

Wpływ emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie) na zanieczyszczenie środowiska glebowego

Patrycja Kuna¹



Impact of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from coking plant in Dąbrowa Górnicza (Upper Silesia region, Poland) on soil environment. *Prz. Geol.*, 58: 74–78.

A b s t r a c t. The paper presents results of studies of soil samples for content of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The studies covered 40 soil samples taken in agricultural areas located nearby coking plant in Dąbrowa Górnicza (Upper Silesia region, Poland). The obtained results showed that contents of PAHs, especially phenanthrene, anthracene, fluoranthene, chrysene, benz(a)anthracene and benz(a)pyrene, exceed admissible environmental pollution levels. Benz(a)pyrene is the most often determined PAHs compound, because of strong carcinogenic properties. In order to assess the contamination level of the studied soils, the samples were assigned to four classes depending on sum of contents of PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Only 2% of the samples were assigned to the non-contaminated class whereas the remaining 98% of samples had to be classified as contaminated: 54% as weakly contaminated and 37% — as contaminated (including 17% heavily contaminated). The data made it also possible to carry out statistical evaluation of PAHs content in the investigated soil samples in relation to soil type. The analyses were conducted by the accelerated solvent extraction method and high performance liquid chromatography technique (HPLC). The procedure of soil sampling by “envelope method” is also presented.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, soil, contamination

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są związkami występującymi w przyrodzie w rozmaitych formach strukturalnych, zawierających 2–13 pierścieni aromatycznych w cząsteczce. Zgodnie z definicją zawierają one wyłącznie węgiel i wodór (Maliszewska-Kordybach & Mardarowicz, 1994). Związki te są grupą wszechobecnych zanieczyszczeń środowiskowych, których uwalnianie do środowiska naturalnego wynika głównie z czynników antropogenicznych. Powstają one przede wszystkim jako produkty uboczne niepełnego spalania materiałów organicznych (Trapido, 1999) i zostały zidentyfikowane w wielu źródłach emisji, takich jak spaliny samochodowe, elektrownie, zakłady chemiczne, zakłady koksownicze i ścieki komunalne (Suess, 1976).

Pierwotnym, naturalnym źródłem związków WWA są przede wszystkim pożary lasów i roślinności oraz działalność wulkaniczna (Suess, 1976; Nam i in., 2008). WWA są środowiskowo niezwykle istotne ze względu na swoje silne właściwości genotoksyczne, mutagenne oraz kancerogenne (Yang i in., 1998; Trapido, 1999; Nam i in., 2008). W 1973 r. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC — *International Agency for Research on Cancer*) podała w swym raporcie, że 48 związków z grupy WWA ma oddziaływanie rakotwórcze na co najmniej 9 gatunków zwierząt — włączając człowieka (Grys, 1993). Dlatego badanie zawartości WWA w glebach wykorzystywanych rolniczo jest obecnie szczególnie ważne. Gleba jest częścią środowiska, która najbardziej akumuluje hydrofobowe zanieczyszczenia organiczne, takie jak WWA (Maliszewska-Kordybach, 1996). Mogą one być pobierane z gleby przez rośliny oraz przemieszczane do wód powierzchniowych i podziemnych, a za ich pośrednictwem do organizmów zwierzęcych i ludzkich (Siuta, 1987). Rośliny mogą ulegać zanieczyszczeniu przez WWA

w wyniku sorpcji tych związków na korzeniach i bulwach, jak również osadzania się na liściach i owocach wraz z pyłem atmosferycznym i glebowym. Natomiast zwierzęta mogą pobierać WWA nie tylko z pokarmem roślinnym, ale również z glebą podczas wypasu. WWA, podobnie jak inne hydrofobowe ksenobiotyki, mogą się kumulować w tkance tłuszczowej oraz w tłuszczu mleka, czyli przechodzić do produktów żywnościowych (Maliszewska-Kordybach & Mardarowicz, 1994). Dlatego też Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (USEPA — *United States Environmental Protection Agency*) zaleca kontrolowanie zawartości tych węglowodorów w głównych elementach środowiska, np. w glebie czy w roślinach.

