navedbah (Shin in Kwon, 2000) in ga za naše potrebe ustrezno prilagodili. Zatehtali smo po 3 paralelke vsakega vzorca zemlje (3 x 20 g). Stehtane vzorce zemlje smo dali v steklene bučke, dodali 10 mL acetona in jih neprodušno zaprli, nato pa postavili v ultrazvočno kopel in jih stresali 15 minut. V ultrazvočno kopel smo dodajali led, ker se voda v njej zaradi delovanja le-te segreva in to lahko povzroči izgubo iskanih aromatskih ogljikovodikov. Po končanem stresanju smo vzorce prenesli preko filter papirja in nuče v vialo, le-te ustrezno označili, zaprli s teflonskimi pokrovčki ter jih shranili v zamrzovalniku do analize na plinskem kromatografu.

3.9 Sušenje vzorca in določanje deleža vode

Presejane in homogenizirane vzorce smo stekali in jih postavili v peč na 100°C ter jih segrevali 120 minut, jih zopet stekali ter ponovno postavili v peč in segrevali dodatnih 20 min. Po preteku 20 minut smo jih ponovno stekali in ker je teža bila po drugem segrevanju konstantna, smo segrevanje končali in izračunali delež vode v naših vzorcih.

3.10 Izračun deleža vode v vzorcih

Za izračun dejanske vsebnosti BTX-ov smo morali upoštevati delež vode v realnem vzorcu. Če bi namreč vzorce zemlje predhodno sušili, bi na ta način odstranili tudi morebitno prisotne preiskovane spojine. Zato smo del vzorca odvzeli (3 x 20 g) in ga posebej sušili v peči pri temperaturi 100°C 2 uri oziroma do konstante teže.

Izračunali smo, da je vode v realnih vzorcih od 4,9% do 17,1 %, kar smo nadalje upoštevali pri izračunu dejanskih koncentracij benzena, toluena in ksilena.

$$\text{ppm}_{(\text{benzena})} = m_{(\text{benzena})} (\text{v mg}) / (m_{(\text{vzorca zemlje})} - m_{(\text{vode})} (\text{v kg}))$$

$$\text{ppm}_{(\text{toluena})} = m_{(\text{toluena})} (\text{v mg}) / (m_{(\text{vzorca zemlje})} - m_{(\text{vode})} (\text{v kg}))$$

$$\text{ppm}_{(\text{vsote treh ksilenov})} = m_{(\text{ksilenov})} (\text{v mg}) / (m_{(\text{vzorca zemlje})} - m_{(\text{vode})} (\text{v kg}))$$

3.11 Analiza vzorca na GC-FID

Za določevanje iskanih spojin (benzena, toluena in ksilenov) smo uporabili metodo plinske kromatografije, ki temelji na ločevanju posameznih hlapnih komponent na koloni. Za detekcijo iskanih spojin pa smo uporabili FID detektor (flame ionization detector ali detektor s plamensko ionizacijo). Omenjena metoda je modifikacija literaturne metode (Shin in Kwon, 2000), kromatografski pogoji so opisani v podpoglavju 3.3.

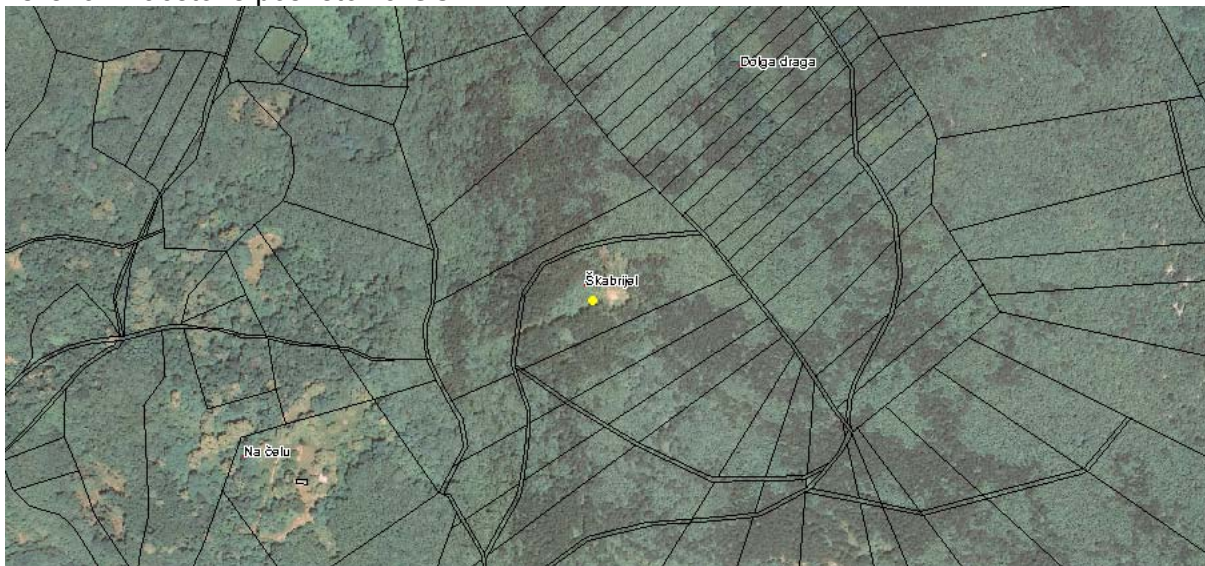
4 REZULTATI IN RAZPRAVA

4.1 Rezultati

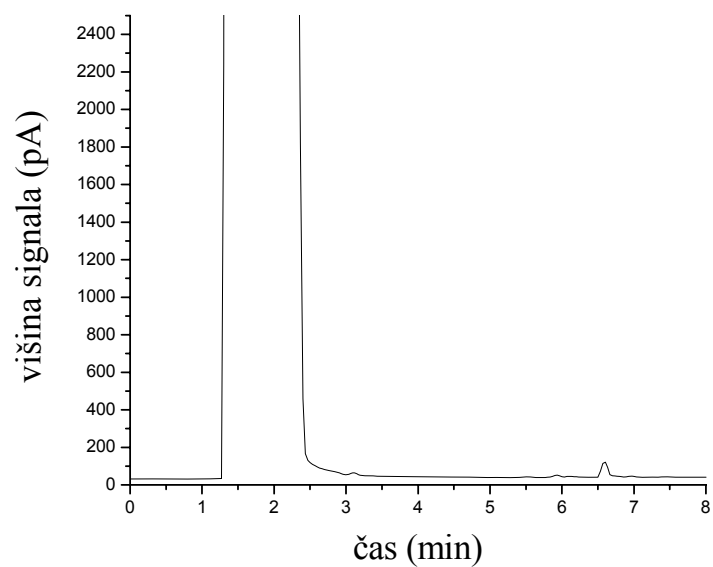
4.1.1 Škabrijel (za pripravo umeritvene krivulje)

Na tem vzorčnem mestu smo odvzeli zemljo, ki nam je kasneje služila za pripravo umeritvenih krivulj. Iz letalske fotografije (slika 10) se vidi, da v bližini ni prometnic, tako da je bil naš vzorec najverjetneje neonesnažen. Poleg tega smo pridobljeni vzorec na tem mestu dodatno prepekli v pečici, da bi odstranili morebitne prisotne ogljikovodike ter vodo.

