

PATRYCJA KUNA

Główny Instytut Górnictwa w Katowicach  
Zakład Monitoringu Środowiska  
Laboratorium Analiz Związków Organicznych

## ZANIECZYSZCZENIE WYBRANYCH KOMPONENTÓW ŚRODOWISKA PRZEZ WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA) W DĄBROWIE GÓRNICZEJ

**Streszczenie.** W pracy zaprezentowano wyniki badań zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w próbkach gleby, wód opadowych oraz wód powierzchniowych pobieranych w latach 2008-2009 z terenów zlokalizowanych w pobliżu zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie). Stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych wartości niektórych związków z grupy WWA. Aby ocenić stopień zanieczyszczenia pobranych próbek gleby, przyjęto cztery kategorie zależne od wartości  $\Sigma$ WWA ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). W badanych próbkach gleby jedynie 2% stanowiły gleby niezanieczyszczone. Pozostałe 98% próbek było w różnym stopniu skażonych; 54% stanowiły gleby słabo zanieczyszczone, a 37% zaklasyfikowano jako zanieczyszczone (w tym 17% silnie). Badania wód opadowych pozwoliły określić zmienność sezonową stężeń WWA w wym. próbkach. Zaobserwowano wyraźnie podwyższone stężenia w sezonie zimowym. Aby sprawdzić obecność zanieczyszczeń WWA w wodach powierzchniowych, przebadano próbki wód powierzchniowych (płynących), pobranych z wybranych potoków, cieków wodnych oraz rowów melioracyjnych.

**Słowa kluczowe:** WWA, gleba, wody opadowe, wody powierzchniowe

### Wstęp

Celem pracy było zbadanie poziomu skażenia wybranych komponentów środowiska przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) na terenach zlokalizowanych w pobliżu zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie). WWA są grupą wszechobecnych związków zanieczyszczających środowisko, których uwalnianie do środowiska naturalnego wynika głównie z czynników antropogenicznych (NAM i IN. 2007). WWA powstają głównie jako produkty uboczne niepełnego spalania materiałów organicznych i zostały zidentyfikowane w wielu źródłach emisji, takich jak

spaliny samochodowe, elektrownie, zakłady chemiczne, zakłady koksownicze, a także w odpadach i ściekach komunalnych (TRAPIDO 1999). Niektórzy autorzy podają, że dostają się one do wód powierzchniowych wraz z suchym i mokrym opadem (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 1998).

WWA, jako związki występujące w przyrodzie w rozmaitych formach strukturalnych (MALISZEWSKA-KORDYBACH i MARDAROWICZ 1994), są środowiskowo niezwykle istotne ze względu na silne własności genotoksyczne (TRAPIDO 1999), mutagenne oraz kancerogenne (MALISZEWSKA-KORDYBACH 1996). Związki te mogą być pobierane przez rośliny w wyniku sorpcji z powierzchni liści oraz z gleby przez korzenie i bulwy. Związki te gromadzą się na liściach i owocach wraz z pyłem atmosferycznym i glebowym. Za pośrednictwem wód powierzchniowych oraz podziemnych WWA są przemieszczane do organizmów zwierzęcych i ludzkich (SIUTA 1987). Zwierzęta mogą pobierać WWA nie tylko z pokarmem roślinnym, ale również z glebą podczas wypasu. Podobnie jak inne hydrofobowe ksenobiotyki, WWA mogą się kumulować w tkance tłuszczowej, m.in. w tłuszczu mleka (MALISZEWSKA-KORDYBACH i MARDAROWICZ 1994). Dlatego też Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) zaleca kontrolowanie zawartości tych węglowodorów w głównych elementach środowiska, m.in. w wodach, glebie oraz roślinach. W tych okolicznościach występowanie WWA w środowisku często jest związane z negatywnym wpływem na środowisko i zdrowie publiczne (YANG i IN. 1991).

