

BADANIA MONITORINGOWE OSADÓW JEZIORNICH W POLSCE: WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE

MONITORING STUDIES OF LAKE SEDIMENTS IN POLAND: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

IZABELA BOJAKOWSKA¹, ALEKSANDRA SZTUCZYŃSKA¹, EWA GRABIEC-RACZAK¹

Abstrakt. W 150 próbkach osadów jeziornych pobranych z głębozczków jezior oznaczono zawartości 17 WWA metodą GC-MSD. Średnia zawartość WWA w osadach wynosiła 4424 µg/kg, średnia geometryczna – 2687 µg/kg, a mediana – 3150 µg/kg. W spektrum oznaczonych WWA dominują: fluoranten, benzo(b)fluoranten i piren. W osadach 12 jezior odnotowano przekroczenie dopuszczalnych zawartości WWA wg Rozporządzenia (2002). Zawartość WWA w osadach jeziornych wykazuje wysoką korelację z zawartością pierwiastków śladowych: kadmu, rtęci, cynku i ołowiu. Stwierdzono także istotną korelację między zawartością fosforu i siarki. Wśród zbadanych związków WWA zwraca uwagę dodatnia korelacja zawartości perylenu z zawartością żelaza oraz węgla organicznego i ujemna korelacja zawartości tego związku z zawartością wapnia. Stwierdzono zróżnicowanie regionalne w występowaniu WWA; osady Jezior Łęczyńsko-Włodawskich charakteryzują się znacznie niższą zawartością tych związków w porównaniu do osadów jezior innych pojezierzy, zwłaszcza Pojezierzy Pomorskich.

Słowa kluczowe: osady jeziorne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

Abstract. Contents of 17 PAHs were determined using a GC-MSD method in 150 samples of lake sediments taken from lake profundal zones. The average PAH content in the sediments was 4424 µg/kg, the geometric mean – 2687 µg/kg, and the median – 3150 µg/kg. The PAH spectrum is dominated by fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, and pyrene. Exceeded permissible levels of PAHs, according to the Regulations of the Ministry of the Environment, were recorded in 12 lakes (Rozporządzenie, 2002). The content of PAHs in lake sediments shows a high correlation with the contents of trace elements: cadmium, mercury, lead and zinc. There is also a significant correlation between the contents of phosphorus and sulphur. Among the tested PAH compounds, there is a positive correlation of the perylene content with the iron and organic carbon contents, and a negative correlation of this compound with the calcium content. Regional differences were found in the occurrence of PAHs. The sediments of the Łęczyńsko-Włodawa lakes are characterized by significantly lower contents of these compounds compared to lakes from other lake districts, especially the Pomeranian Lakeland.

Key words: lake sediments, polycyclic aromatic hydrocarbons.

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią grupę związków organicznych szeroko rozpowszechnionych w środowisku. W warunkach naturalnych wielopierścieniowe węglowodory są tworzone w wyniku wyso-

kotemperaturowej pirolizy materiału organicznego podczas pożarów naturalnych zbiorowisk roślinnych (Koziański, Saade, 1998; Bojakowska, 2003; Blasco i in., 2006; Oros, Simoneit, 2001; Alves i in., 2010). WWA powstają podczas dia-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;
e-mail: izabela.bojakowska@pgi.gov.pl, aleksandra.sztuczynska@pgi.gov.pl, ewa.grabiec-raczak@pgi.gov.pl

genezy i katagenezy materii organicznej zwłaszcza podczas generacji ropy naftowej i przeobrażania materiału organicznego w węgiel (Harley, 1998; Howsam, Jones, 1998; Nelson, Hynning, 1998). Poliareny te tworzą się także podczas wybuchów wulkanów (Capaccioni i in., 1995). Związki te mogą być syntetyzowane przez rośliny, mogą być też produktem przemian metabolicznych mikroorganizmów rozkładających szczątki roślinne i zwierzęce. Współcześnie WWA uruchamiane są do środowiska głównie podczas spalania paliw kopalnych w elektrowniach, przetwarzania węgla kamiennych w koksowniach, spalania węgla w gospodarstwach domowych, spalania paliw płynnych przez środki transportu, przetwarzania ropy naftowej w rafineriach, wydobywania, transportowania i magazynowania paliw płynnych, w trakcie procesów hutniczych, jak również w następstwie spalania odpadów komunalnych (Bradley i in., 1994; McGroddy, Farrington, 1995; Ollivon i in., 1995; Howsam, Jones, 1998; Bojakowska, Sokołowska, 2003).

WWA trafiające do wód powierzchniowych wraz z innymi słabo rozpuszczalnymi zanieczyszczeniami unieruchamiane są w osadach gromadzących się na dnie rzek i jezior. W osadach są one związane z materią organiczną, pyłem węglowym lub sadzą, pochodzącymi z niepełnego spalania paliw kopalnych i drewna. Zawartość WWA w piaszczystych niezanieczyszczonych osadach wodnych jest bardzo niska, rzędu 100 µg/kg, zaś osady bogate w materię organiczną charakteryzują się często zawartościami WWA rzędu 1000–2000 µg/kg (Liu i in., 2005). W zanieczyszczonych osadach stężenie

WWA może przekraczać kilkadziesiąt tys. µg/kg. Uważa się, że głównym źródłem WWA we współczesnych osadach wód powierzchniowych jest depozycja pyłów ze spalania paliw kopalnych i biomasy. Jednakże ekstremalne zawartości WWA odnotowywane były w osadach rzek, będących odbiornikami ścieków, np. koksowni. Do zanieczyszczenia osadów przyczynia się także funkcjonowanie miast oraz transport wodny, prace w stoczniach tudzież prace przeładunkowe w portach. Zanieczyszczenia przedostają się do wód powierzchniowych również na skutek infiltracji odcieków ze zwałowisk odpadów górnictwa węglowego oraz w efekcie spływu powierzchniowego z terenów zurbanizowanych, rolniczych a także szlaków komunikacyjnych, korozji i użytkowania impregnowanej drewnianej zabudowy nadbrzeży (umocnienia, pomosty), jak również drewnianych łodzi.

