

**Maria WŁODARCZYK-MAKUŁA, Katarzyna KALAGA, Magdalena KIPIGROCH
Marzena SMOL**

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska
Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków
ul. J.H. Dąbrowskiego 69, 42-200 Częstochowa

Oznaczanie WWA w ściekach koksowniczych

Przedstawiono wyniki badań zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w surowych ściekach koksowniczych. Z uwagi na brak jednolitej metodyki oznaczania WWA w ściekach jako referencyjną metodę do oznaczania tych związków w wodach podaje się wysokosprawną chromatografię cieczową. W badaniach do oznaczania ilościowego WWA zastosowano chromatograf gazowy ze spektrometrią mas (GC-MS). Badania prowadzono dla ścieków koksowniczych, które powstają podczas oczyszczania gazu koksowniczego i kierowane są do zakładowej oczyszczalni biologicznej. Przeprowadzono oznaczenie stężenia 16 WWA zaleconych przez EPA jako konieczne do analizy w środowisku naturalnym. Przygotowanie badanych próbek do oznaczenia polegało na ekstrakcji materiału organicznego po dodaniu metanolu, cykloheksanu i dichlorometanu, następnie oczyszczeniu ekstraktów na żelu krzemionkowym oraz ich zatężeniu w strumieniu azotu. Największy udział w ściekach koksowniczych miał naftalen (43-64%). Średnie stężenie 16 WWA w ściekach wyniosło 188 µg/dm³, z czego 24% stanowiły związki o właściwościach kancerogennych. Analizowane surowe ścieki koksownicze, zawierające wysokie stężenia WWA, nie są odprowadzane do środowiska, lecz kierowane do zakładowej oczyszczalni.

Słowa kluczowe: WWA, ścieki koksownicze, GC-MS

Wprowadzenie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) należą do grupy najpowszechniej występujących, trwałych zanieczyszczeń organicznych (*Persistent Organic Pollutant's* - POP's). Stanowią obszerną grupę związków chemicznych o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizyczno-chemicznymi. Wykazują dużą toksyczność na organizmy, względną odporność na rozkład biochemiczny oraz zdolność do adsorpcji i bioakumulacji. Obecnie znanych jest ponad 300 różnych związków poliaromatycznych. Spośród WWA najczęściej oznaczaną grupę stanowi 16 związków [1-4]. Węglowodory te mogą przedostawać się do wód naturalnych ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi. Wśród ścieków przemysłowych szczególnie obciążone są odpływy z gazowni, zakładów rafineryjnych, koksowni, przeróbki ropy naftowej, odgazowania węgla, suchej destylacji węgla oraz innych procesów termicznych [5]. Obecność WWA w wodach wiąże się także z ich wymywaniem z bitumicznej nawierzchni dróg oraz ich przedostawaniem się z atmosfery zanieczyszczonej gazami

spalinowymi [3, 5]. W ściekach komunalnych stężenia WWA są zróżnicowane, co wynika z odmiennego składu i udziału ścieków przemysłowych oraz rodzaju kanalizacji. W obecnie obowiązujących przepisach prawnych dotyczących ścieków bytowych i przemysłowych nie podaje się dopuszczalnych wartości stężeń WWA. Odnosząc się jednak do rozporządzenia ministra środowiska dotyczącego ścieków komunalnych, można zakwalifikować je do substancji, które powinny być eliminowane ze ścieków ze względu na właściwości rakotwórcze i mutagenne [6]. Z drugiej strony WWA wymienione są, wśród innych wskaźników, w przepisach prawnych dotyczących klasyfikacji jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych [7, 8] oraz w ich monitoringu [9]. Dopuszczalne wartości WWA podane są także dla ścieków wprowadzanych do kanalizacji [10].

W literaturze jest niewiele informacji dotyczących badań WWA w ściekach, a opublikowane wyniki są trudne do porównania. Nieliczne doniesienia podają, iż największe stężenia WWA odnotowano w ściekach pochodzących z przeróbki paliw, obejmujące ścieki koksownicze i petrochemiczne. Stężenie benzo(a)pirenu w ściekach pochodzących z zakładu krakingu nafty sięgało nawet do 3,6 mg/dm³ [11, 12].

