

ZAGROŻENIE ŚRODOWISKA PRACY ZWIĄZKAMI WWA PODCZAS PRAC ROZBIÓRKOWYCH SKŁADOWISK ODPADÓW POWĘGLOWYCH

HAZARD FROM PAH COMPOUNDS IN THE WORKING ENVIRONMENT DURING DEMOLITION OF POST-MINING WASTE DUMPS

PATRYCJA KUNA¹, JACEK M. ŁĄCZNY¹

Abstrakt. W pracy przedstawiono wyniki wstępnych badań dotyczących emisji do powietrza atmosferycznego zanieczyszczeń organicznych, w szczególności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) ze składowiska odpadów powęglowych. Badania miały na celu ustalenie wielkości emisji z zapożarowanej hałdy karbońskich odpadów wydobywczych oraz określenie stopnia narażenia pracowników biorących udział w pracach rozbiórkowych. Próbkę gazową pobrano w trzech różnych punktach na terenie zwałowiska odpadów powęglowych w rejonie Rudy Śląskiej (woj. śląskie) podczas prac gaśniczo-prewencyjnych. Do poboru zastosowano próbniki ze stałym sorbentem typu PUF (pianka poliuretanowa) z filtrem z włókien kwarcowych oraz aspirator. Na podstawie uzyskanych wyników wstępnie oszacowano narażenie (zawodowe i całożyciowe) pracowników uczestniczących w procesie rozbiórki zapożarowanych składowisk odpadów górniczych.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), emisja, składowiska odpadów powęglowych, prace rozbiórkowe, narażenie zawodowe, narażenie całożyciowe.

Abstract. The paper presents results of preliminary investigation concerning emission of organic pollution to the atmospheric air, focusing on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from a post-mining waste dump. The goal of the research was to determine emission quantity from a burning mine-waste dump and to define exposure of workers employed in disassembly work. Gaseous samples were collected using the PUF (polyurethane foam) sampling cartridges with quartz filters and the aspirator in three different sample points during the extinguishing and prevention work on the mine-waste dumping ground located in Ruda Śląska (Upper Silesia, Poland). The research was the basis for a preliminary assessment of the exposure (professional hazard and lifelong exposure) of workers involved in the mine-waste dump disassembly process.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), emission, mine-waste dump, disassembly process, professional hazard, lifelong exposure.

WSTĘP

Negatywny wpływ zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego na zdrowie człowieka wskazano w wielu badaniach naukowych (Ravindra i in., 2008). Niektóre z tych zanieczyszczeń sprzyjają wzrostowi zachorowań na nowotwory układu oddechowego (Sapota, 2002). Znaczącą rolę

w tym względzie odgrywają związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), z których ponad 20 wykazuje właściwości rakotwórcze. Wydobywanie ropy naftowej i przetwórstwo oraz spalanie substancji organicznych, np. drewna, węgla, benzyny, oleju napędowego

¹ Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice; e-mail: pkuna@gig.katowice.pl, jlaczny@gig.eu

stanowią główne źródła WWA w środowisku (Maliszewska-Kordybach, Smreczak, 2003). WWA powstają głównie jako produkty niepełnego spalania materiałów organicznych i zostały zidentyfikowane w wielu źródłach emisji, takich jak: transport samochodowy, elektrownie, zakłady chemiczne, zakłady koksownicze, są one także obecne w odpadach i ściekach komunalnych (Trapido, 1999). Odpady, pochodzące z górnictwa węgla kamiennego, mogą stanowić istotne źródło emisji WWA. Na zwałowiskach odpadów pogórnictwowych, w których przebiegają intensywne procesy utleniania węgla kamiennego, czyli tzw. zwałowiskach zapożarowanych, występują procesy samozagrzewania oraz pożary, którym towarzyszy emisja różnego rodzaju gazów. WWA obecne w powietrzu atmosferycznym mogą ulegać przemianom oraz reakcjom zarówno między sobą, jak i z innymi substancjami, np. dwutlenkiem siarki i tlenkami azotu (Krogulski,

Borkowska, Strusiński, 1997), które obok tlenku węgla, tlenku azotu i siarkowodoru emitowane są z termicznie aktywnych zwałowisk odpadów z górnictwa węgla kamiennego. W efekcie tych przemian mogą powstawać substancje o zmniejszonej lub podwyższonej aktywności mutagennej. Badania poziomu stężenia WWA w powietrzu są istotne dla właściwej oceny ryzyka środowiskowego, jakie może się pojawić i na jakie mogą być narażeni pracownicy, pracujący na takich składowiskach oraz mieszkańcy pobliskich terenów. Długotrwała ekspozycja na emitowane szkodliwe związki może skutkować negatywnymi efektami zdrowotnymi (www.ietu.katowice.pl).