Badania osadów powstających na dnie rzek, jezior, zbiorników zaporowych, kanałów oraz u wybrzeży mórz są powszechnie wykorzystywane do kontroli jakości środowiska pod względem zanieczyszczenia zarówno metalami ciężkimi, jak i szkodliwymi związkami organicznymi. Ze względu na wielokrotnie wyższe stężenia substancji szkodliwych w osadach, w porównaniu do ich zawartości w wodzie, analiza chemiczna osadów umożliwia wykrywanie i obserwację zmian w ich zawartości, nawet przy stosunkowo niewielkim stopniu zanieczyszczenia.

W artykule wykorzystano wyniki uzyskane w 2009 roku podczas badań monitoringowych prowadzonych w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska.

ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Do badań monitoringowych w 2009 r. pobrano 150 próbek osadów jeziornych z obszaru Polski. Próbki pobrano próbnikiem Van Veen'a z głęboćków jezior. Każda próbka osadu była uśredniana z trzech niezależnych pobrań z jednego lub różnych głęboćków jeziora. Do badań pobierano 5 cm powierzchniową warstwę osadów.

Oznaczenia zawartości siedemnastu WWA (acenaften, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(e)piren, perylen, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(ghi)perylene) w badanych próbkach wykonano po zastosowaniu ekstrakcji analizowanych związków dichlorometanem w aparacie do przyspieszonej ekstrakcji ASE200 (Dionex). Ekstrakty po odsiarczeniu zateżano w aparacie TurboVap. Analizy chromatograficzne przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego 6890N z detektorem spektrometrem mas GC-MSD 5973 firmy Agilent. Rozdzielenie oznaczanych związków wykonano stosując kolumnę niepolarną HP-5MS (długość 30 m, średnica 0,25 mm, film 0,33 µm (5%)-difenylol-(95%)-dimetylopolisilikan) i programowanie temperatury:

w zakresie 70–200°C z przyrostem 10°C/min, a w zakresie 200–300°C z przyrostem 2°C/min. Analizy wykonano metodą wzorca zewnętrznego z zastosowaniem standardu Ultra Scientific PM-612 oraz certyfikowane wzorce benzo(e)pirenu i perylenu firmy Promochem. Granice oznaczalności wynosiły: dla acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu, fenantreny, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu – 0,001 µg/kg, dla benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu i perylenu – 0,003 µg/kg, a dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu i benzo(ghi)perylene – 0,005 µg/kg.

W próbkach oznaczono także zawartości wybranych pierwiastków śladowych i głównych: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, V, Zn, Ca, Mg, Fe, Mn, P i S metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES) z roztworów uzyskanych po rozтворzeniu próbek osadów wodą królewską. W próbkach oznaczano również zawartość rtęci metodą ASA z zateżaniem na amalgatorze oraz zawartość węgla organicznego (TOC) metodą kulometrycznego miareczkowania.

WYNIKI

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w zbadanych osadach jeziornych występowały w bardzo szerokim zakresie od kilkudziesięciu do kilkudziesięciu tys. $\mu\text{g}/\text{kg}$ (fig. 1). Ich średnia zawartość w zbadanych osadach wynosiła $4424 \mu\text{g}/\text{kg}$, średnia geometryczna – $2687 \mu\text{g}/\text{kg}$, a mediana $3150 \mu\text{g}/\text{kg}$ (tab. 1). Dla porównania osady jeziora Iznik w Turcji zawierają od $17\text{--}835 \mu\text{g}/\text{kg}$, a osady jeziora Laja, położonego w Andach – $226\text{--}620 \mu\text{g}/\text{kg}$ (Ünlü i in., 2010; Quiroz i in., 2005).

Wśród zbadanych związków w składzie WWA dominuje fluoranten, którego średnia zawartość wynosi $647 \mu\text{g}/\text{kg}$, duży udział mają także czteropierścieniowy piren, pięciopierścieniowy benzo(b)fluoranten oraz związki sześciopierścieniowe – dibenzo(ah)antracen i indeno(1,2,3-cd)piren (fig. 2). Znacząca przewaga związków 4-, 5- i 6-pierścieniowych nad związkami trójpierścieniowymi wskazuje na ich antropogeniczne pochodzenie z procesów spalania. W niezanieczyszczonych osadach jeziornych położonych z dala od zagospodarowanych terenów, podobnie też jak w torfach, w spektrum WWA dominuje perylen i fenantren (Bojakowska, Sokołowska, 2003; Quiroz i in., 2005). Wśród zbadanych próbek przeważają te, w których udział perylenu jest dużo niższy w porównaniu do pozostałych węglowodorów (fig. 3).