Zanieczyszczenia gleby, pochodzące głównie z emisji WWA do atmosfery, są wprowadzane przez opady atmosferyczne. Gazowe i zaadsorbowane na pyłe WWA mogą być przenoszone na duże odległości, zanim osiadą na glebie (Wania & Mackay, 1996). WWA są raczej odporne na degradację, a w glebie charakteryzują się niewielką mobilnością i dużą trwałością (Trapido, 1999; Smith i in., 2006). Zasadniczo biodegradacja występuje w przypadku węglowodorów aromatycznych zawierających dwa i trzy pierścienie (np. naftalen i antracen), odznaczających się najwyższą rozpuszczalnością w wodzie wśród związków WWA (Aprill & Sims, 1990; Kottler & Alexander, 2001).

Okres połowicznego zaniku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie, oszacowany przez różnych naukowców, jest dosyć zróżnicowany. Zmienia się w zależności od związku — od 2 miesięcy do 28 lat (Trapido, 1999). Kiedy emisja WWA do środowiska przekracza zdolności ich degradacji, obserwujemy znaczną akumulację tych substancji w glebie. Ponadto obecność źródeł trwałych zanieczyszczeń doprowadza do gromadzenia się związków WWA nie tylko w glebie, ale również w roślinach i zbiornikach wodnych.

Dalszą drogą rozpraszania się WWA w zanieczyszczonej glebie może być parowanie, nieodwracalna sorpcja, wymywanie, akumulacja przez rośliny oraz biodegradacja (Reilley i in., 1996). WWA z trzema i większą liczbą pierś-

¹Laboratorium Analiz Związków Organicznych, Zakład Monitoringu Środowiska, Główny Instytut Górnictwa, pl. Gwarów 1, 40-166 Katowice, p.kuna@gig.katowice.pl

cieni mają tendencją do silnej adsorpcji w glebie. Silna sorpcja łączy się z bardzo niską rozpuszczalnością tych związków w wodzie oraz niską prężnością par, co powoduje wymywanie i parowanie na skutek nieznacznego rozpraszania WWA w glebie (Park i in., 1990). Z tych powodów występowanie WWA w środowisku w wielu przypadkach jest związane z negatywnym wpływem na zdrowie publiczne (Yang i in., 1991).