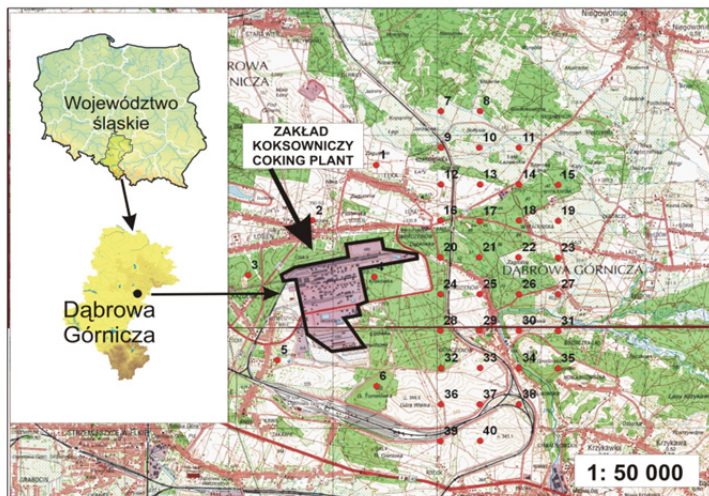
## Material i metody

Badany teren leży na wschód od silnie zurbanizowanego i uprzemysłowionego terenu zakładów koksowniczych oraz huty w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie). Ma charakter rolny z dominującą niską zabudową wiejską wzdłuż lokalnych dróg. Obecnie obszar ten w większości zajmują nieużytki porolne, pastwiska i łąki. W pierwszym etapie prac terenowych, w 2008 roku, pobrano 40 próbek gleb (rys. 1) z głębokości 0,1-0,2 m ppt metodą „koperty”, co prezentuje rysunek 2 (KUNA 2010). Każda próbka pobrana tą metodą jest mieszaniną wieloskładnikową skomponowaną z pięciu próbek pierwotnych pobranych z pięciu otworów (zlokalizowanych w narożach i w środku kwadratu) z pola o wymiarach 5 m × 5 m.

W kolejnym etapie, w 2009 roku, pobrano siedem próbek wód powierzchniowych płynących. Do badań wytypowano reprezentatywne potoki, ciekły wodne oraz rowy melioracyjne w promieniu 4 km na wschód od zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej. W celu kwartalnego poboru wód opadowych zamontowano 15 kolektorów opadowych, które zostały rozmieszczone w odległości co najmniej 85 m od dróg lokalnych o niewielkim natężeniu ruchu, aby zminimalizować wpływ szlaków komunikacyjnych na zawartość WWA w badanych próbkach. Aby ograniczyć wpływ emisji WWA z gospodarstw domowych (piece domowe opalane węglem), kolektory usytuowano w odległości min. 350 m od najbliższych zabudowań mieszkalnych.

Lokalizacje punktów poboru wszystkich badanych próbek określono odbiornikiem GPS (rys. 1 i 3).

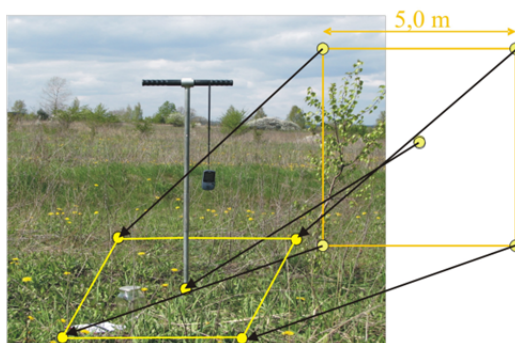
Próbki gleb w stanie powietrzno suchym (suszenie do 24 h), o masie 10 g poddano przyspieszonej ekstrakcji za pomocą mieszaniny rozpuszczalników (aceton-dichlorometan). Ekstrakty zateżano, odparowując prawie do sucha i rozpuszczono w 1 ml acetonitrylu.