Zawartości cztero-, pięcio- i sześciopierścieniowych węglowodorów, z wyjątkiem perylenu, wykazują bardzo wysoką korelację między sobą ($r > 0,90$), wskazując na wspólne źródło ich pochodzenia – procesy spalania. Zawartość węglowodorów trójpierścieniowych wykazuje nieco niższą korelację z węglowodorami wyżej pierścieniowymi (współczynnik r najczęściej w zakresie $0,70\text{--}0,90$), a najniższą korelację wykazuje zawartość perylenu z pozostałymi węglowodorami ($r = 0,35\text{--}0,56$) (tab. 2).

Zbadane osady jezior charakteryzują się wysoką zawartością węgla organicznego, a w osadach poliareny są przede wszystkim związane z materią organiczną. Zawartość TOC

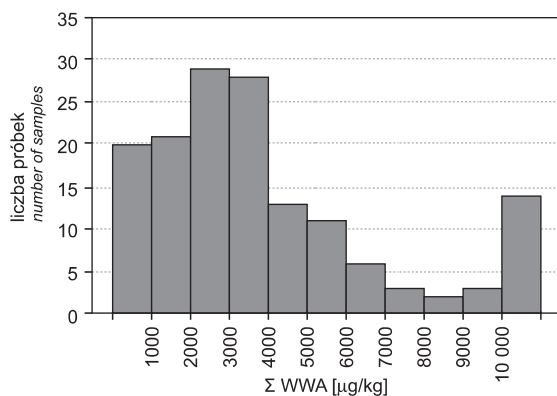


Fig. 1. Histogram zawartości WWA w osadach jezior Polski

Histogram of PAHs in lake sediments of Poland

w zbadanych osadach była w zakresie od $0,53$ do $27,2\%$, średnia jej zawartość wynosiła $9,09\%$ (średnia geometryczna – $7,54\%$). Spośród zbadanych węglowodorów korelację z zawartością węgla organicznego wykazują trójpierścieniowe acenaftylen, fluoren i fenantren oraz pięciopierścieniowy perylen (tab. 2). Zawartość węglowodorów w osadach wykazuje korelację z zawartością rtęci, ołowiu i cynku, a także siarki i fosforu, pierwiastkami których podwyższone zawartości w osadach jezior związane są z czynnikiem antropogenicznym.

Tabela 1

Parametry statystyczne zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach jeziornych w 2009 roku ($n = 150$)

Statistical parameters of polycyclic aromatic hydrocarbons in lake sediments in 2009 ($n = 150$)

WWA	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana	Minimum	Maksimum
	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]				
Acenaftylen	19	10	11	<1	202
Acenaften	23	16	19	<1	175
Fluoren	54	36	44	<1	368
Fenantren	255	172	193	4	2865
Antracen	50	28	32	<1	666
Fluoranten	647	381	471	5	8281
Piren	477	268	336	3	6543
Benzo(a)antracen	243	123	154	1	3434
Chryzen	281	144	178	<3	4047
Benzo(b)fluoranten	487	277	338	4	6418
Benzo(k)fluoranten	215	121	152	<3	2679
Benzo(e)piren	302	167	206	<3	3483
Benzo(a)piren	315	165	206	<3	3862
Perylen	174	105	111	<3	1827
Dibenzo(ah)antracen	75	43	51	<5	892
Indeno(1,2,3-cd)piren	416	247	283	<5	4391
Benzo(ghi)piren	392	230	265	<5	4264
Σ3-pierścieniowe WWA	400	270	297	6	4276
Σ4-pierścieniowe WWA	1648	923	1141	11	22 305
Σ5-pierścieniowe WWA	1568	951	1073	13	18 155
Σ6-pierścieniowe WWA	808	478	547	5	8655
ΣWWA	4424	2687	3150	34	53 391
TOC [%]	9,09	7,54	7,80	0,53	27,2
Perylen/fluoranten	0,575	0,275	0,213	0,066	11,15
Perylen/piren	0,836	0,391	0,294	0,096	12,12
Fenantren/fluoranten	0,518	0,451	0,423	0,182	2,47
Fenantren/piren	0,764	0,642	0,582	0,214	4,15
ΣWWA/TOC	$555 \cdot 10^{-7}$	$356 \cdot 10^{-7}$	$454 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-7}$	$3069 \cdot 10^{-7}$