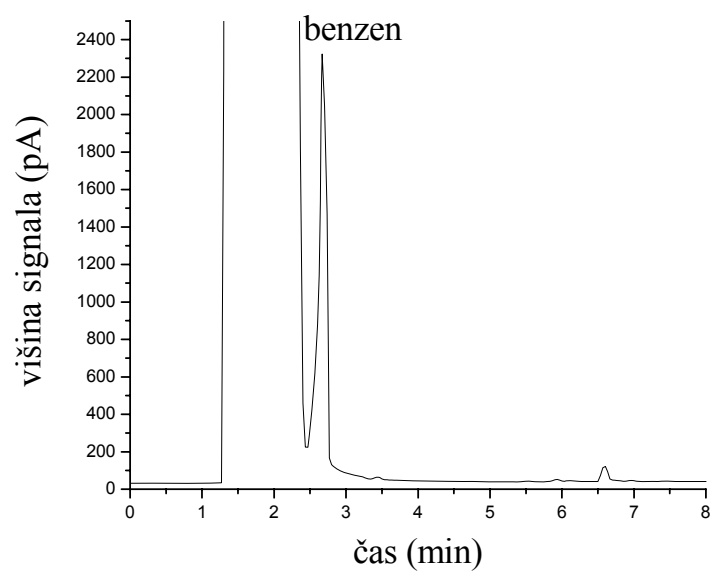
Slika 10 prikazuje mesto vzorčenja, slika 11 prikazuje kromatogram neonesnaženih tal, ekstrahiranih z acetonom, slike od 12 – 14 pa kromatograme benzena, toluena oz. ksilena v acetonu, posnete na plinskem kromatografu v kombinaciji z detektorjem z ionizacijo v plamenu (GC-FID). Slika 15 prikazuje mešanico benzena, toluena ter ksilenov v acetone posneto na GC-FID.



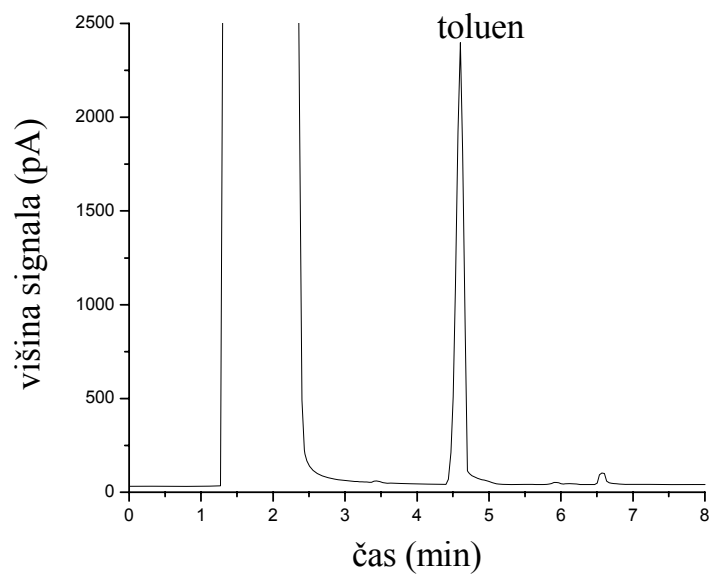
Slika 10: Lokacija odvzema vzorca zemlje za izdelavo umeritvene krivulje



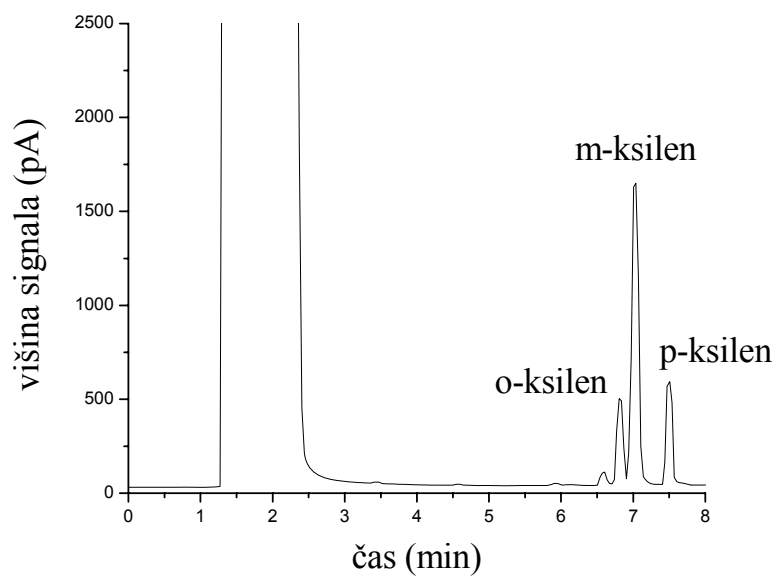
Slika 11: kromatogram ekstrakta neonesnaženih tal z acetonom



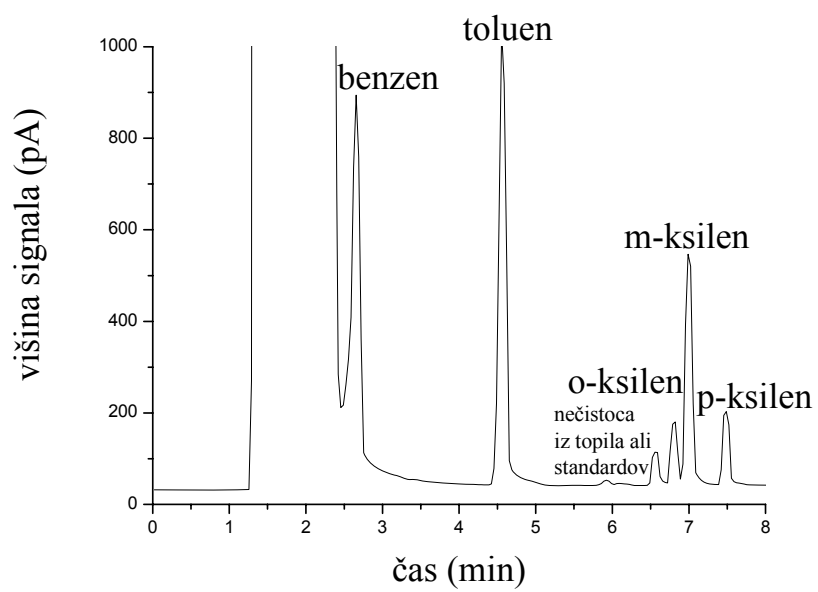
Slika 12: Kromatogram benzena v acetonu



Slika 13: Kromatogram toluena v acetonu



Slika 14: Kromatogram ksilena v acetonu (o-, m- in p- izomeri)