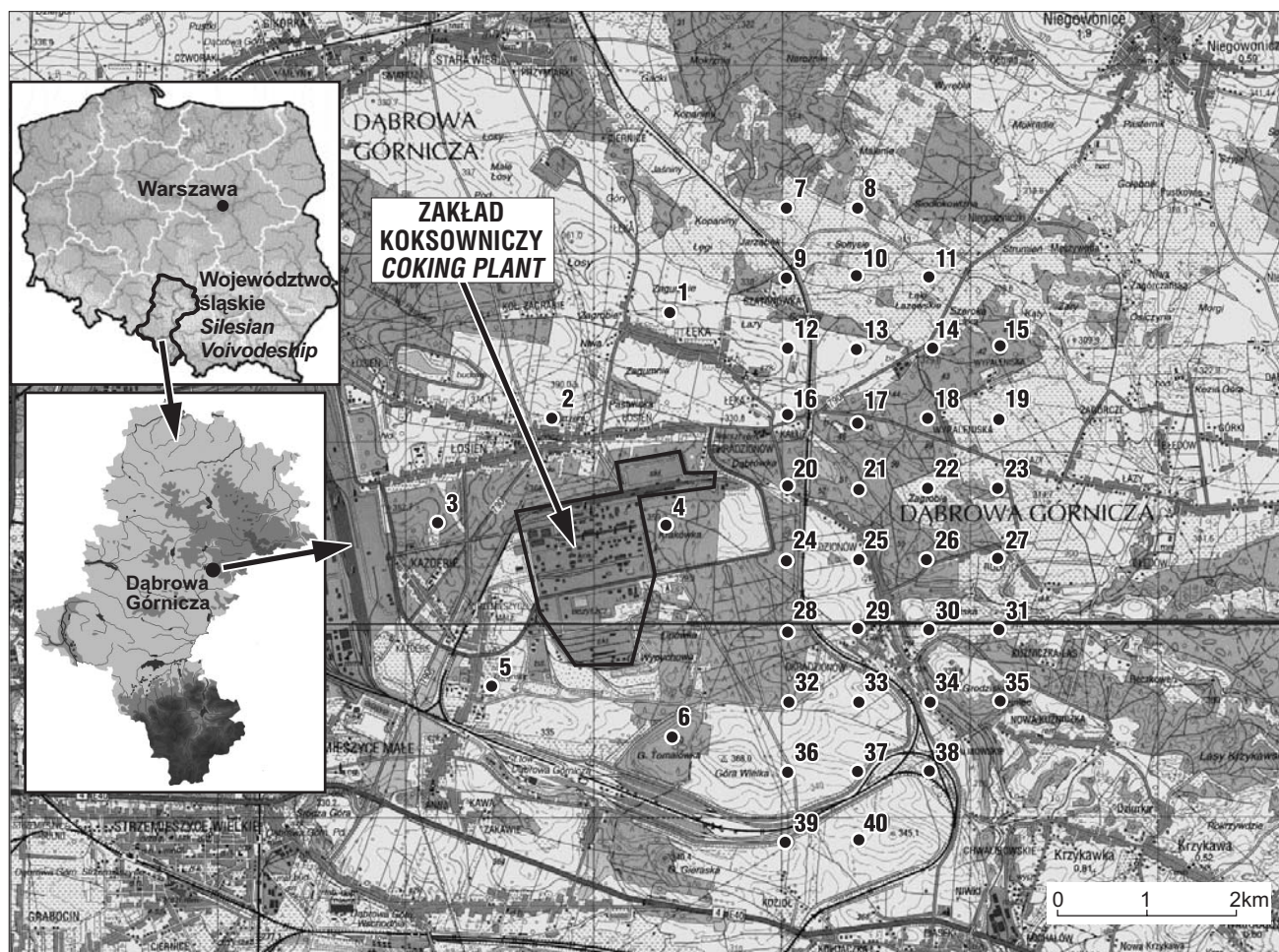
Celem pracy była ocena skażenia środowiska glebowego z terenów położonych w rejonie zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej z zastosowaniem metody oznaczania zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w próbkach gleb wykorzystującej technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Ponadto celem było określenie, czy istnieje korelacja pomiędzy zawartością poszczególnych węglowodórów. Zaprezentowana metoda badań oraz sposób pobierania próbek może być użyteczna do kompleksowych badań gleby na zawartość WWA, jak również do badań monitoringowych terenów położonych w pobliżu zakładów koksowniczych.

Opis terenu i metodyka badań

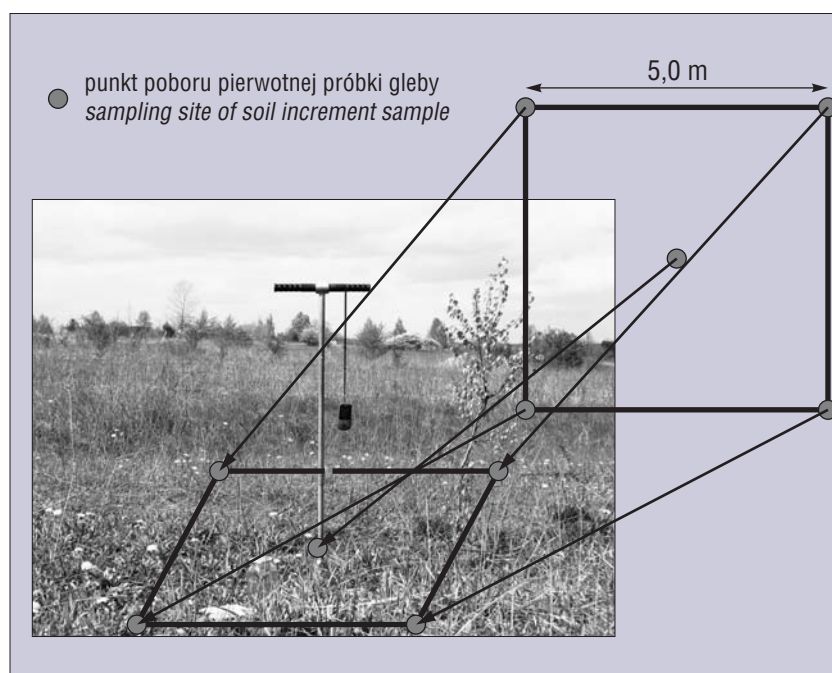
Badany teren jest położony na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej, we wschodniej części makroregionu Wyżyna Śląska, bezpośrednio przy zachodniej granicy Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Większość badanego obszaru leży na wschód od silnie zurbanizowanego i uprze-