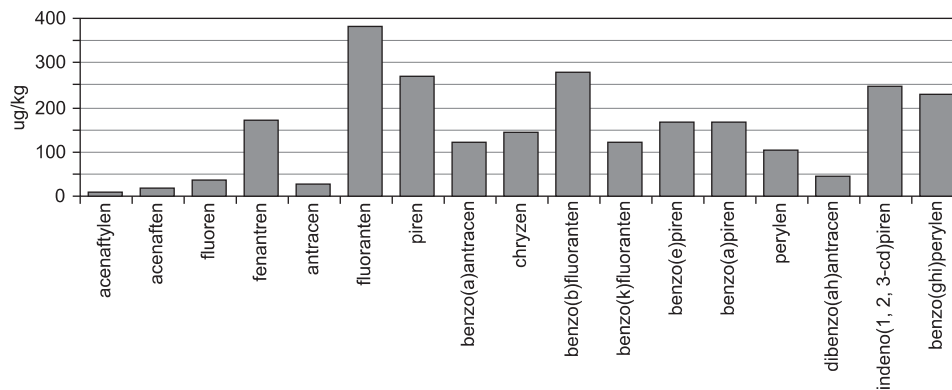


Fig. 2. Średnie zawartości WWA w osadach jezior

The mean concentration of PAHs in lake sediments

W zbadanych osadach interesująco przedstawia się zmienność stosunku $\Sigma 17\text{WWA}/\text{TOC}$. Zawartość WWA w niezanieczyszczonych osadach zazwyczaj nie przekracza $1000 \mu\text{g}/\text{kg}$, a węgla organicznego w osadach głęboczków jezior przeciętnie wynosi 9–10%, zaś wartość $\Sigma 17\text{WWA}/\text{TOC}$ wynosi ok. $0,01 \cdot 10^{-7}$. Dlatego można przyjąć, że wartość $\Sigma 17\text{WWA}/\text{TOC}$ wyższa od $100 \cdot 10^{-7}$ może wskazywać na zanieczyszczenie osadów. Wśród zbadanych próbek osadów jeziornych wartość $\Sigma 17\text{WWA}/\text{TOC}$ zmieniała się w zakresie $5,56 \cdot 10^{-7}$ do $3069 \cdot 10^{-7}$ i średnio wynosiła $356 \cdot 10^{-7}$ (fig. 3). Niższe wartości tego stosunku obserwowano w osadach o niskich zawartościach WWA, próbki o wysokich zawartościach WWA charakteryzowały się bardzo wysokimi wartościami $\Sigma 17\text{WWA}/\text{TOC}$.

Wysokie zawartości WWA w osadach wielu jezior związane są z obecnością wysokich zawartości materii organicznej. Jednak najczęściej bardzo wysokie zawartości mają charakter antropogeniczny i związane są z dopływem ścieków i wpływem powierzchniowym z terenów zurbanizowanych. Najwyższą zawartość WWA stwierdzono w osadach Jeziora Człuchowskiego (tab. 3). Bardzo wysokie zawartości, powyżej $10\,000 \mu\text{g}/\text{kg}$, odnotowano także w osadach jeziora Trze-

siecko (woj. zachodniopomorskie) oraz jeziora Krzywa Kuta (woj. warmińsko-mazurskie) (tab. 3). Nad większością jezior, w osadach których odnotowano wysokie zawartości WWA, zlokalizowane są miejscowości. Jezioro Człuchowskie znajduje się na terenie Człuchowa, miasta liczącego ponad 16 tys. mieszkańców, a jezioro Trzesiecko jest położone na obszarze Szczecinka, mającego ponad 38 tys. mieszkańców, zaś w pobliżu jeziora Krzywa Kuta na Pojezierzu Mazurskim znajduje się letniskowa wieś Jakubówko. Wysokie zawartości WWA odnotowano także w osadach jeziora Wierzycko, leżącego na południu Kościerzyny, liczącej ponad 23 tys. mieszkańców, jezioro Lubiąż znajduje się na wschodnich obrzeżach miasta Lubniewice, liczącego około 2000 mieszkańców, nad którym ulokowanych jest kilka ośrodków wczasowych i pól namiotowych z plażami. Jezioro Pauzeńskie położone jest na północnych obrzeżach Ostródy, którą zamieszkuje 33 200 osób, zaś nad jeziorem Dąbrowa Wielka położone są wsie: Dąbrówno, Leszcz i Kalbornia.

Przekroczenie dopuszczalnych zawartości WWA ustalonych dla osadów bagrowniczych wg Rozporządzenia MŚ odnotowano w 12 jeziorach. W przypadku benzo(a)antracenu – w trzech próbkach, benzo(b)fluorantenu – w pięciu próbkach,

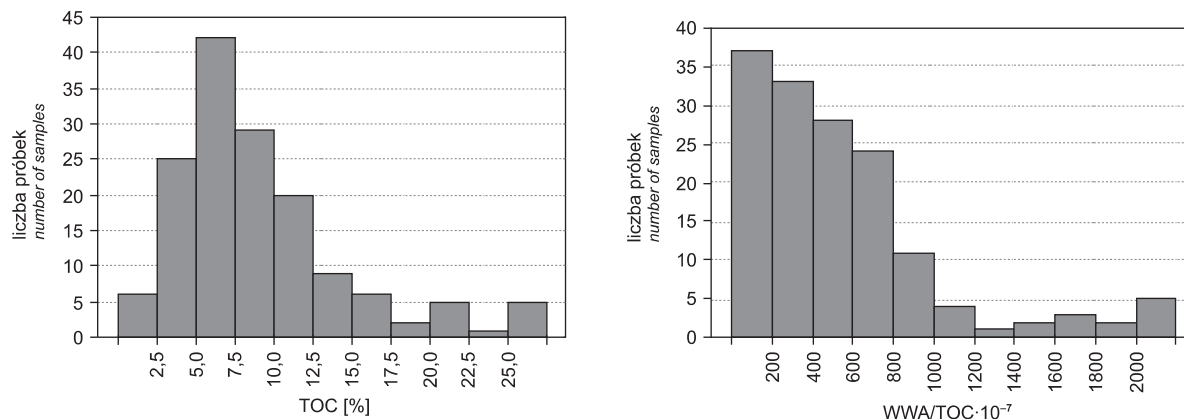


Fig. 3. Histogram zawartości TOC i stosunku WWA/TOC w osadach jezior

Histogram of the TOC content and the PAH/TOC ratio in lake sediments

Tabela 2

Macierz współczynników korelacji (n = 150, p <0,05)
 The matrix of correlation coefficients (n = 150, p <0,05)