Slika 15: Kromatogram mešanice benzena, toluena in ksilena v acetonu

4.1.2 Lokacija ob cesti Plave – Solkan (G2-103/1009)

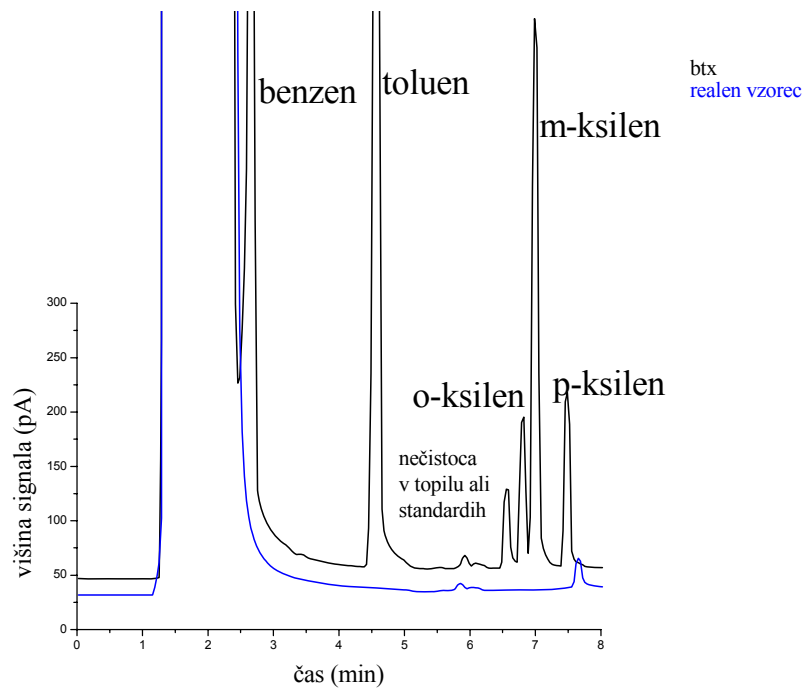
Odvzemno mesto ob cesti Plave - Solkan smo izbrali zato, ker ta cesta predstavlja pomembno povezavo med Soško dolino in Novo Gorico oziroma Slovenijo.

Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 6.756 vozil, od tega je bilo 77 motorjev, 5.912 osebnih vozil, 24 avtobusov, 296 lahkih tovornih vozil (teža vozila pod 3,5 tone), 141 srednjih tovornih vozil (teža vozila med 3,5 in 7 ton), 123 težkih tovornjakov (teža nad 7 ton) in 183 tovornjakov s priklopnikom (Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 16 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 17 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu, prikazanem na sliki 16.



Slika 16: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 2



Slika 17: Kromatogram realnega vzorca na odzemnem mestu št. 2, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 10,3%

4.1.3 Železniška postaja Nova Gorica

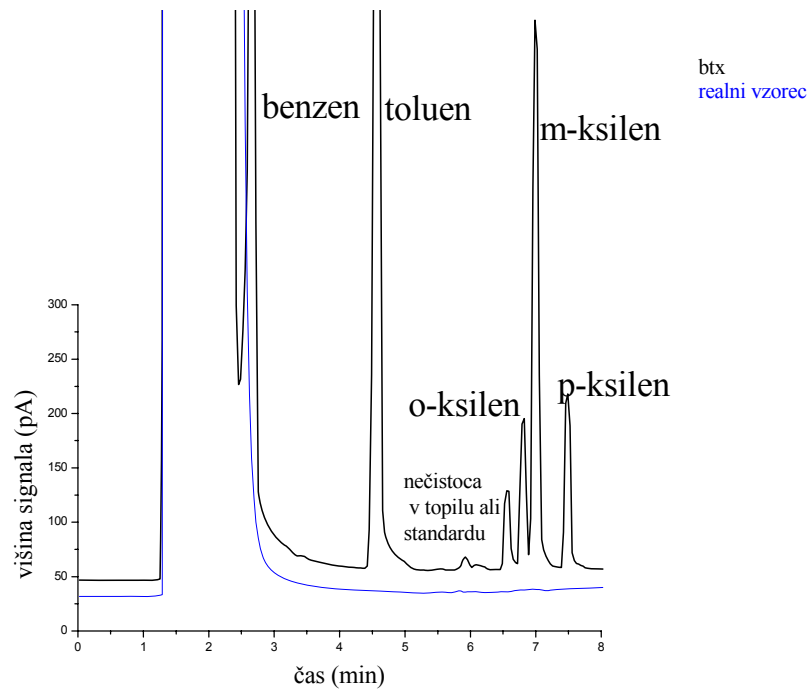
Na železniški postaji v Novi Gorici smo vzorčili, ker smo na tem predelu pričakovali povečano količino BTX v zemlji zaradi železniškega prometa ter uporabe raznih zaščitnih sredstev na lesenih delih tračnic.

Vsebnost BTX-ov v zemlji smo na železniški postaji v Novi Gorici merili zato, ker je možen vnos le teh z onesnaževanjem iz železniškega prometa ter z vnosom ogljikovodikov iz premazov, ki služijo za zaščitno lesenih delov železniških tračnic.

Rumena pika na sliki 18 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 19 pa vidimo kromatogram vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 18.



Slika 18: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 3



Slika 19: Kromatogram realnega vzorca na odvzemnem mestu št. 3, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 21%

4.1.4 Lokacija ob cesti Nova Gorica – Rožna dolina pred predorom Panovec

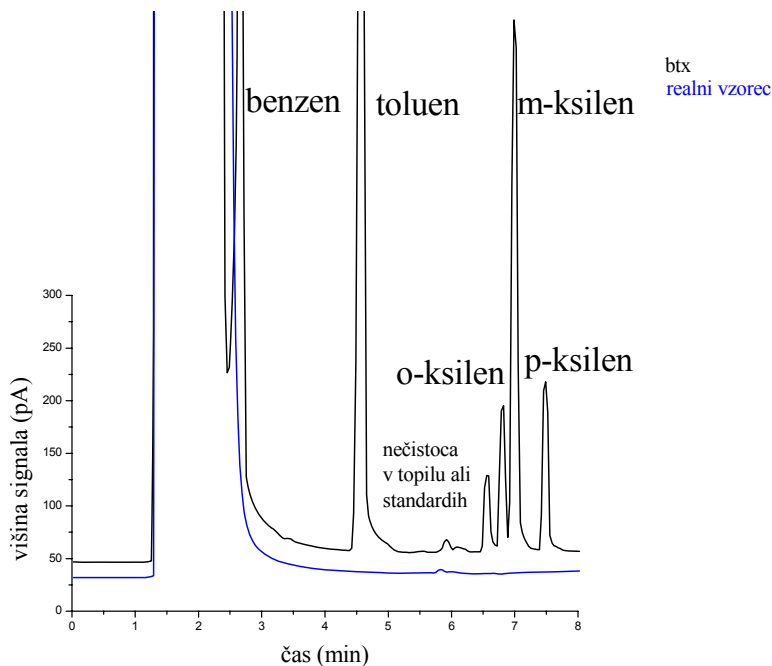
To točko smo izbrali, ker je ena izmed glavnih poti, ki vodijo iz Nove Gorice v smeri avtoceste in v Novo Gorico iz obalno kraškega predela ter Italije.

Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 20.000 vozil. Od tega je bilo 54 motorjev, 17.973 osebnih avtomobilov, 70 avtobusov, 930 lahkih tovornjakov, 475 srednjih tovornjakov, 200 težkih tovornjakov in 298 tovornjakov s priklopnikom (Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 20 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 21 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 20.



Slika 20: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 4



Slika 21: Kromatogram realnega vzorca na odvzemnem mestu št. 4, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 17,5%

4.1.5 Križišče Rožna dolina

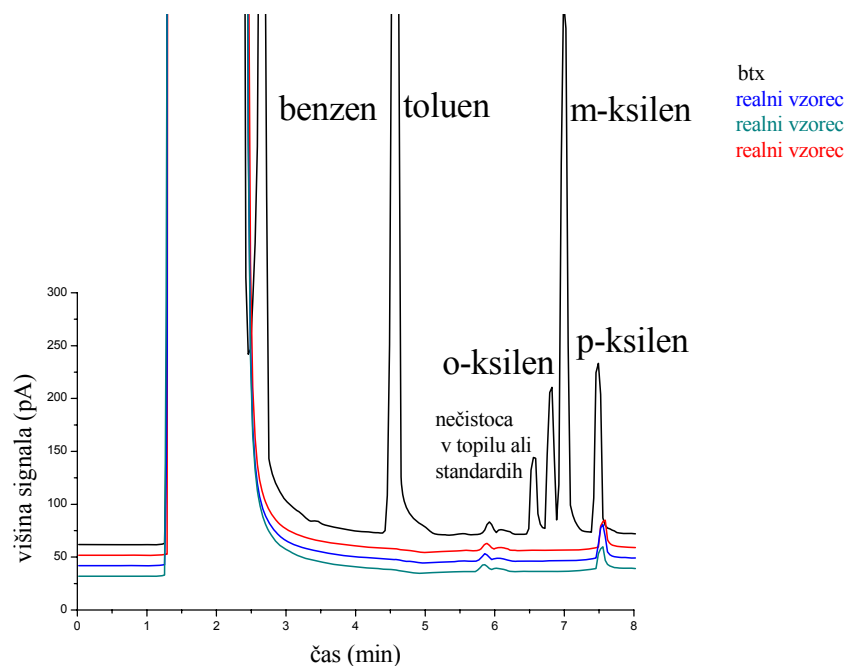
Križišče v Rožni dolini smo izbrali zaradi velikega števila vozil, ki vsakodnevno vozijo na tem odseku ceste.

Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 18.614 vozil. Žal za to križišče v statistiki o štetju prometa za leto 2006 nismo dobili podatkov o strukturi prometa (Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 22 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 23 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 22.



Slika 22: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 5



Slika 23: Kromatogrami realnega vzorca na odzemnem mestu št. 5, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin
 Delež vode v vzorcu: 4,9%, ki ga upoštevamo pri končnem izračunu koncentracije

Izračun koncentracije polutanta:

Za izračun uporabimo enačbo premice, ki smo jo dobili iz umeritvene krivulje.

y - površina (196)

x – koncentracija polutanta

$$y = a + b \cdot x$$

$$a = 73.72161 \pm 29.48691$$

$$b = 176.66402 \pm 25.94372$$

$$x = 0,69 \pm 0,15 \text{ ppm}$$

Na tej merilni točki smo detektirali signal pri retenzijskem času 7,5 minute in predvidevali, da ta signal ustreza enemu od vrhov za ksilene. Povprečna vrednost treh meritev površine signala za ksilen znaša 196, kar ustreza koncentraciji $0,69 \pm 0,15$ ppm. Z upoštevanjem deleža vode dobimo končno vrednost za vsebnost ksilenov $0,73 \pm 0,15$ ppm.

4.1.6 Križišče Bazara

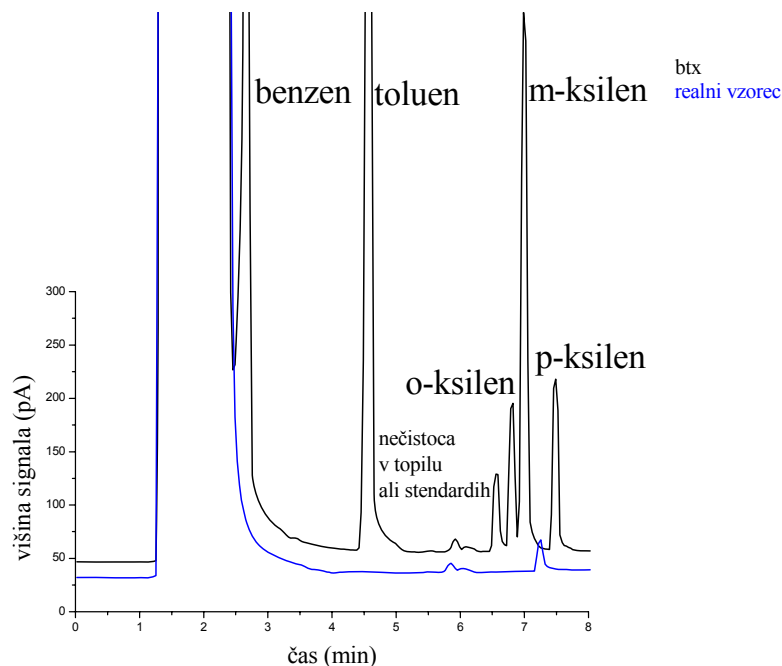
Križišče v Bazari smo izbrali, ker se tukaj promet iz Italije in določen del prometa iz osrednje Slovenije usmerja proti Novi Gorici, to je razvidno tudi iz števila vozil na dan v letu 2006.

Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 30.060 vozil. Žal za to križišče v statistiki o štetju prometa za leto 2006 nismo dobili podatkov o strukturi prometa (Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 24 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 25 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 24.