Skład ścieków koksowniczych jest złożony i zmienny w zależności od parametrów technologicznych produkcji koksu, rodzaju wykorzystywanego węgla, temperatury procesu koksowania oraz stosowanych metod odzysku produktów ubocznych. Ścieki te są w wysokim stopniu zanieczyszczone związkami organicznymi, takimi jak: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne, oleje, smoły oraz substancje o charakterze nieorganicznym (cyjanki, siarczki, siarczany, tiosiarczany, amoniak, metale ciężkie). Z uwagi na skład chemiczny ścieków koksowniczych zaliczane są do toksycznych, dlatego konieczne jest ich oczyszczanie przed wprowadzeniem do środowiska [12, 13]. Często jest to realizowane w podczyszczalniach zakładowych, w których następuje usunięcie części związków organicznych, w tym także WWA. Celem pracy było oznaczenie stężenia WWA w surowych ściekach koksowniczych z zastosowaniem ekstrakcji mieszaniną rozpuszczalników organicznych i oznaczaniem ilościowym techniką GC-MS.

1. Metodyka badań

1.1. Materiał badawczy

Badania prowadzono z wykorzystaniem surowych ścieków koksowniczych, które powstają podczas oczyszczania gazu koksowniczego i kierowane są następnie do zakładowej oczyszczalni biologicznej. Pobierane ścieki koksownicze, tj. wody poprocesowe odprowadzane z instalacji oczyszczania gazu koksowniczego, wstępnie scharakteryzowano, wykonując oznaczenia podstawowych wskaźników, takich jak: pH, azot azotanowy, azot amonowy, ChZT oraz OWO. Stosowano ogólnie przyjętą metodykę podaną przez Hermanowicza i in. [14].

1.2. Metodyka analityczna

Oznaczenie stężeń WWA w ściekach koksowniczych przeprowadzono, pobierając ścieki trzykrotnie, każdorazowo wykonując po dwa powtórzenia. Przygotowanie próbek ścieków do oznaczenia WWA rozpoczęto od wyodrębnienia matrycy organicznej ze ścieków. W tym celu zastosowano ekstrakcję materiału organicznego, podając kolejno rozpuszczalniki organiczne: metanol, cykloheksan oraz dichlorometan. Ekstrakcję prowadzono na wytrząsarce o 2000 obr/min przez jedną godzinę. W celu uzyskania ekstraktu oddzielano frakcję rozpuszczalnikową od ścieków w rozdzielaczu, po czym przeprowadzono oczyszczanie ekstraktu na żelu krzemionkowym w komorze próżniowej SPE. Następnie ekstrakt zateżano do objętości 2 ml w strumieniu azotu. Oznaczanie ilościowo-jakościowe 16 związków z grupy WWA prowadzono metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Oznaczono ilościowo: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3,c,d)piren oraz benzo(g,h,i)perylene. Oznaczenia prowadzono z wykorzystaniem zestawu GC-MS firmy Fisons model GC 800/MS 800. Ekstrakt w ilości 2 μ l nastrzykiwano na kolumnę DB-5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu 1 μ m. Gazem nośnym był hel (przepływ 5 ml min⁻¹). Program temperaturowy był następujący: 40°C/min, ogrzewanie 5 do 120°C, a końcowa temperatura wynosiła 280°C przez 60 minut.

2. Wyniki badań

Analizowane ścieki koksownicze poddano wstępnej charakterystyce poprzez oznaczenie wybranych parametrów. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka surowych ścieków koksowniczych

Oznaczenie	Jednostka	I seria badań	II seria badań	III seria badań	Dopuszczalne wskaźniki zanieczyszczeń ścieków [10]
pH	-	9,5	9,5	9,2	6,5÷9,0
ChZT	mgO ₂ /dm ³	2232	1920	3600	125
Azot azotanowy	mgNO ₃ ⁻ /dm ³	0,4	0	0,3	30
Azot amonowy	mgNH ₄ ⁺ /dm ³	220	245	361	10
OWO	mgC/dm ³	403,6	420,3	460,3	30

Wartości większości wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujących ścieki koksownicze zostały przekroczone w porównaniu do wartości dopuszczalnych.