mysłowionego terenu, w sąsiedztwie Koksowni Przyjaźń oraz Huty Katowice, i ma charakter rolny z dominującą niską zabudową wiejską wzdłuż lokalnych dróg. Obecnie tereny te w większości zajmują nieużytki rolne, pastwiska i łąki oraz w mniejszym zakresie pola uprawne. Rzeźba powierzchni badanego rejonu jest związane przede wszystkim z budową podłoża i przeszłością geologiczną. Teren jest pofalowany i ukształtowany przez zlodowacenie środkowopolskie. Wzniesienia to głównie niezerodowane wschodnie wapieni triasowych oraz plejstoceńskie wydmy piaszczyste, natomiast zagłębienia terenu są wypełnione osadami fluwialnymi holocenu. Dominującymi typami gleb badanego terenu są rędziny inicjalne, bielice (na wzniesieniach i terenach równinnych) oraz mady i gleby deluwialne (w zagłębieniach terenu i w dolinach rzek).

Do analiz pobrano 40 próbek gleb z terenów rolniczych (nieleśnych) w siatce kwadratowej o boku 750 m na wschód od terenu zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (ryc. 1). Próbkę gleb z głębokości 10–20 cm p.p.t. pobierano metodą „koperty” (ryc. 2), na podstawie metodyki badań gleb stosowanej przez *British Geological Survey* zawartej w podręczniku (Johnson, 2005). Lokalizację punktów pobierania próbek gleb określono za pomocą odbiornika GPS. Próbkę pobierano do szczelnych pojemników szklanych, a następnie transportowano do laboratorium w czasie 4 h od momentu uzyskania. Próbkę w stanie powietrznosuchym (suszenie do 24 h), o masie 10 g, poddano przyspieszonej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika w ekstraktorze *ASE 200* firmy *Dionex*. Ekstrakcję przepro-



Ryc. 1. Lokalizacja punktów pobrania próbek gleby na tle mapy topograficznej
Fig. 1. Location of soil sampling points at the background of topographic map



Ryc. 2. Schemat pobierania próbek gleby — metoda „koperty”. Każda próbka jest mieszaniną wieloskładnikową skomponowaną z 5 próbek pierwotnych, pobranych z 5 otworów z pola o przybliżonych wymiarach 5×5 m. Otwory powinny być zlokalizowane w narożach i w środku kwadratu. Próbkę powinny być pobrane z głębokości do 20 cm

Fig. 2. Scheme of soil sampling according to the “envelope” method. In this method, each sample represents a composite of material taken from 5 holes distributed within an area of approximately 5×5 m. Holes should be located at the corners and centre of a square. Samples should be collected at 0 to 20 cm depth

wadzono pod podwyższonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze (Kuna & Gofroń, 2008).

Ekstrakt zatężono w wyparce próżniowej. Odparowaną do sucha próbkę rozpuszczono w 1 ml acetonitrylu, a następnie analizowano, stosując technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Metodykę zastosowano do wszystkich badanych próbek gleby. Badania przeprowadzono, stosując chromatograf cieczowy HPLC 1200 Series firmy Agilent Technologies, z kolumną LiChrospher PAH 250-4, wyposażony w detektor fluorescencyjny (FLD), z fazą ruchomą: acetonitryl — woda w układzie gradientowym (przepływ 1,0 ml/min). W próbkach oznaczano 16 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych: naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren i acenaftylen.