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek gleby na tle mapy topograficznej (KUNA 2010)

Fig. 1. Localization of points soil sampling on topographic map (KUNA 2010)

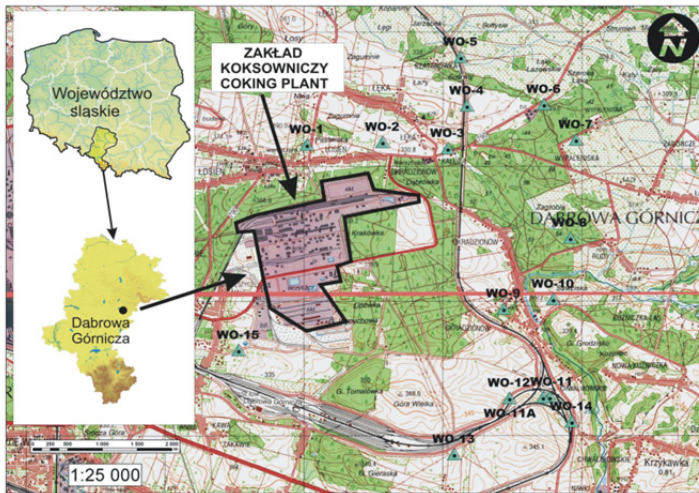
● Punkt poboru pierwotnej próbki gleby



Rys. 2. Schemat poboru próbek gleby – metoda „kopertry” (KUNA 2010)

Fig. 2. Soil sampling diagram – “envelope” method (KUNA 2010)

Próbki wody, o objętości 500 ml, poddano ekstrakcji rozpuszczalnikiem (heksanem). Otrzymany ekstrakt osuszano za pomocą  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i zatężono odparowując go prawie do sucha strumieniem azotu, a następnie rozpuszczono w 0,5 ml acetonitrylu. Wszystkie próbki analizowano, stosując technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem FLD (detekcja fluorescencyjna).



Rys. 3. Lokalizacja punktów pobierania próbek wód opadowych na tle mapy topograficznej

Fig. 3. Location of gravity-operated water sampling points on topographic map

## Wyniki

Wyniki badań stężeń wytypowanych związków WWA oraz ich sumy w badanych próbkach gleby przedstawiono w tabeli 1. Tabela 2 prezentuje procentowy udział badanych próbek gleby w poszczególnych kategoriach pod względem wartości sumy WWA, na podstawie kryteriów MALISZEWSKIEJ-KORDYBACH (1996).

W wodach powierzchniowych (płynących) we wszystkich próbkach stwierdzono bardzo niskie zawartości poszczególnych WWA. Wyniki były poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody, tj. 0,5 ng na 1 dm<sup>3</sup>. Małe zawartości WWA są związane z dużym przepływem wody w cieku oraz małą zawartością zawiesiny, w związku z tym zaprzestano dalszych badań tych wód, jako nieprzydatnych do oceny poziomu zanieczyszczenia związkami WWA. Rozporządzenia Ministra Środowiska dotyczące jakości wód nie uwzględniają wód opadowych, stąd też wszystkie wyniki oznaczeń badanych próbek porównywano z wartościami granicznymi, dotyczącymi wód powierzchniowych kategorii I i II z rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. Nr 162, poz. 1008). Polskie normy prawne dotyczące standardów zanieczyszczeń wód powierzchniowych uwzględniają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), tj.: benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene i indeno(1,2,3,-cd)piren. Do WWA zalicza się ponad 200 związków, jednak stwierdzono, że pięć WWA jest szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, na pierwszym miejscu wymienia się benzo(a)piren. Dla grupy WWA należy uzyskać zgodność z każdą wartością, to jest benzo(a)pirenu, sumy benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu

Kuna P., 2011. Zanieczyszczenie wybranych komponentów środowiska przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w Dąbrowie Górniczej. Nauka Przyr. Technol. 5, 4, #38.