	Acc	Acf	Fl	Fen	Ant	Flu	Pir	B[a]A	Ch	B[b]F	B[k]F	B[e]P	B[a]P	Per	IndP	DahA	Bper	S3P	S4P	S5P	S6P	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Mn	Fe	Ca	Mg	P	S	TOC	
Acc	1,00	0,84	0,78	0,84	0,91	0,85	0,87	0,86	0,84	0,89	0,88	0,89	0,90	0,33	0,88	0,90	0,89	0,88	0,86	0,89	0,89	0,36	0,07	0,69	0,54	0,73	0,15	0,08	0,01	-0,03	0,35	0,27	0,12	
Acf	0,84	1,00	0,92	0,93	0,88	0,89	0,87	0,83	0,85	0,87	0,85	0,84	0,84	0,38	0,87	0,85	0,87	0,95	0,87	0,86	0,87	0,50	0,02	0,75	0,63	0,74	0,11	0,14	-0,10	-0,07	0,40	0,39	0,33	
Fl	0,78	0,92	1,00	0,87	0,78	0,79	0,77	0,71	0,73	0,75	0,74	0,72	0,73	0,31	0,75	0,72	0,74	0,90	0,77	0,74	0,74	0,52	0,02	0,72	0,63	0,69	0,01	0,07	-0,12	-0,11	0,31	0,40	0,41	
Fen	0,84	0,93	0,87	1,00	0,90	0,95	0,93	0,88	0,91	0,91	0,89	0,87	0,88	0,37	0,89	0,87	0,89	0,99	0,93	0,89	0,89	0,48	0,04	0,78	0,59	0,78	0,11	0,07	-0,10	-0,07	0,38	0,27	0,30	
Ant	0,91	0,88	0,78	0,90	1,00	0,94	0,95	0,92	0,92	0,95	0,94	0,93	0,94	0,34	0,93	0,94	0,93	0,94	0,94	0,94	0,93	0,37	0,05	0,74	0,53	0,78	0,11	0,09	0,01	0,02	0,38	0,31	0,14	
Flu	0,85	0,89	0,79	0,95	0,94	1,00	0,99	0,96	0,98	0,97	0,97	0,95	0,96	0,36	0,96	0,95	0,96	0,96	0,99	0,96	0,96	0,41	0,05	0,75	0,54	0,78	0,12	0,09	-0,02	0,04	0,38	0,26	0,14	
Pir	0,87	0,87	0,77	0,93	0,95	0,99	1,00	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,98	0,37	0,96	0,96	0,97	0,94	1,00	0,97	0,96	0,38	0,05	0,75	0,51	0,79	0,11	0,10	-0,01	0,06	0,39	0,24	0,12	
B[a]A	0,86	0,83	0,71	0,88	0,92	0,96	0,97	1,00	0,99	0,98	0,99	0,98	0,98	0,37	0,96	0,98	0,97	0,89	0,98	0,98	0,97	0,34	0,04	0,72	0,48	0,75	0,10	0,09	0,01	0,05	0,38	0,23	0,10	
Ch	0,84	0,85	0,73	0,91	0,92	0,98	0,98	0,99	1,00	0,98	0,99	0,98	0,97	0,37	0,96	0,97	0,96	0,91	0,99	0,97	0,96	0,37	0,03	0,73	0,50	0,76	0,10	0,09	-0,01	0,04	0,39	0,23	0,11	
B[b]F	0,89	0,87	0,75	0,91	0,95	0,97	0,98	0,98	0,98	1,00	0,99	0,99	0,98	0,39	0,99	0,99	0,99	0,93	0,98	0,99	0,99	0,43	0,03	0,76	0,57	0,80	0,16	0,14	-0,04	0,04	0,41	0,27	0,14	
B[k]F	0,88	0,85	0,74	0,89	0,94	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	1,00	0,39	0,99	0,99	0,99	0,91	0,98	0,99	0,99	0,40	0,03	0,75	0,54	0,78	0,14	0,13	-0,02	0,05	0,40	0,26	0,12	
B[e]P	0,89	0,84	0,72	0,87	0,93	0,95	0,97	0,98	0,98	0,99	1,00	0,99	0,99	0,40	0,99	1,00	0,99	0,90	0,97	0,99	0,99	0,40	0,03	0,74	0,55	0,78	0,15	0,14	-0,01	0,07	0,39	0,27	0,11	
B[a]P	0,90	0,84	0,73	0,88	0,95	0,96	0,98	0,98	0,97	0,98	0,99	0,99	1,00	0,38	0,98	0,99	0,98	0,90	0,98	0,99	0,98	0,36	0,03	0,73	0,51	0,77	0,12	0,13	0,00	0,07	0,39	0,25	0,10	
Per	0,33	0,38	0,31	0,37	0,34	0,36	0,37	0,37	0,37	0,39	0,39	0,40	0,38	1,00	0,42	0,40	0,41	0,37	0,37	0,48	0,41	0,25	-0,03	0,36	0,37	0,39	-0,01	0,21	-0,31	0,03	0,13	0,11	0,23	
IndP	0,88	0,87	0,75	0,89	0,93	0,96	0,96	0,96	0,96	0,99	0,99	0,99	0,98	0,42	1,00	0,99	1,00	0,91	0,97	0,99	1,00	0,47	0,02	0,75	0,62	0,79	0,18	0,17	-0,05	0,06	0,40	0,31	0,15	
DahA	0,90	0,85	0,72	0,87	0,94	0,95	0,96	0,98	0,97	0,99	1,00	0,99	0,99	0,40	0,99	1,00	0,99	0,90	0,97	0,99	0,99	0,41	0,03	0,74	0,56	0,78	0,17	0,15	-0,02	0,04	0,40	0,28	0,12	