Wartość pH ścieków utrzymywała się w zakresie 9,2÷9,6 i była wyższa od podanych przez Bartkiewicza (7,5÷9,1) [15]. Stężenie azotu azotanowego w ściekach nie przekroczyło wartości 0,4 mgNO₃⁻/dm³. Stężenie azotu amonowego w poszczególnych seriach badań wyniosło od 220 do 361 mgNH₄⁺/dm³ i było większe od wartości dopuszczalnej dla ścieków wprowadzanych do odbiorników powierzchniowych oraz do kanalizacji (200 mgNH₄⁺/dm³) [10]. Stężenie związków organicznych wyrażonych wskaźnikiem ChZT było wysokie i utrzymywało się w granicach od 1920 do 3600 mgO₂/dm³, a wartość wskaźnika OWO wahała się od 403,6 do 460,3 mgC/dm³. Według danych podanych przez Bartkiewicza utlenialność ścieków koksowniczych może sięgać 10 000 mg/dm³, natomiast BZT₅ - 1900 mg/dm³, a stężenie amoniaku ogólnego - w granicach od 980 do 6500 mg/dm³ [15].

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań dotyczące stężenia poszczególnych WWA w ściekach koksowniczych.

Tabela 2

Średnie stężenie WWA w surowych ściekach koksowniczych, µg/dm³

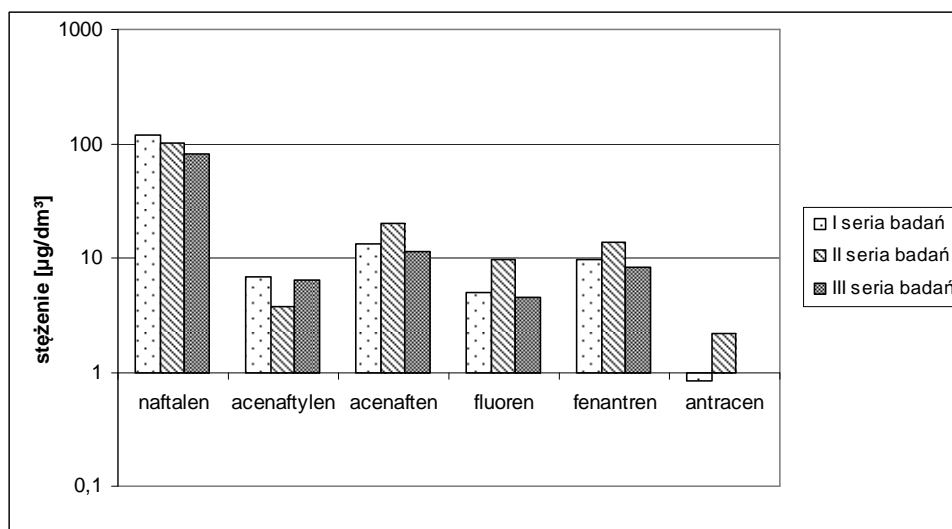
WWA	Seria badań		
	I	II	III
Naftalen	120,63	102,86	82,05
Acenaftylen	6,82	3,74	6,38
Acenaften	13,17	20,39	11,22
Fluoren	4,91	9,68	4,56
Fenantren	9,68	13,87	8,33
Antracen	0,84	2,19	n.w.*
Fluoranten	5,84	9,99	4,44
Piren	4,33	8,28	3,84
Benzo(a)antracen	3,32	7,67	3,01
Chryzen	3,33	8,91	3,01
Benzo(b)fluoranten	3,71	10,72	2,83
Benzo(k)fluoranten	3,22	12,40	1,73
Benzo(a)piren	3,61	14,46	4,50
Dibenzo(a,h)antracen	n.w.*	1,93	n.w.*
Indeno(1,2,3,c,d)piren	1,68	6,28	1,20
Benzo(g,h,i)perylene	1,93	6,94	0,98
Suma WWA	187,02	240,31	138,08