Wyniki badań

W tabeli 1 przedstawiono zawartość wytypowanych związków WWA oraz

Tab. 1. Zawartość WWA oraz ich suma w badanych próbkach

Table 1. PAHs content and sum of PAHs in the investigated soil samples

WWA	Dopuszczalne zawartości w glebie*	Zakres Range	Średnia Mean	Średnia geometryczna Geometric mean	Odchylenie standardowe Standard deviation
	Max. acceptable values in soil*				
[µg/kg]					
Naftalen <i>Naphthalene</i>	100	5–87	19	21	16
Fenantren <i>Phenanthrene</i>	100	22–763	110	83	127
Antracen <i>Anthracene</i>	100	7–222	19	48	60
Fluoranten <i>Fluoranthene</i>	100	26–1112	163	123	181
Benzo(a)antracen <i>Benz(a)anthracene</i>	100	7–153	36	38	36
Chryzen <i>Chrysene</i>	100	16–386	83	64	71
Benzo(a)piren <i>Benz(a)pyrene</i>	30	11–159	101	38	29
Benzo(b)fluoranten <i>Benz(b)fluoranthene</i>	100	26–336	34	87	64
Benzo(k)fluoranten <i>Benz(k)fluoranthene</i>	100	8–202	39	25	35
Benzo(g,h,i)perylene <i>Benz(g,h,i)perylene</i>	100	11–87	25	23	11
ΣWWA**	1000	115–3143	628	494	569

*Dopuszczalne zawartości w glebie na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska (2002)

*Max. acceptable values in soil based on Rozporządzenia Ministra Środowiska (2002)

**ΣWWA — suma 10 związków na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska (2002)

**ΣWWA — the sum of 10 compounds based on Rozporządzenia Ministra Środowiska (2002)

sumę WWA w badanych próbkach gleby. W tabeli 2 przedstawiono procentowy udział badanych próbek gleby, należących do poszczególnych kategorii zanieczyszczenia gleb, zaproponowanych w artykule Maliszewskiej-Kordybach (1996). Wartości sumy WWA w badanych próbkach podano na podstawie kryteriów zalecanych przez USEPA.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono w badanych próbkach gleb przekroczenia dopuszczalnych zawartości (Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2002) następujących wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych: fenantrenu w 30% próbek, antracenu w 5%, fluorantenu w 45%, chryzenu w 20%, benzo(a)antracenu w 5%. Zawartość benzo(a)pirenu, najczęściej oznaczanego związku z grupy WWA ze względu na silne właściwości kancerogenne, była przekroczona aż w 45% badanych próbek. Ponadto w 80% próbek wykryto naftalen, pomimo że jest węglowodorem trudnym do oznaczenia ze względu na dużą lotność i najwyższą rozpuszczalność w wodzie wśród wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W procesie przygotowania próbek (suszenie) występują także duże straty naftalenu na skutek sublimacji. Za najbardziej reprezentatywny węglowodór wskaźnikowy można przyjąć fluorantenu, występujący w największych stężeniach we wszystkich badanych próbkach glebowych, co potwierdzają również dane literaturowe (Siuta, 1987). Również cenną informacją, potwierdzającą rolę fluorantenu jako związku wskaźnikowego, jest jego bardzo silne skorelowanie nie tylko z sumą WWA, ale z większością związków WWA uwzględnionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (2002), w tym m.in. z fenantrenem, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)antracem, chryzenem oraz pirenem. Dokonano również statystycznej oceny zawartości zawiązków WWA w badanych próbkach przedstawiono w

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

Kategoria zanieczyszczenia gleby <i>Soil contamination class</i>	ΣWWA	
	[μg/kg]*	% próbek gleby** <i>percent of soil samples**</i>
Niezanieczyszczona <i>Non-contaminated</i>	<200	2
Słabo zanieczyszczona <i>Weakly contaminated</i>	200–600	54
Zanieczyszczona <i>Contaminated</i>	600–1000	27
Silnie zanieczyszczona <i>Heavily contaminated</i>	>1000	17

*ΣWWA — suma 16 związków według USEPA

*ΣWWA — sum of 16 compounds based on USEPA

**Procent badanych próbek gleby należących do poszczególnych kategorii

**The percent of soil samples in each soil contamination class

tabeli 3. Największą koncentrację WWA zaobserwowano w próbkach pobranych z punktów położonych w odległości 3–5 km od emitora.

Wnioski

Zawartości WWA w glebach w rejonie zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej zależą w głównej mierze od kierunków dominujących wiatrów, odległości od emitora, typu gleby oraz rodzaju szaty roślinnej. Z przedstawionych danych wynika, że zakłady koksownicze, jako główne źródło emisji WWA, są czynnikiem decydującym o zawartości tych związków w badanych glebach. Należy jednak uwzględnić możliwy wpływ innych źródeł emisji WWA na koncentrację tych związków na badanym terenie — bliskie sąsiedztwo Huty Katowice i pożary lasów oraz wypalanie traw.