Bper	0,89	0,87	0,74	0,89	0,93	0,96	0,97	0,97	0,96	0,99	0,99	0,99	0,98	0,41	1,00	0,99	1,00	0,91	0,97	0,99	1,00	0,45	0,02	0,75	0,60	0,79	0,18	0,17	-0,04	0,05	0,40	0,31	0,14	
S3P	0,88	0,95	0,90	0,99	0,94	0,96	0,94	0,89	0,91	0,93	0,91	0,90	0,90	0,37	0,91	0,90	0,91	1,00	0,94	0,91	0,91	0,48	0,04	0,78	0,61	0,80	0,10	0,08	-0,08	-0,06	0,38	0,31	0,29	
S4P	0,86	0,87	0,77	0,93	0,94	0,99	1,00	0,98	0,99	0,98	0,98	0,97	0,98	0,37	0,97	0,97	0,97	0,94	1,00	0,98	0,97	0,39	0,04	0,75	0,52	0,78	0,11	0,09	-0,01	0,05	0,39	0,25	0,13	
S5P	0,89	0,86	0,74	0,89	0,94	0,96	0,97	0,98	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,48	0,99	0,99	0,99	0,91	0,98	1,00	0,99	0,41	0,02	0,75	0,56	0,79	0,14	0,15	-0,05	0,06	0,40	0,27	0,14	
S6P	0,89	0,87	0,74	0,89	0,93	0,96	0,96	0,97	0,96	0,99	0,99	0,99	0,98	0,41	1,00	0,99	1,00	0,91	0,97	0,99	1,00	0,46	0,02	0,75	0,61	0,79	0,18	0,17	-0,05	0,05	0,40	0,31	0,14	
Cd	0,36	0,50	0,52	0,48	0,37	0,41	0,38	0,34	0,37	0,43	0,40	0,40	0,36	0,25	0,47	0,41	0,45	0,48	0,39	0,41	0,46	1,00	-0,04	0,58	0,89	0,61	0,02	0,16	-0,44	-0,14	0,13	0,39	0,58	
Cu	0,07	0,02	0,02	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	-0,03	0,02	0,03	0,02	0,04	0,04	0,02	0,02	-0,04	1,00	0,20	0,00	0,21	0,02	-0,01	0,09	0,16	0,04	-0,04	-0,04	
Hg	0,69	0,75	0,72	0,78	0,74	0,75	0,75	0,72	0,73	0,76	0,75	0,74	0,73	0,36	0,75	0,74	0,75	0,78	0,75	0,75	0,75	0,58	0,20	1,00	0,65	0,91	0,05	0,24	-0,23	0,07	0,36	0,37	0,36	
Pb	0,54	0,63	0,63	0,59	0,53	0,54	0,51	0,48	0,50	0,57	0,54	0,55	0,51	0,37	0,62	0,62	0,56	0,60	0,61	0,52	0,56	0,61	0,89	0,00	0,65	1,00	0,67	0,15	0,26	-0,35	-0,04	0,24	0,50	0,54
Zn	0,73	0,74	0,69	0,78	0,78	0,78	0,79	0,75	0,76	0,80	0,78	0,78	0,77	0,39	0,79	0,78	0,79	0,80	0,78	0,79	0,79	0,61	0,21	0,91	0,67	1,00	0,07	0,21	-0,21	0,06	0,40	0,29	0,37	
Mn	0,15	0,11	0,01	0,11	0,11	0,12	0,11	0,10	0,10	0,16	0,14	0,15	0,12	-0,01	0,18	0,17	0,18	0,10	0,11	0,14	0,18	0,02	0,02	0,05	0,15	0,07	1,00	0,31	0,17	-0,01	0,34	0,20	-0,14	
Fe	0,08	0,14	0,07	0,07	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09	0,14	0,13	0,14	0,13	0,21	0,17	0,15	0,17	0,08	0,09	0,15	0,17	0,16	-0,01	0,24	0,26	0,21	0,31	1,00	-0,26	0,33	0,53	0,33	0,18	
Ca	0,01	-0,10	-0,12	-0,10	0,01	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	-0,04	-0,02	-0,01	0,00	-0,31	-0,05	-0,02	-0,04	-0,08	-0,01	-0,05	-0,05	-0,44	0,09	-0,23	-0,35	-0,21	0,17	-0,26	1,00	0,04	0,08	0,00	-0,45	
Mg	-0,03	-0,07	-0,11	-0,07	0,02	0,04	0,06	0,05	0,04	0,04	0,05	0,07	0,07	0,03	0,06	0,04	0,05	-0,06	0,05	0,06	0,05	-0,14	0,16	0,07	-0,04	0,06	-0,01	0,33	0,04	1,00	-0,01	-0,05	-0,28	
P	0,35	0,40	0,31	0,38	0,38	0,38	0,39	0,38	0,39	0,41	0,40	0,39	0,39	0,13	0,40	0,40	0,40	0,38	0,39	0,40	0,40	0,13	0,04	0,36	0,24	0,40	0,34	0,53	0,08	-0,01	1,00	0,17	0,14	
S	0,27	0,39	0,40	0,27	0,31	0,26	0,24	0,23	0,23	0,27	0,26	0,27	0,25	0,11	0,31	0,28	0,31	0,31	0,25	0,27	0,31	0,39	-0,04	0,37	0,50	0,29	0,20	0,33	0,00	-0,05	0,17	1,00	0,32	
TOC	0,12	0,33	0,41	0,30	0,14	0,14	0,12	0,10	0,11	0,14	0,12	0,11	0,10	0,23	0,15	0,12	0,14	0,29	0,13	0,14	0,14	0,58	-0,04	0,36	0,54	0,37	-0,14	0,18	-0,45	-0,28	0,14	0,32	1,00	