Tabela 1. Zawartości WWA oraz ich suma w badanych próbkach gleby  
Table 1. PAHs contents and sum of PAH in the investigated soil samples

WWA	Dopuszczalne wartości WWA w glebie lub ziemi (µg/kg)	Zakres (µg/kg)	Średnia (µg/kg)	Średnia geometryczna	Odchylenie standardowe
Naftalen	100	5-87	19	21	16
Fenantren	100	22-763	110	83	127
Antracen	100	7-222	19	48	60
Fluoranten	100	26-1112	163	123	181
Benzo(a)antracen	100	7-153	36	38	36
Chryzen	100	16-386	83	64	71
Benzo(a)piren	30	11-159	101	38	29
Benzo(b)fluoranten	100	26-336	34	87	64
Benzo(k)fluoranten	100	8-202	39	25	35
Benzo(ghi)perylene	100	11-87	25	23	11
ΣWWA*	1 000	115-3143	628	494	569

\*ΣWWA – suma 10 związków na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku.

Tabela 2. Ocena zanieczyszczenia badanych próbek gleby  
Table 2. Contamination assessment of the investigated soil samples

Kategoria zanieczyszczenia gleby	ΣWWA (µg/kg)**	ΣWWA** % próbek gleby***
Niezanieczyszczona	< 200	2%
Słabo zanieczyszczona	200-600	54%
Zanieczyszczona	600-1000	27%
Silnie zanieczyszczona	> 1000	17%

\*\* ΣWWA – suma 16 związków według zaleceń US EPA.

\*\*\* Procent badanych próbek gleby należących do poszczególnych kategorii.

oraz sumy benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3,-cd)pirenu. Na podstawie wyników w większości badanych próbek wód opadowych stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości poszczególnych związków WWA (wg rozporządzenia Ministra Środowiska), co zostało przedstawione w poniższej tabeli 3.

Tabela 3. Parametry statystyczne wyznaczone dla zawartości WWA w badanych próbkach wód opadowych – I-IV kwartał 2009

Table 3. Statistical parameters determined for contents of PAH in tested gravity – operated water samples – I-IV quarter 2009

WWA	Średnia	Średnia geometryczna	Zakres	Odchylenie standardowe	Stężenie (µg/L)	Dopuszczalne stężenie (µg/L)
I kwartał 2009 roku						
Benzo(b)fluoranten	0,12	0,12	0,02-0,23	0,06	1,9**	0,03
Benzo(k)fuoranten	0,04	0,04	0,01-0,08	0,02		
Benzo(a)piren	0,06	0,06	0,02-0,11	0,03	0,93	0,1
Benzo(i,g,h)perylene	0,07	0,06	0,02-0,14	0,03	1,56***	0,002
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,04	0,03	0,01-0,08	0,02		
II kwartał 2009 roku						
Benzo(b)fluoranten	0,04	0,03	0,01-0,15	0,04	0,80**	0,03
Benzo(k)fuoranten	0,01	0,01	0,01-0,04	0,01		
Benzo(a)piren	0,01	0,02	0,01-0,05	0,02	0,20	0,1
Benzo(i,g,h)perylene	0,03	0,04	0,02-0,10	0,03	0,48***	0,002
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,01	0,01	0,01	–		
III kwartał 2009 roku						
Benzo(b)fluoranten	0,002	0,011	0,01-0,02	0,01	0,025**	0,03
Benzo(k)fuoranten	0*	0*	0*	–		
Benzo(a)piren	0,005	0,011	0,01-0,03	0,01	0,063	0,1
Benzo(i,g,h)perylene	0,007	0,015	0,01-0,04	0,01	0,104***	0,002
Indeno(1,2,3-cd)piren	0*	0*	0*	–		
IV kwartał 2009 roku						
Benzo(b)fluoranten	0,03	0,04	0,01-0,12	0,03	0,58**	0,03
Benzo(k)fuoranten	0,01	0,01	0,01-0,03	0,01		
Benzo(a)piren	0,03	0,03	0,01-0,09	0,03	0,47	0,1
Benzo(i,g,h)perylene	0,02	0,03	0,01-0,10	0,03	0,42***	0,002
Indeno(1,2,3-cd)piren	0,08	0,08	0,08	–		

\* 0 – Poniżej granicy oznaczalności.