Sugeruję się, że tereny położone w pobliżu zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej w przyszłości powinny być zagospodarowane w kierunku leśnym. Obecnie tereny te w większości zajmują nieużytki polne, pastwiska i łąki. Wykorzystywanie omawianych terenów w rolnictwie 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 z pobieraniem żywności, w tym około 50% z żywnością pochodzenia roślinnego (Maliszewska-Kordybach & Mardarowicz, 1994). W badanych próbkach gleby jedynie 2% stanowiły gleby niezanieczyszczone. Pozostałe 98% próbek było skażonych. 54% próbek reprezentowało gleby słabo zanieczyszczone, a 37% próbek było zanieczyszczonych (w tym 17% silnie).

Tab. 3. Statystyczna ocena zawartości WWA w badanych próbkach gleby
Table 3. Statistical evaluation of PAHs content in the investigated soil samples

Rodzaj gleby <i>Soil type</i>	Średnia <i>Mean</i>	Średnia geometryczna <i>Geometric mean</i>	Mediana <i>Median</i>	Zakres <i>Range</i>
	[μg/kg]			
Gleba gliniasta (rędziny) <i>Clayey soil (rendzina)</i>	1004	766	763	321–4408
Gleba organiczna (mady) <i>Organic soil (alluvial soils)</i>	720	595	598	322–2659
Gleba piaszczysta (bielice) <i>Sandy soil (podzols)</i>	534	412	382	131–2151

Literatura

- APRILL W. & SIMS R.C. 1990 — Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating polycyclic aromatic hydrocarbon treatment in soil. *Chemosphere*, 20: 253–265.
- JOHNSON C.C. 2005 — G-BASE field procedures manual. British Geological Survey. Internal Report, IR/05/097.
- GRYS S. 1993 — Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa: 24–37.
- KOTTLER B.D. & ALEXANDER M. 2001 — Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil. *Environ. Pollut.*, 113: 293–298.
- KUNA P. & GOFROŃ I. 2008 — Zastosowanie HPLC do określenia wpływu emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z zakładów przemysłowych na środowisko glebowe terenów rolniczych. [W:] III Konferencja „Analityczne zastosowanie chromatografii cieczowej”, 23–24 października 2008, Warszawa: 70.
- 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.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. & MARDAROWICZ M. 1994 — Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metody ich oznaczania. [W:] Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania: materiały z sympozjum, Jachranka 18–21 maja 1993. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa: 123–140.
- NAM J.J., THOMAS G.O., JAWARD F.M., STEINNES E., GUSTAFSSON O. & JONES K.C. 2008 — PAHs in background soil from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, 70: 1596–1602.
- PARK K.S., MISS R.S., DUPONT R.R., DOUCETTE W.J. & MATHEWS J.E. 1990 — Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 187–195.
- REILLEY K.A., BANKS M.K. & SCHAB A.P. 1996 — Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. *J. Environ. Qual.*, 25: 212–219.
- Rozporządzenie** Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziem. *Dz.U.* z dn. 4 października 2002. Nr 165, poz. 1359.
- SIUTA J. 1987 — Gleba. Diagnozowanie stanu i zagrożenia. Komitet Wydawniczy Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa: 145–149.
- SMITH M.J., FLOWERS T.H., DUCAN H.J. & ALDER J. 2006 — Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues. *Environ. Pollut.*, 141: 519–525.
- SUESS M.J. 1976 — The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Total Environ.*, 6: 239–250.
- TRAPIDO M. 1999 — Polycyclic aromatic hydrocarbon in Estonian soil: contaminations and profiles. *Environ. Pollut.*, 105: 67–74.
- WANIA F. & MACKAY D. 1996 — Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Tech.*, 30: 390A–396.
- YANG H.H., LEE W.J., SHUI J.C. & LAI S.O. 1998 — PAH emission from various industrial stacks. *J. Hazard. Mat.*, 60: 159–174.
- 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.

Praca wpłynęła do redakcji 01.08.2009 r.
Po recenzji akceptowano do druku 10.11.2009 r.