Tabela 3

Zawartości WWA w osadach wybranych jezior [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
PAH concentrations in sediments of selected lakes [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

WWA	Człuchowskie	Trzeciecko	Krzywa Kłata	Pauleńskie	Wierzycko	Węgorzno	Dąbrowa Wielka	Tuchomskie	Jasień Pn.	Lubiąż	Głębokie	Pniewskie
Acenaftylen	202	179	35	33	86	53	44	60	29	154	40	63
Acenaften	175	68	38	35	49	51	64	64	52	80	50	66
Fluoren	368	168	77	49	108	76	131	182	75	194	69	156
Fenantren	2865	805	791	282	612	518	876	637	378	954	624	503
Antracen	666	360	156	66	184	108	182	147	71	197	87	161
Fluoranten	8281	2559	3009	1547	1765	1718	1921	1599	1071	2151	1491	1728
Piren	6543	2435	2453	1315	1632	1350	1422	1206	642	1588	1010	1300
Benzo(a)-antracen	3434	1603	1135	1609	945	729	732	713	351	762	487	710
Chryzen	4047	1436	1478	1638	996	795	907	766	388	984	560	759
Benzo-(b)fluoranten	6418	3183	2035	1811	1647	1473	1274	1384	1054	1477	1297	1182
Benzo-(k)fluoranten	2679	1446	992	987	823	610	604	619	411	632	511	575
Benzo(e)piren	3483	2144	1393	1307	1204	820	848	809	581	826	715	820
Benzo(a)piren	3862	2346	1595	1109	1372	1007	934	1010	459	982	612	893
Perylen	821	547	522	398	374	391	295	241	227	200	311	222
Indeno(1,2,3-cd)piren	4391	2540	1677	1362	1359	1164	1163	1142	1131	1124	1120	1096
Dibenzo(ah)-antracen	892	574	301	327	288	222	196	222	169	215	193	200
Benzo-(ghi)perylene	4264	2604	1595	1296	1355	1134	1105	1114	1035	1130	1046	999
ΣWWA	53 391	24 997	19 282	15 171	14 799	12 219	12 698	11 915	81 24	13 650	10 223	11 433
TOC [%]	17,4	12,2	7,17	7,78	10,2	10,3	7,88	13,0	12,9	8,02	10,1	12,5
$\Sigma\text{WWA}/\text{TOC}$	$3068 \cdot 10^{-7}$	$2049 \cdot 10^{-7}$	$2689 \cdot 10^{-7}$	$1950 \cdot 10^{-7}$	$1451 \cdot 10^{-7}$	$1186 \cdot 10^{-7}$	$1611 \cdot 10^{-7}$	$917 \cdot 10^{-7}$	$630 \cdot 10^{-7}$	$1702 \cdot 10^{-7}$	$1012 \cdot 10^{-7}$	$915 \cdot 10^{-7}$
Perylen/fluoranten	0,10	0,21	0,17	0,26	0,21	0,23	0,15	0,15	0,21	0,09	0,21	0,13
Perylen/piren	0,13	0,22	0,21	0,30	0,23	0,29	0,21	0,20	0,35	0,13	0,31	0,17
Fenantren/fluoranten	0,35	0,31	0,26	0,18	0,35	0,30	0,46	0,40	0,35	0,44	0,42	0,29
Fenantren/piren	0,44	0,33	0,32	0,21	0,38	0,38	0,62	0,53	0,59	0,60	0,62	0,39

Tabela 4

**Średnie geometryczne zawartości WWA w osadach jezior
poszczególnych województwach (2009 r.)**

Geometric means of PAH concentrations in lakes
from individual voivodeships (as of 2009)

Województwo	Suma WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Kujawsko-pomorskie (n = 16)	2235
Lubelskie (n = 16)	1128
Lubuskie (n = 15)	2659
Mazowieckie (n = 10)	2599
Podlaskie (n = 15)	2002
Pomorskie (n = 18)	4471
Warmińsko-mazurskie (n = 23)	4145
Wielkopolskie (n = 22)	3112
Zachodniopomorskie (n = 15)	2578