Slika 24: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 6



Slika 25: Kromatogram realnega vzorca na odzemnem mestu št. 6, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 7,5%

4.1.7 Lokacija ob cesti Šempeter – Volčja draga (R1-204/1012)

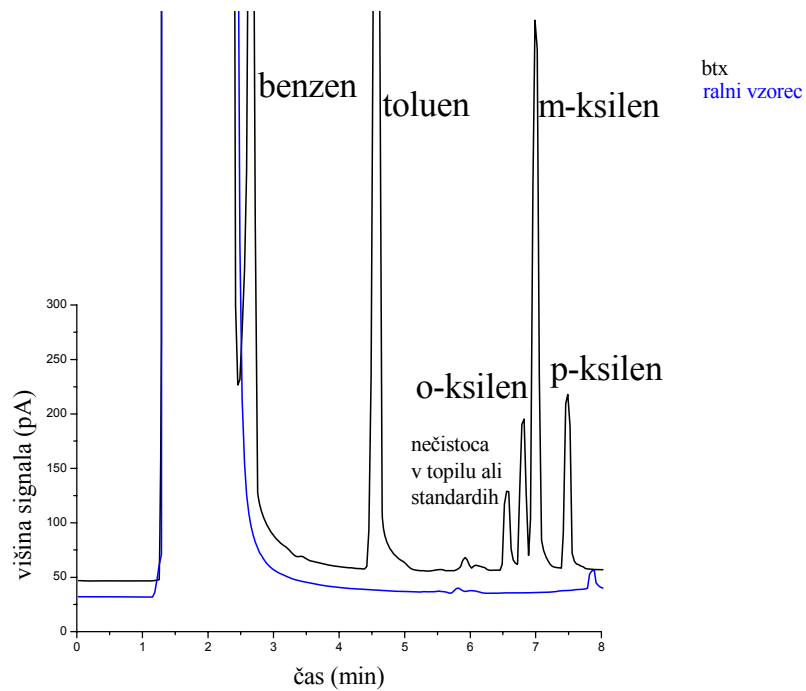
To točko smo izbrali, ker je na tem mestu število vozil dokaj veliko, zato smo tudi tukaj pričakovali večje količine BTX v zemlji v bližini ceste.

Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 11.445 vozil. Od tega je bilo 77 motorjev, 10.682 osebnih avtomobilov, 31 avtobusov, 459 lahkih tovornjakov, 106 srednjih tovornjakov, 69 težkih tovornjakov in 21 tovornjakov s priklopnikom (Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 26 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 27 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 26.



Slika 26: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 7



Slika 27: Kromatogram realnega vzorca na odzemnem mestu št. 7, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 11%

4.1.8 Vrt v Prvačini (rumena točka)

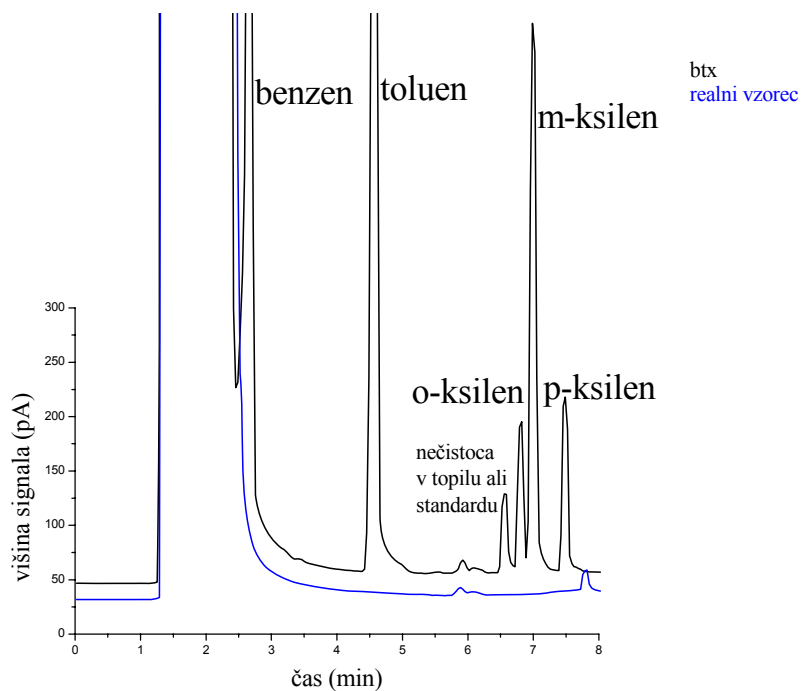
To točko smo izbrali, da bi preverili morebitno prisotnost BTXov v zemlji na obdelovalni površini, ki ni v neposredni bližini velikih prometnic. Kot je razvidno iz slike se to

vzorčno mesto nahaja le v bližini manjše ceste, ki pa služi le za potrebo tamkajšnjih prebivalcev.

Rumena pika na sliki 28 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 29 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 28.



Slika 28: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 8 (rumena pika)



Slika 29: Kromatogram realnega vzorca na odvzemnem mestu št. 8, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 15%

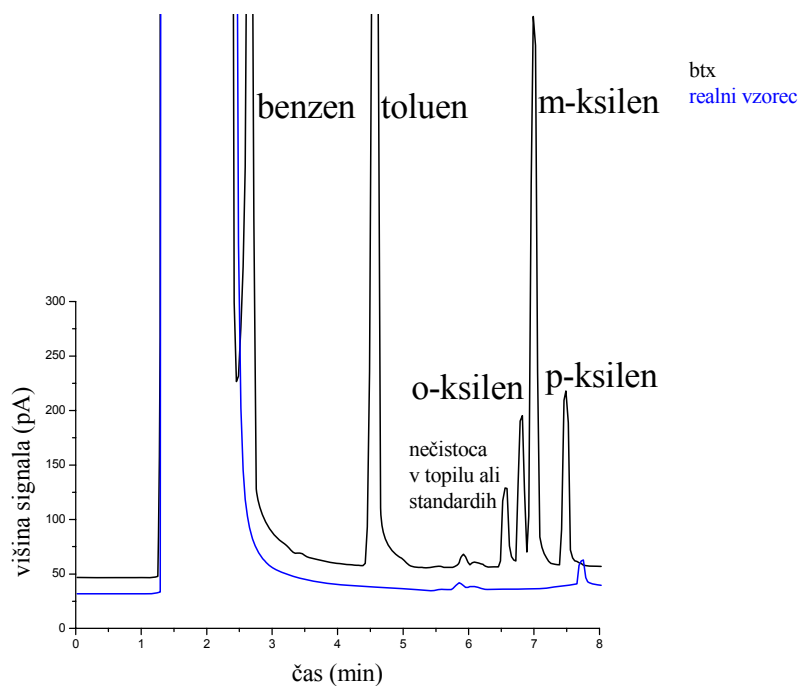
4.1.9 Gozd okolica Prvačine (rdeča točka)

To točko smo izbrali, da bi preverili prisotnost BTX-ov v zemlji na območju, ki ni izpostavljeno nikakršnemu prometu, saj se vzorčno mesto nahaja sredi gozda, ki ni dostopen z nobenim motornim vozilom (rdeča točka na sliki).