\*\* Suma benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fuorantenu.

\*\*\* Suma benzo(i,g,h)perylene i indeno(1,2,3-cd)pirenu.

## Dyskusja

W badanych próbkach gleb jedynie 2% stanowiły gleby niezanieczyszczone. Pozostałe 98% próbek było skażonych; 54% próbek to gleby słabo zanieczyszczone, a 37% zanieczyszczone (w tym 17% silnie). Duże zawartości WWA mogą być spowodowane położonym w bliskim sąsiedztwie emitorów tych związków, tj. zakładów koksowniczych, huty oraz licznych gospodarstw domowych. Gazowe i zaadsorbowane na pyłe WWA mogą być przenoszone na znaczne odległości, zanim osiadą na glebie (WANIA i MACKAY 1996), która jest częścią środowiska najbardziej akumulującą hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, takie jak WWA (MALISZEWSKA-KORDYBACH 1996).

W próbkach wód opadowych stwierdzono występowanie największych stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w okresie zimowym, a najniższych w okresie letnim. WWA dostają się do wód powierzchniowych i opadowych z powietrza. W wodzie tylko niewielka ich część zostaje rozpuszczona, pozostała znajduje się na cząstkach stałych i tworzy zawiesiny oraz roztwory koloidalne. Większa zawartość WWA zimą, a mniejsza latem może być efektem zwiększonego rozkładu WWA w okresie letnim w procesie fotoutleniania, czemu sprzyja intensywne nasłonecznienie oraz wysoka temperatura (MIROŃ 1995). Może to być spowodowane też specyficznymi warunkami meteorologicznymi panującymi w okresie zimy, które niejako nie pozwalają na „rozcieńczenie” WWA zaadsorbowanych na pyłach (FREEMAN i CATTELL 1990). Co ważne, zawartości benzo(a)pirenu, uznanego za najbardziej toksyczny i przede wszystkim najbardziej kancerogeny związek WWA, we wszystkich badanych próbkach wód opadowych kształtowały się na niskim poziomie. Tylko w pierwszym kwartale jego zawartość przekroczyła graniczną wartość ( $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) w 14% badanych próbek.

Z przedstawionych danych wynika, że zakłady koksownicze, jako źródło emisji WWA, mogą być jednym z czynników wpływających na zawartość tych związków w badanych próbkach, jednak nie jedynym. Mimo minimalizacji wpływu szlaków komunikacyjnych oraz emisji WWA z gospodarstw domowych (piece domowe opalane węglem) w procesie poboru próbek wód opadowych należy uwzględnić wpływ w. wym. źródeł na koncentrację WWA na badanym terenie. Sugeruje się, że tereny położone w pobliżu zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej w przyszłości powinny być zagospodarowane jako lasy. Obecnie tereny te w większości zajmują nieużytki porolne, pastwiska i łąki. Rolnicze wykorzystywanie omawianych terenów nie jest zalecane ze względu na występujące zanieczyszczenia związkami WWA. Pobieranie WWA przez rośliny z gleby może prowadzić do wchodzenia tych związków do łańcucha pokarmowego i w konsekwencji pobierania ich przez człowieka. Ocenia się, że 88-89% narażenia człowieka na działania WWA w środowisku jest związane właśnie z pobieraniem żywności, w tym około 50% z żywnością pochodzenia roślinnego (MALISZEWSKA-KORDYBACH i MARDAROWICZ 1994).

## Wnioski

1. W badanych próbkach gleb jedynie 2% stanowiły gleby niezanieczyszczone. Pozostałe 98% próbek było skażonych; 54% próbek to gleby słabo zanieczyszczone, a 37% zanieczyszczone (w tym 17% silnie).

2. W próbkach wód opadowych stwierdzono występowanie największych stężeń wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w okresie zimowym, a najmniejszych w okresie letnim.