* n.w. - nie wykryto

Stężenia analizowanych WWA, uwzględniając ilość pierścieni w cząsteczce, przedstawiono na rysunkach 1-3. Jedynym przedstawicielem związków 2-pierścieniowych był naftalen. Związki 3-pierścieniowe to: acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren oraz antracen, natomiast do 4-pierścieniowych zaliczono:

fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen. Benzo(a)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren oraz dibenzo(a,h)antracen to węglowodory 5-pierścieniowe, a 6-pierścieniowe to: indeno(1,2,3,c,d)piren oraz benzo(g,h,i)perylene.

Sumaryczne stężenie 16 WWA w ściekach koksowniczych wahało się w zakresie od 138,08 do 240,31 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podczas I, II i III serii badań dominującym węglowodorem był naftalen. W stosunkowo wysokich stężeniach występowały acenaften, fenanteren, benzo(b)antracen, benzo(k)fluoranten oraz benzo(a)piren. Decydujący wpływ na sumaryczną zawartość WWA w ściekach, pobranych trzykrotnie, miały małowcząsteczkowe węglowodory. Stężenie naftalenu (rys. 1) było największe w porównaniu z innymi związkami i utrzymywało się w zakresie od 82 do 121 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, co stanowiło 43÷64% sumarycznego stężenia 16 oznaczanych WWA. Warto podkreślić, iż rozpuszczalność naftalenu jest najwyższa i wynosi 31 700 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast współczynnik podziału oktanol/woda wynosi 3,36, co świadczy o małej zdolności do sorbowania naftalenu na cząstkach zawieszin [11].