W niniejszej pracy przedstawiono wstępne oszacowanie narażenia pracowników wykonujących prace rozbiórkowe na reeksploatowanych składowiskach odpadów powęglowych w rejonie Rudy Śląskiej.

OBIEKT I METODYKA BADAŃ

Próbki do badań pobrano podczas prac badawczych (Projekt COOL'S – POIG.01.03.01-24-029/08-00) zorganizowanych dla przetestowania innowacyjnych technologii gaśniczo-prewencyjnych na terenie zwałowiska odpadów powęglowych w Rudzie Śląskiej (fig. 1).

Podziemne składowisko odpadów powęglowych zajmuje powierzchnię ok. 9,5 ha. Oszacowano, że w ciągu 8 lat zgromadzono tu ok. 680 000 m³ odpadów w wyrobisku nieistniejącej już cegielni „Bielszowice”. Ze względu na wy-

soką zawartość składników palnych (24,5–32,5%) odpady te były deponowane warstwowo i systematycznie zagęszczane. Po wypełnieniu całego wyrobiska teren pokryto warstwą gleby. Obecnie obszar podziemnego składowiska stanowi płaski teren. Badania termiki przeprowadzone w roku 2009 wykazały pięć stref intensywnego zapożarowania, gdzie temperatura odpadów na głębokości 1 m dochodziła do 120°C. W chwili obecnej aktywnością termiczną objęte jest 40–50% powierzchni składowiska. Na jego obszarze



Fig. 1. Prace gaśniczo-prewencyjne prowadzone na terenie zwałowiska odpadów powęglowych w Rudzie Śląskiej (Projekt COOL'S)

Extinguishing and prevention work in a mine-waste dumping ground located in Ruda Śląska (COOL'S Project)

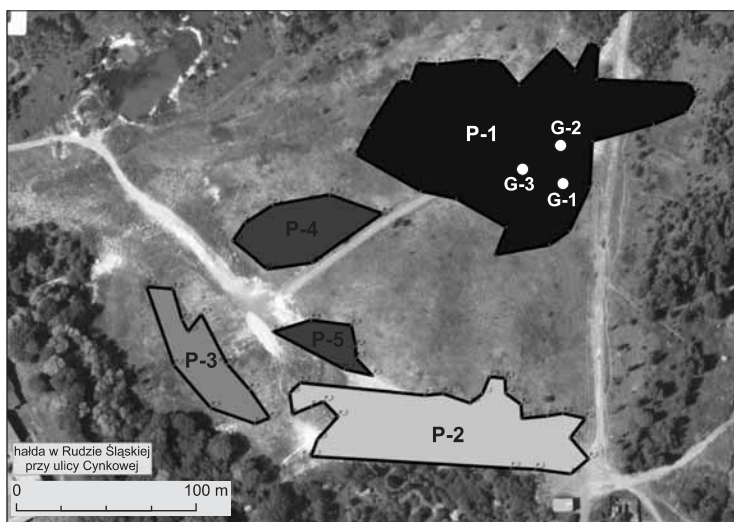


Fig. 2. Lokalizacja punktów poboru próbek

Location of sampling points

można zidentyfikować pięć powierzchni wykazujących aktywność termiczną, z których pobrano próbki do badań. Próbki gazowe pobierano w czerwcu 2010 roku z trzech różnych punktów z obszaru P-1, który jest największym obszarem wykazującym aktywność termiczną (fig. 2).

W związku z brakiem danych literaturowych na temat metodyki opróbowania gazów emitowanych ze składowiska odpadów powęglowych na oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych podjęto próbę opracowania metodyki ich pobierania, którą opisano poniżej.

Do opróbowania zastosowano próbniki ze stałym sorbentem typu PUF (pianka poliuretanowa) z filtrem z włókien

kwarcowych oraz aspirator. Próbkę pobierano przez 30 min., przepływ gazu wynosił 4 l/min. Czas pobierania próbki wyznaczono na podstawie wcześniejszych badań eksperymentalnych, w których oszacowano wielkość stężeń badanych analitów możliwych do oznaczenia i określono optymalny czas trwania opróbowania. Następnie zasorbowane składniki poddawano przyspieszonej ekstrakcji za pomocą heksanu. Ekstrakt zateżano, odparowując prawie do sucha i rozpuszczono w 1 ml acetonitrylu. Wszystkie badane próbki analizowano stosując technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detektorem FLD (detekcja fluorescencyjna).