Rdeča pika na sliki 30 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 31 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 30.



Slika 30: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 9 (rdeča pika)



Slika 31: Kromatogram vzorca na odvzemnem mestu št. 9, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 11,8%

4.1.10 Lokacija ob cesti Ajševica – Nova Gorica (R2-444/0347)

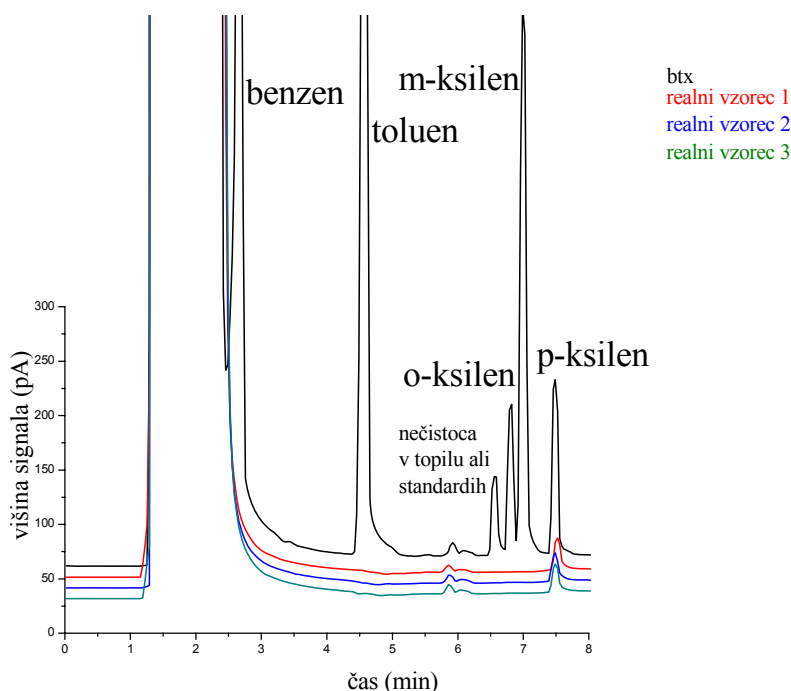
To točko smo izbrali, ker je tudi tukaj dnevna količina prometa dokaj visoka, poleg tega pa je v bližini bencinskega servisa, ki je tudi lahko vir BTX-ov v zemlji, saj lahko na bencinskih servisih pride do različnih razlitij oziroma je na teh območjih manipulacija s snovmi, ki vsebujejo BTX-e, povečana.

Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 9.000 vozil. Od tega je bilo 29 motorjev, 7.920 osebnih avtomobilov, 37 avtobusov, 496 lahkih tovornjakov, 253 srednjih tovornjakov, 107 težkih tovornjakov in 158 tovornjakov s priklopnikom (Promet 2006, Podatki o številu prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 32 prikazuje mesto vzorčenja, ki se nahaja 50 m stran od bencinskega servisa ter 10 m stran od cestišča. Na sliki 33 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 32.



Slika 32: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 10



Slika 33: Kromatogram realnega vzorca (tri paralelke) na odvzemnem mestu št. 10, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Izračun koncentracije polutanta:

y - površina (205,5)

x – koncentracija polutanta

$$y = a + b \cdot x$$

$$a = 73.72161 \pm 29.48691$$

$$b = 176.66402 \pm 25.94372$$

$$x = 0,75 \pm 0,09 \text{ ppm}$$

Delež vode v vzorcu: 8,9%, ki ga upoštevamo pri končnem izračunu koncentracije.

Na tej točki je koncentracija domnevno prisotnih ksilenov enaka $0,82 \pm 0,09$ ppm.

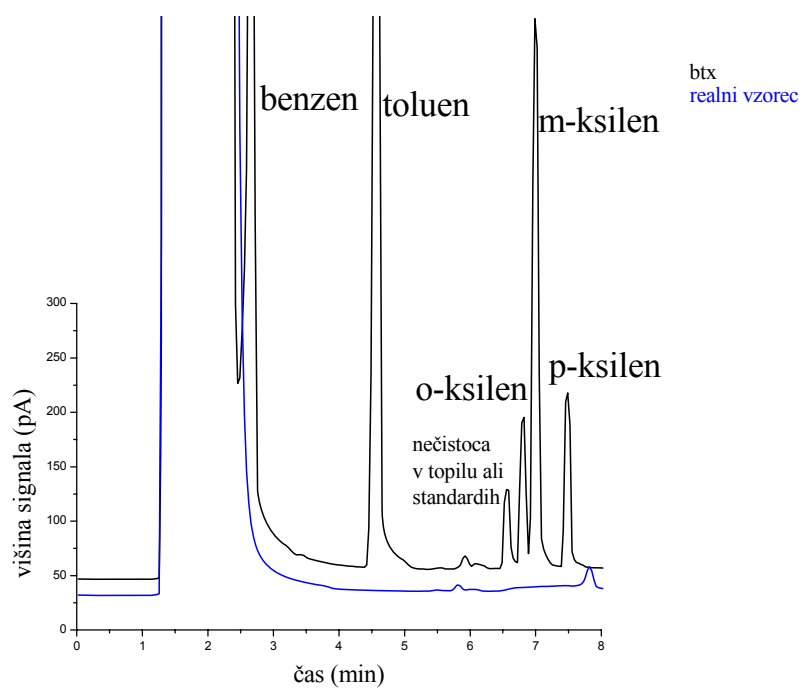
4.1.11 Lokacija ob hitri cesti Vogrsko – Selo (HC H4-0378)

Lokacijo ob hitri cesti Vogrsko – Selo smo izbrali zato, ker je tudi tukaj gostota prometa dokaj visoka, poleg tega pa je v bližini bencinskega servisa, ki je tudi lahko vir BTX-ov zemlji. Na tej točki je povprečni letni dnevni promet znašal leta 2006 10.831 vozil. Od tega je bilo 22 motorjev, 8.364 osebnih avtomobilov, 59 avtobusov, 780 lahkih tovornjakov, 199 srednjih tovornjakov, 178 težkih tovornjakov in 1.229 tovornjakov s priklopnikom (Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007).

Rumena pika na sliki 34 prikazuje mesto vzorčenja, na sliki 35 pa vidimo kromatogram realnega vzorca posnet na GC-FID, ki je bil vzet na vzorčnem mestu prikazanem na sliki 34.