3. Zawartość benzo(a)pirenu we wszystkich badanych próbkach wód opadowych kształtowała się na niskim poziomie.

4. W wodach powierzchniowych (płynących) we wszystkich próbkach stwierdzono bardzo małe zawartości poszczególnych WWA. Wszystkie wyniki były poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody, tj. 0,5 ng/L.

## Literatura

- ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998. Selected non-heterocyclic aromatic hydrocarbons. International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization (WHO), Geneva.
- FEEMAN D.J., CATTELL F.C.R., 1990. Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* 24: 1581-1585.
- KUNA P., 2010. Wpływ emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie) na zanieczyszczenia środowiska glebowego. *Przegl. Geolog.* 58, 1: 74-78.
- MACKAY D., SHUI W.Y., MA K.C., LEE S.C., 1992. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., MARDAROWICZ M., 1994. Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metody ich oznaczania. Materiały z sympozjum – Jachranka, 23-24 maja, PIOŚ, Warszawa: 123-140.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural silos in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Appl. Geochem.* 11: 121-127.
- MIROŃ M.I., 1995. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. Instytut Gospodarki Odpadami, Katowice.
- NAM J.J., THOMAS G.O., JAWARD F.M., STEINNES E., GUSTAFSSON O., JONES K.C., 2007. PAHs in background soil from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70: 1596-1602.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 20 sierpnia 2008 roku w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. 2008. Dz.U. Nr 162, poz. 1008.
- SIUTA J., 1987. Gleba. Diagnozowanie stanu i zagrożenia. Kom. Wyd. IOŚ, Warszawa.
- TRAPIDO M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbon in Estonian soil: contaminations and profiles. *Environmental Pollution* 105: 67-74.
- WANIA F., MACKAY D., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30: 390-396.
- WILD F., WATERHOUSE K.S., McGRATH S.P., JONES K.C., 1990. Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments: polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24: 1706-1711.



Kuna P., 2011. Zanieczyszczenie wybranych komponentów środowiska przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w Dąbrowie Górniczej. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #38.

---

YANG S.Y.N., CONNELL D.W., HAWKER D.W., KAYAL S.I., 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbon in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci. Total Environ.* 102: 229-240.

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAH) IN GRAVITY-OPERATED AND SURFACE WATER

**Summary.** The work presents the investigation results of soil, gravity-operated and surface flowing water samples for the polycyclic aromatic hydrocarbons content. We collected samples from agricultural areas located nearby coking plants in Dąbrowa Górnicza (the Upper Silesia region of Poland) from 2008 to 2009. Based on the results we ascertained overflow accepted values of PAHs in soil samples. In order to assess the contamination level of the tested soil samples four criteria were applied depending on the sum of PAHs ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) value. In the investigated soil samples only 2% belonged to non-contaminated class. The rest of the soil samples (98%) was polluted. 54% of samples were weakly contaminated and 37% of samples belonged to contaminated class (including 17% heavily contaminated). Moreover, the paper presents the results of PAHs content determination in gravity-operated water. The results allowed determining the seasonal variability of PAHs concentration in gravity-operated water. Significant differences in concentration of PAHs in summer and wintertime were observed. Moreover, to check the presence of PAHs contamination in the surface flowing water from selected streams, watercourses and draining system water samples, were collected.

**Key words:** PAH, soil, gravity-operated water, surface water

*Adres do korespondencji – Corresponding address:*

*Patrycja Kuna, Główny Instytut Górnictwa, Zakład Monitoringu Środowiska, Laboratorium Analiz Związków Organicznych, pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice, Poland, e-mail: pkuna@gig.eu*

*Zaakceptowano do druku – Accepted for print:*

*11.05.2011*

*Do cytowania – For citation:*

*Kuna P., 2011. Zanieczyszczenie wybranych komponentów środowiska przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w Dąbrowie Górniczej. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #38.*