WYNIKI BADAŃ

Wyniki oznaczeń WWA w badanych próbkach przedstawiono w tabeli nr 1. Zawartość Σ WWA mieściła się w zakresie od 0,206 do 1,378 mg/m³, a średnia zawartość Σ WWA wyniosła 0,604 mg/m³. Dla porównania przeciętna koncentracja poszczególnych WWA w miastach wynosi 1–30 ng/m³, w dużych miastach o znacznym natężeniu ruchu i częstych korkach stężenie wynosi nawet ponad 200 ng/m³ (Environmental Health Criteria, 1998). Jeśli przyjmiemy, że wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla poszczególnych WWA jest równa 0,002 mg/m³, czyli taką, jaką przyjęto w Polsce dla benzo(a)pirenu (Sapota, 2002) to zawartości oznaczonych związków z grupy WWA, z wyjątkiem benzo(a)antracenu, zostały przekroczone we wszystkich badanych próbkach. Fenantren był związkiem, który we wszystkich próbkach występował w największych stężeniach. Średnia zawartość tego związku wyniosła 0,375 mg/m³. Benzo(a)antracenu, związek o względnym współczynniku kan-

cerogenności ($k = 0,1$), oznaczono w ilościach <0,002 mg/m³. Średnie zawartości antracenu i chryzenu, charakteryzujących się wysokimi współczynnikami kancerogenności, wyniosły odpowiednio 0,037 i 0,013 mg/m³.

Obecnie jako miarę narażenia na wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne przyjmuje się wskaźnik będący sumą iloczynów stężeń 9 WWA (dibenzo(a,h)antracenu, benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, antracenu, chryzenu, benzo(g,h,i)perylen) i ich względnych współczynników rakotwórczości (tab. 1). Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 roku (Dz.U. 2002 nr 217, poz. 1833) w sprawie wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń NDS czynników chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) zdefiniowanych jako suma stężeń najbardziej rako-

Tabela 1
Zawartość WWA oraz względny współczynnik rakotwórczości
 PAH contents and carcinogenic factor

WWA	Zawartości WWA oznaczonych w trzech pobranych próbkach			Względny współczynnik rakotwórczości k
	G1	G2	G3	
	[mg/m ³]			
Naftalen	<0,002	0,011	0,163	0,001
Acenaften	<0,002	<0,002	0,107	0,001
Fluoren	0,010	0,005	0,201	0,001
Fenantren	0,190	0,147	0,789	0,001
Antracen	0,029	0,017	0,064	0,01
Fluoranten	<0,002	0,007	0,054	0,001
Piren	<0,002	0,006	<0,002	0,001
Benzo(a)antrac-en	<0,002	<0,002	<0,002	0,1
Chryzen	<0,002	0,013	<0,002	0,01
Σ WWA	0,229	0,206	1,378	–

twórczych 9 WWA pomnożona przez ich współczynniki rakotwórczości, określono na 0,002 mg/m³.

Wykorzystując wyniki badań próbek pobranych na terenie składowiska, wyznaczono wskaźnik narażenia $A = 0,0005 \text{ mg/m}^3$, którego wartość jest mniejsza od NDS równego $0,002 \text{ mg/m}^3$. Jest to wartość stosunkowo niska, bowiem w przypadku występowania w środowisku pracy substancji o działaniu rakotwórczym i mutagennym, jakimi są związki WWA, stosuje się zasadę oceny ryzyka zawodowego dla wszystkich pracowników jako duże, jeżeli wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,1 wartości dopuszczalnych NDS, a jeśli stężenia w powietrzu są mniejsze od 0,1 NDS, to ryzyko szacuje się jako średnie (www.zus.pl). Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników wstępnie oszacowano narażenie (zawodowe i całonocne) pracowników uczestniczących w procesie rozbiórki zapożarowanych składowisk pogórnich. Narażenie zawodowe i całonocne obliczono według wzoru (www.ietu.katowice.pl):

$$\text{Dawka} = C \times (K \times CK) / (MC \times T).$$

PODSUMOWANIE

W największych stężeniach we wszystkich badanych próbkach występował fenantren ($0,375 \text{ mg/m}^3$). Benzo(a)antrac-en, oznaczono w ilościach $<0,002 \text{ mg/m}^3$. Średnia zawartość antracenu wyniosła $0,037 \text{ mg/m}^3$, chryzenu $0,013 \text{ mg/m}^3$, natomiast średnia zawartość Σ WWA – $0,604 \text{ mg/m}^3$. We wszystkich pobranych próbkach stężenie 2- i 3-pierścieniowych węglowodorów aromatycznych było znacząco wyższe niż stężenia oznaczanych z 4–6-pierścieniami WWA. Dwu- i trójpierścieniowe węglowodory aromatyczne nie są sklasyfikowane jako czynniki drażniące, mimo że dane bibliograficzne wskazują na takie ich działanie na drogi oddechowe i skórę. Jeżeli wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla poszczególnych WWA jest równa $0,002 \text{ mg/m}^3$, to wartości wszystkich oznaczonych związków z grupy WWA, z wyjątkiem benzo(a)antracenu, zostały przekroczone we wszystkich zbadanych próbkach. Na podstawie uzyskanych wyników wstępnie oszacowano narażenie zawodowe ($D = 156,1 \text{ mg/d kg}$) oraz narażenie całonocne ($D = 19,9 \text{ mg/d kg}$) pracowników uczestniczących w procesie rozbiórki zapożarowanych składowisk pogórnich (tab. 2).