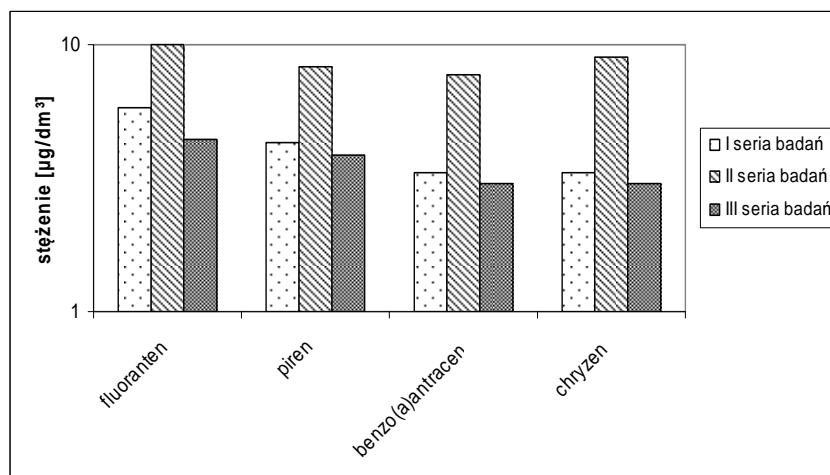


Rys. 1. Stężenie 2- i 3-pierścieniowych WWA w surowych ściekach koksowniczych

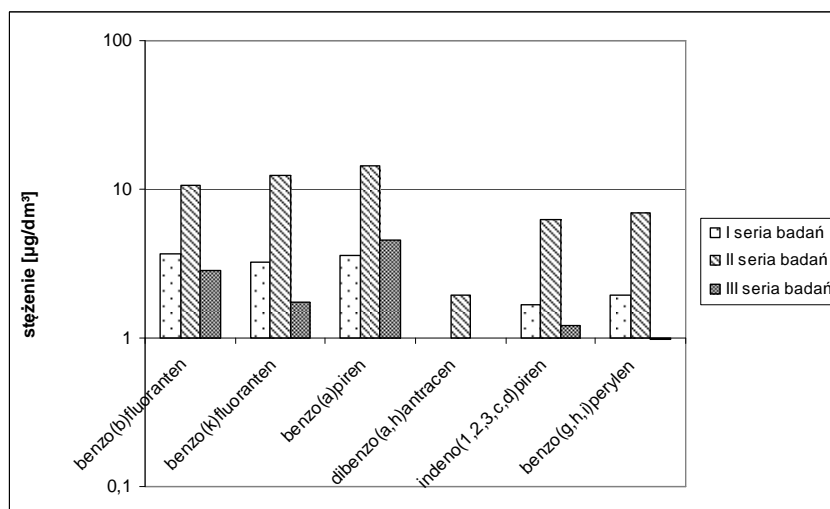
Stężenia związków 3-pierścieniowych były zróżnicowane i przyjmowały wartości w zakresie od 0,84 do 20,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najmniejsze stężenie oznaczono dla antracenu (od 0,84 do 2,19 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), a w III serii badań stężenie tego węglowodoru było poniżej progu wykrywalności (rys. 1). Udział związków 3-pierścieniowych w surowych ściekach koksowniczych wynosił 20%. Wyniki badań wskazują, że stężenia 4-pierścieniowych WWA utrzymywały się na porównywalnym poziomie w trzech seriach, tj. od 3,01 do 9,99 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (rys. 2).

Wśród 5-pierścieniowych związków największe stężenie odnotowano dla benzo(a)pirenu, które wyniosło 3,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w I serii badań, a 14,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w II serii badań. Benzo(a)piren jest węglowodorem o najsilniejszym toksycznym działaniu.

Jest szeroko rozpowszechniony w środowisku i jego działanie kancerogenne i mutagenne zostało udokumentowane [1, 2, 16, 17]. Dibenzo(a,h)antracen został wykryty tylko w II serii badań, a jego stężenie wyniosło $1,93 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenia 6-pierścieniowych WWA utrzymywały się w zakresie od $0,98$ do $6,94 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (rys. 3).



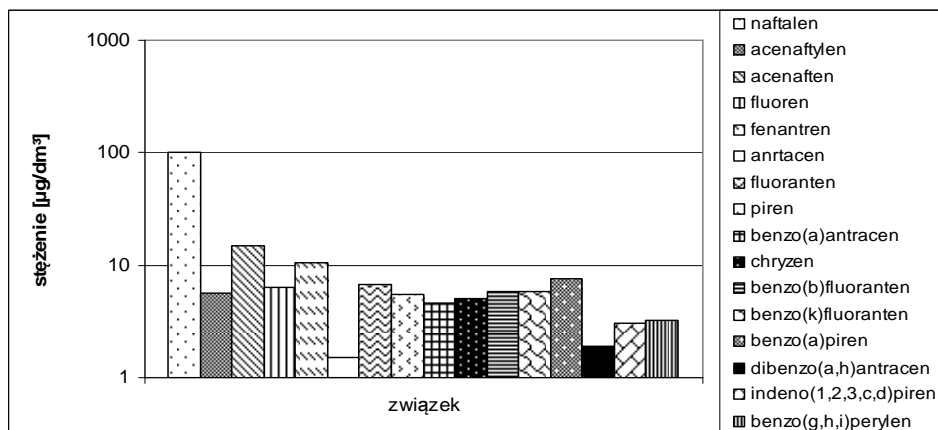
Rys. 2. Stężenie 4-pierścieniowych WWA w surowych ściekach koksowniczych



Rys. 3. Stężenie 5- i 6-pierścieniowych WWA w surowych ściekach koksowniczych

Średnie stężenia 16 analizowanych WWA przedstawiono na rysunku 4. Sumaryczne stężenie 16 WWA w ściekach wyniosło $188 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Jak już wspomniano, największy udział w surowych ściekach koksowniczych miał naftalen. Jego stężenie sięgało $120,63 \text{ ng}/\text{dm}^3$ w I serii badań. W sumarycznej ilości WWA 24% sta-

nowiły związki o właściwościach kancerogennych: benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3,c,d)piren, benzo(g,h,i)perylen.