Slika 34: Lokacija odvzema vzorca zemlje številka 11



Slika 35: Kromatogram realnega vzorca na odzemnem mestu št. 11, prekrit s kromatogramom standardne mešanice preiskovanih spojin

Delež vode v vzorcu: 17,1%

4.2 Razprava

4.2.1 Izbira lokacij vzorčenja in izbor analizne metode

Glede na namen naše naloge, to je povezati gostoto prometa in morebitno vsebnost benzena, toluena in ksilena v zemlji, smo mesta vzorčenj izbirali glede na gostoto prometa v določenih predelih, in sicer smo za osnovo vzeli razpoložljive podatke o prometu na tem območju.

Dodatno smo izbrali še naslednje točke:

- točka 1 - Škabrijel – služila nam je za pripravo umeritvene krivulje,
- točka 3 - železniška postaja Nova Gorica – na tej točki nismo pričakovali prisotnosti BTX iz izpušnih plinov v cestnem prometu, ampak kot posledico železniškega prometa ali razlitij,
- točka 8 - vrt v Prvačini – preverili smo morebitno prisotnost BTX na kmetijsko obdelani površini v Prvačini, ki ni v neposredni bližini cestnega prometa, ter
- točka 9 (gozd v okolici Prvačine – to točko smo izbrali kot kontrolno točko za primerjavo rezultatov, saj na tej lokaciji nismo pričakovali vsebnosti BTX-ov v zemlji).

Analizno metodo za določanje benzena, toluena in ksilena v zemlji smo izbrali glede na literaturne podatke ter dosegljivo instrumentacijo v laboratoriju. Z uporabo plinske kromatografije lahko po literaturnih navedbah (Shin in Kwon, 2000) dokaj enostavno in zanesljivo določamo omenjene spojine v zemlji v koncentracijskem nivoju najnižje do 0,5 ppm. Z uporabo naše metode, ki smo jo delno prilagodili z manjšanjem volumna topila za ekstrakcijo, smo dosegli primerljiv koncentracijski nivo 0,5 ppm.

4.2.2 Primerjava rezultatov

Iskana onesnaževala smo zasledili le na dveh lokacijah od desetih izbranih in sicer ob cesti Ajševica – Nova Gorica ter na krožišču v Rožni dolini. Za vse lokacije smo opravili po tri paralelne meritve vzorca in iz kromatogramov, prikazanih na Slikah 21. ter 31. lahko ugotovimo, da v obeh primerih dobimo signal pri času 7,5 min, kar ustreza signalu za *p*-ksilen. Iz prikazanih kromatogramov tudi lahko vidimo, da je ponovljivost treh meritev zelo dobra (povprečna vrednost na vzorčnem mestu številka 5 v Rožni dolini 196 ± 25 in vzorčnem mestu številka 10 ob cesti Ajševica – Nova Gorica $205,5 \pm 16$), kar ustreza koncentraciji $0,69 \pm 0,15$ ppm oziroma $0,75 \pm 0,09$ ppm. Na teh dveh lokacijah smo zasledili le enega od izomerov ksilena in sicer *para* izomer, ki se po literaturnih podatkih v kromatogramu mešanice ksilenov na plinskem kromatografu pojavi kot tretji, zadnji signal. Za dodatno potrditev prisotnosti ksilena bi morali uporabiti vsaj še eno analizno metodo, na primer plinsko kromatografijo z masno detekcijo, vendar trenutno instrument ni v uporabi, zato teh meritev nismo izvedli. Na ostalih lokacijah z uporabo naše metode preiskovanih substanc nismo določili.

Glede na to, da so omenjene spojine zelo hlapne, obstaja verjetnost, da je prišlo do delnih izgub pri postopku ekstrakcije na ultrazvočni kopeli, saj se le ta segreva in smo morali vodno kopel dodatno hladiti. Izhlapljanje smo poskusili preprečiti tudi z zaščito vzorcev s parafilmom.

Možnost občutljivejše metode oz. instrumentacije, kot je na primer določanje v parni fazi (headspace-solid phase micro extraction (HS-SPME)), s katero lahko določamo bistveno nižje koncentracije BTX-ov v zemlji, in ki omogoča izključitev matriksa ter ni izgub pri uparevanju, bi nam verjetno dala boljše oz. drugačne rezultate, žal pa te tehnike nismo imeli na voljo.

4.2.3 Rezultati v povezavi s prometom na Goriškem

Glede na dobljene rezultate lahko sklepamo, da promet na Goriškem ne vpliva na količino benzena, toluena in ksilena v zemlji, saj smo zasledili le enega od naštetih, to *p*-ksilen na dveh merilnih mestih. Poleg tega izbrana metoda ne omogoča merjenja vsebnosti BTX-ov v koncentracijskem območju pod 0,5 mg/kg. Druga možnost je tudi ta, da se onesnaževala gibljejo pretežno v zračnih masah in se ne spirajo z dežjem, če pa se že vsedejo na zemljo, potem se izperejo v globlje prsti zemlje, saj so mobilna.

V Evropi obstajajo študije, v katerih so ugotavljali povezavo med gostoto prometa in onesnaženostjo zraka, na primer na Švedskem, kjer so merili nihanja v koncentraciji antropogenih lahkih organskih spojin, predvsem benzena in toluena v parkih in urbanih središčih (Thorsson in Eliasson, 2006). Podobno raziskavo so opravili tudi v okviru evropske mreže monitoringa v večjih evropskih prestolnicah (Cocheo in sod., 2001).

Žal pa podatkov o koncentraciji benzena in njegovih derivatov v zemlji v povezavi s prometom nismo našli niti širše za Evropo niti za Slovenijo (Zupan, 2008). Edini podatek za Slovenijo je Monitoring, opravljen leta 2005 v Ljubljani in kjer so bile koncentracije benzena, toluena in ksilena v mejah zaznavnosti analitske metode oz. pod mejno vrednostjo 0,05 mg/kg, določeno s slovensko zakonodajo (Simončič, 2006). Glede na delež prometa v regiji nekako nismo pričakovali povečanih vrednosti benzena, toluena in ksilena v zemlji, razen eventuelno v okolici bencinskih črpalk, kar se je v našem primeru potrdilo z meritvijo na cesti Ajševica – Nova Gorica blizu bencinske črpalke.

5 ZAKLJUČKI

V okviru diplomske naloge smo pridobili podatke Statističnega urada Slovenije, ki kažejo, da promet v Sloveniji narašča. Konec leta 2007 je bilo v Sloveniji registriranih več kot 1.014.000 osebnih avtomobilov (brez specialnih osebnih avtomobilov), to pomeni 501 avtomobil na 1000 prebivalcev.

Med onesnaževala, ki bistveno vplivajo na kakovost bivalnega okolja, sodijo tudi lahkohlapne organske spojine, med katere štejemo benzen, toluene in ksilen. Omenjene spojine se uporabljajo tudi kot dodatek bencinu in povečujejo njegovo kakovost.