Tabela 2

Dane wykorzystane do oszacowania narażenia zawodowego i całonocnego

Data used for professional hazard and lifelong exposure estimation

Parametr	Jednostka	Narażenie	
		zawodowe	całonocne
Okres uśrednienia (T)	lata	2 ¹⁾	70 ²⁾
Średnia masa ciała (MC)	kg	78 ³⁾	70 ⁴⁾
Czas trwania kontaktu (CK)	h/rok	2016	8064
Dobowa wentylacja płuc (K)	m ³ /d	20	20
Średnie stężenie substancji (C)	mg/m ³	0,604 ⁵⁾	0,604 ⁵⁾
Dawka (D)	mg/d kg	156,1	19,9

¹⁾ średni czas potrzebny do rozbiórki zapożarowanego składowiska odpadów powęglowych, ²⁾ średnia długość życia, ³⁾ średnia masa ciała dorosłego mężczyzny, ⁴⁾ średnia masa ciała dorosłego człowieka, ⁵⁾ średnia zawartość Σ WWA.

WNIOSKI

1. Badania wykazały, że zagrożenie emisją WWA występuje zarówno w otoczeniu składowisk odpadów powęglowych, jak i na stanowiskach pracy związanych z rozbiórką. Dokładna ocena tego zjawiska wymaga natomiast bardziej zaawansowanych badań.

2. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że może występować narażenie na np. fenantren czy antracen, które są substancjami fototoksycznymi.

LITERATURA

- ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998 — Selected non-heterocyclic aromatic hydrocarbons, International Programme on Chemical Safety (IPCS), World Health Organization (WHO), Geneva.
- KROGULSKI A., BORKOWSKA M., STRUSIŃSKI A., 1997 — Aktywność mutagenna pyłów powietrza atmosferycznego w Warszawie. *Roczn. PZH*, **1**, 48: 31–35.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., SMRECZAK K., 2003 — Habitat function of agricultural soils as affected by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination. *Environ. Intern.*, **28**: 719–728.
- PROJEKT COOL'S, 2007–2013 — POIG.01.03.01-24-029/08-00; System zarządzania likwidacją emisji CO₂ ze zwałowisk odpadów powęglowych realizowany przez Główny Instytut Górnictwa wraz z Politechniką Śląską współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka.
- RAVINDRA K., SOKHI R., VAN GRIEKEN R., 2008 — Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmosph. Environ.*, **42**: 2895–2921.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Pracy i Polityki Społecznej w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy z dnia 29 listopada 2002 (Dz.U. 2002 nr 217, poz. 1833).
- SAPOTA A., 2002 — Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (substancje smołowe rozpuszczalne w cykloheksanie). Dokumentacja proponowanych wartości dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego. *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, **18**, 2 (32): 179–208.
- TRAPIDO M., 1999 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contaminations and profiles. *Environ. Pollut.*, **105**: 67–74.

SUMMARY

Negative impact of air pollution on human health has been identified in many scientific studies. A group of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) plays a significant role in this regard, of which more than 20 exhibit carcinogenic properties.

The paper presents results of preliminary investigation concerning the problem of emission of organic pollution to the atmospheric air, focusing on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The goal of the research was to determine emission quantity from a burning mine-waste dump and to define the hazard rate of workers employed in disassembly work. Gaseous samples were collected using the PUF (polyurethane foam)

sampling cartridges with quartz filters and the aspirator in three different sample points during the extinguishing and prevention work in a mine-waste dumping ground located in Ruda Śląska (Upper Silesia, Poland). The research was the basis for a preliminary assessment of the exposure (professional hazard and lifelong exposure) of workers involved in the mine-waste dump disassembly process. The highest concentrations (0.375 mg/m³) in all tested samples were detected for phenanthrene. Benzo(a)anthracene was determined in amounts of <0.002 mg/m³. The average contents of anthracene and chrysene were 0.037 mg/m³ and 0.013 mg/m³, respectively. The average Σ PAHs content was 0.604 mg/m³.