Rys. 4. Średnie stężenia 16 WWA w surowych ściekach koksowniczych

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wykorzystując przyjęty sposób przygotowania próbki ścieków i parametry analizy WWA, oznaczono ilościowo stężenia 16 WWA w surowych ściekach koksowniczych.
2. Stężenie sumaryczne WWA w ściekach koksowniczych wahało się w zakresie od 138 do 240 µg/dm³ (średnio 188 µg/dm³).
3. Największy udział w ściekach koksowniczych, wynoszący średnio 54%, wykazano dla naftalenu. Procentowy udział związków 3-pierścieniowych wyniósł 20%, 4-pierścieniowych 12%, 5-pierścieniowych 11%, a 6-pierścieniowych pozostałe 3%.
4. Węglowodory o udokumentowanych właściwościach kancerogennych stanowiły 24% sumarycznego stężenia 16 WWA.

Podziękowanie

Pracę zrealizowano w ramach badań BW-402-201/09/P.

Literatura

- [1] Alloway B.J., Ayres D.C., Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska, WN PWN, Warszawa 1999.
- [2] Dąbrowska D., Kot-Wasik A., Namieśnik J., Degradacja związków organicznych w środowisku, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 2002, 10, 1077-1083.

- [3] Nikolaou A., Kostopoulou M., Lofrano G., Meric S., Petsas A., Vagi M., Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments, *Trends in Analytical Chemistry* 2009, 28, 6, 653-664.
- [4] Pérez S., Guillamón M., Barceló D., Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge from wastewater treatment plants, *Journal of Chromatography* 2001, 938, 57-65.
- [5] Dudziak M., Luks-Betlej K., Bodzek M., Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2003, 3-4, 299-311.
- [6] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, DzU z 2006, Nr 137, poz. 984 ze zmianami, DzU z 2009, Nr 27, poz. 169.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych, DzU z 2008, Nr 143, poz. 896.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, DzU z 2008, Nr 162, poz. 1008.
- [9] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych, DzU z 2009, Nr 81, poz. 685.
- [10] Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, DzU z 2006, Nr 136, poz. 964.
- [11] Włodarczyk-Makuła M., Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, Monografie Nr 126, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [12] Kima Y.M., Park D., Lee D.S., Park J.M., Inhibitory effects of toxic compounds on nitrification process for cokes wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 152, 915-92.
- [13] Mielczarek K., Bohdziewicz J., Kwarciak-Kozłowska A., Porównanie efektywności oczyszczania poprocesowych wód koksowniczych z zastosowaniem procesów koagulacji oraz pogłębionego utleniania, *Inżynieria Ekologiczna* 2011, 4, 184-194.
- [14] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziarowski B., Zerbe J., Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków, Arkady, Warszawa 1999.
- [15] Bartkiewicz B., Oczyszczanie ścieków przemysłowych, WN PWN, Warszawa 2006.
- [16] Anwer J., Mehrotra N.K., Teratogenic effects of benzo[a]pyrene in developing chick embryo, *Toxicology Letters* 1988, 3, 195-201.
- [17] Yang F., Zhang Q., Guo H., Zhang S., Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity and teratogenicity of marine sediments from Qingdao coastal areas using in vitro fish cell assay, comet assay and zebrafish embryo test, *Toxicology in Vitro* 2010, 24, 203-201.

Determination of PAHs in Coke Wastewater

The paper presents results of studies of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the coke wastewater. Due to the lack of a uniform methodology for the determination of PAHs in the wastewater, high performance liquid chromatography is given as the reference method for the determination of these compounds. In this work used a system consisting of a gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) for the determination of PAHs in coke wastewater, that arise during the purification of coke oven gas and are directed to a biological treatment works of coke plant. Sixteen PAHs listed by EPA were analysed by GC-MS. PAHs were extracted from the wastewater with methanol, cyclohexene and dichloromethane, cleaned-up using silica gel and then concentrated in the nitrogen stream. The average concentration of all PAHs in the effluent was 188 µg/dm³. The largest share in the coke wastewater, amounting to 64% in the first series of tests was recorded for naphthalene. PAHs with carcinogenic properties were 24% of all PAHs in coke wastewaters. The raw coke wastewaters with high concentration of PAHs are directed to the sewage treatment works before being introduced into the environment.

Keywords: PAHs, coke wastewater, GC-MS