Na osnovi podatkov štetja prometa iz leta 2006 smo izbrali deset lokacij, na katerih so vzorčili zemljo ter z uporabo ustrezne ekstrakcijske in analitske metode merili količine benzena, toluena in ksilena v vzorcih zemlje. Rezultati so pokazali, da v zemlji, razen v dveh primerih, nismo detektirali omenjenih spojin. Na dveh lokacijah, na cesti Ajševica – Nova Gorica ter v krožišču v Rožni dolini smo sicer detektirali ksilene, vendar pa je bila njihova koncentracija zelo nizka, v območju meje detekcije uporabljene metode, in zato nezanesljiva.

Da bi dobili natančnejšo sliko o koncentraciji preiskovanih spojin v okolju, bi morali izvesti še dodatne meritve, ki bi obsegale tako meritve koncentracije benzena, toluena in ksilena v zraku ter v rastlinskem materialu, na primer v lubju dreves, kot tudi meritve količine prašnih delcev v zraku na izbranih lokacijah.

6 VIRI

1. Atkins P.W., Clugston M.J., Frazer M.J., Jones R.A.Y. 1997. Kemija zakonitosti in uporaba, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana, 543.
2. ARSO, Kakovost zraka, 2008, <http://www.arso.gov.si/zrak/kakovost%20zraka/>, 26. dec. 2008
3. Bavcon Kralj, M. 2007, Instrumentalne metode v okolju, Navodila za laboratorijske vaje, interno gradivo.
4. Baird C. 1998. Environmental Chemistry, W. H. Freeman; New York, 2nd edition, 557.
5. Brilis, G. M.; Marsden, P. J. 1990. Chromosphere, 21, 91. povzeto iz Shin H.-S., Kwon O.-S. 2000.
6. Burford M.D., Hawthorne S.B., Miller D.J., 1994. J. Chromatogr. A, 685, 95. povzeto iz Shin H.-S., Kwon O.-S. 2000.
7. Carey, Francis A., Sundberg, Richard J., 2007. Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms, Založba Springer, 5th ed., 1199.
8. Chen, C. S.; Rao, P. S. C.; Lee, L. S. 1996. Chromosphere, 32, 1123. povzeto iz Shin H.-S., Kwon O.-S. 2000.
9. China's Traffic Pollution to Worsen: Experts, Xinhua News Agency November 13, 2006, <http://en.chinagate.com.cn/english/environment/49257.htm>, 25. sept. 2008
10. Cocheo V., Sacco P., Boaretto C., De Saeger E., Ballesta P.P., Skov H., Goelen E., Gonzalez N., Caracena A.B. 2001. Urban benzene pollution and population exposure, Newsletter, 21, No. 27, WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control, Berlin
11. Hiatt M.H., Youngman D.R. Donnelly J.R., 1994. Anal. Chem., 66, 905. povzeto iz Shin H.-S., Kwon O.-S. 2000.
12. <http://www.oilanalysis.com/backup/200207/GasChroma-Fig2.jpg>, 20. sept. 2008
13. <http://acpcommunity.acp.edu/Facultystaff/hass/oc1/exp/nabh4/fid.gif>, 20. Sept. 2008
14. Kazalci okolja v Sloveniji, ARSO, 2008, http://kazalci.arso.gov.si/kazalci/index_html?Kaz_id=141&Kaz_naziv=Izpusti%20onesna%C5%BEeval%20zraka%20iz%20prometa&Sku_id=27&Sku_naziv=ROMET&tip_kaz=1, 26. dec. 2008
15. Meney K.M., Davidson C.M., Littlejohn D., Cotton N.J., Fields B. 1998. Extraction of benzene, toluene, ethyl benzene, xylene and cumene from soil using methanol at elevated temperature and pressure. Analytical Communications, 35, 173.

16. Simončič A. 2006. Monitoringa onesnaženosti tal in podzemne vode na vodovarstvenih območjih v MO Ljubljana v letu 2005, Zaključno poročilo, Kmetijski inštitut Slovenije in Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Ljubljana
17. MSDS benzen
http://www.novachem.com/productservices/docs/Benzene_MSDS_EN.pdf, 25. sept. 2008
18. MSDS ksilen
<http://www.americhe-sales.com/MSDS%20HTMLS/0196onnv.htm>, 20. sept. 2008
19. MSDS toluene <http://www.sciencelab.com/xMSDS-Toluene-9927301>, 25. sept. 2008
20. Pan- and Trans-European Infrastructure Networks: Corridor 5 and Corridor 8, http://www.esteri.it/MAE/EN/Politica_Estera/Aree_Geografiche/Europa/Le_reti_infrastrutturali.htm, 25. sept. 2008
21. Planinšek A., Bolte T., Čemas, D. 2008. Državni monitoring kakovosti zraka in promet, Zbornik prispevkov, 8. Slovenski kongres o cestah in prometu, Portorož, 25.-27. oktobra 2006, Fit media, d.o.o., Celje, 158.
22. Promet 2006, Podatki o štetju prometa na državnih cestah v RS, Direkcija RS za ceste, Ljubljana, 2007.
23. Registrirana cestna motorna vozila in prikolice, Slovenija, 2007 – Statistični urad RS, http://www.stat.si/novica_prikazi.aspx?ID=1124, 25. sept. 2008
24. Roe V.D., Lacy M.J., Stuart J.D., Robbins, G.A., 1989. Anal. Chem., 1989, 61, 2584, povzeto iz Shin H.-S., Kwon O.-S. 2000.
25. Shin H.-S., Kwon O.-S. 2000, The Simultaneous Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, *o,m,p*-Xylenes and Total Petroleum Hydrocarbons in Soil by GC-FID after Ultra-Sonication. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21, 11, 1101.
26. Simončič A. 2006. Monitoringa onesnaženosti tal in podzemne vode na vodovarstvenem območju v MO Ljubljana, Zaključno poročilo, Kmetijski inštitut Slovenije in Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Ljubljana
27. Svet brez avtomobilov, Rado Porenta,
<http://www.em.si/stari/arhiv/05/5/uvod505.html>, 25. sept. 2008
28. Uredba o mejnih, opozorilnih in kritičnih imisijskih vrednostih nevarnih snovi v tleh (UL RS 68/1996).
29. Zupan M. 2008. Raziskave onesnaženosti tal Slovenije v letu 2007, Biotehniška fakulteta Univerze v Ljubljani, oddelek za agronomijo, center za pedologijo in varstvo okolja in Zavod za zdravstveno varstvo Maribor, Ljubljana

30. Thorsson S., Eliasson I., 2006. Passive and active sampling of benzene in different urban environments in Gothenburg, Sweden. *Water, air and soil pollution*, 173, 1-4, 39.