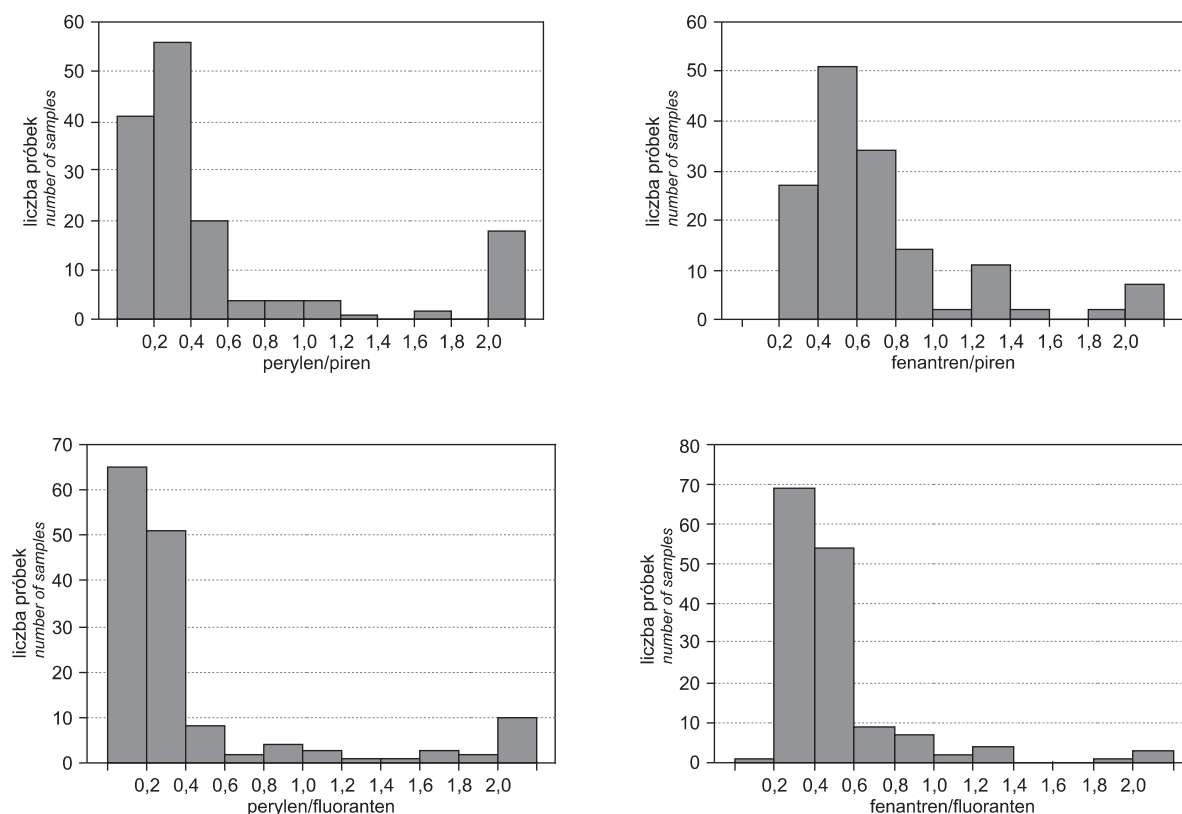


Fig. 4. Histogramy wartości stosunków między perylenem, fenantrenem, fluorantenem i pirenem w osadach jezior

Histograms of the ratios between perylene, phenanthrene, fluoranthene and pyrene in lake sediments

benzo(k)fluorantenu – w jednej próbce, benzo(a)piranu – w siedmiu próbkach, indeno(1,2,3-cd)piren – w 12 próbkach, a benzo(ghi)perylenu – w jedenastu próbkach. Zawartość WWA powyżej 6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dla 11 związków, dla których wyznaczono wartość PEL stwierdzono w 7 jeziorach: Człuchowskim i Wierzysko w woj. pomorskim, Trzesiecko w woj. zachodniopomorskim, Lubiąż w woj. lubuskim, Krzywa Kuta, Pauzeńskim i Dąbrowa Wielka w woj. warmińsko-mazurskim.

Stwierdzono zróżnicowanie regionalne w występowaniu WWA w osadach jeziornych. Najwyższe zawartości tych związków obserwowane są w osadach jezior woj. pomorskiego – Pojezierze Kaszubskie i woj. warmińsko-mazurskiego, najniższe w Jeziorach Łęczyńsko-Włodawskich (woj. lubelskie) (tab. 4).

WNIOSKI

1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w zbędnych osadach jezior występowały w bardzo szerokim zakresie zawartości od kilkudziesięciu do kilkudziesięciu tysięcy $\mu\text{g}/\text{kg}$. Ich średnia zawartość w osadach wynosiła 4424 $\mu\text{g}/\text{kg}$, średnia geometryczna – 2687 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a mediana 3150 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Wysokie zawartości WWA stwierdzano przede wszystkim w jeziorach zlokalizowanych na terenie miast lub na ich obrzeżach, np. w osadach jezior: Człuchowskiego, Lubiąż, Trzesiecko, Wierzysko.

2. W spektrum oznaczonych WWA dominują związki cztero- i pięciopierścieniowe: fluoranten, benzo(b)fluoranten i piren. Średnia geometryczna zawartość fluorantenu wynosi

881 $\mu\text{g}/\text{kg}$, benzo(b)fluorantenu – 277 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a piren – 268 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

3. Zawartość WWA w osadach jeziornych wykazuje wysoką korelację z zawartością pierwiastków śladowych: kadmu, rtęci, cynku i ołowiu, a także istotną korelację między zawartością fosforu i siarki. Zaobserwowano dodatnią korelację zawartości perylenu z zawartością żelaza oraz węgla organicznego i ujemną korelację zawartości perylenu z zawartością wapnia.

4. Stwierdzono zróżnicowanie regionalne w występowaniu WWA; osady Jezior Łęczyńsko-Włodawskich charakteryzują się znacznie niższą zawartością tych związków w porównaniu do osadów jezior Pojezierzy Pomorskich.

LITERATURA

- ALVES C., GONÇALVES C., EVTYUGINA M., PIO C., MIRANTE F., PUXBAUM H., 2010 — Particulate organic compounds emitted from experimental wildland fires in a Mediterranean ecosystem. *Atm. Environ.*, **44**, 23: 2750–2759.
- BLASCO M., DOMENO C., NERIN C., 2006 — Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (Pyrenees). *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 20: 6384–6391.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2003 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in materials of burned peatlands. *Pol. J. Environ. Stud.*, **12**, 4: 401–408.
- BOJAKOWSKA I., 2003 — Produkcja węgla drzewnego – ognisko emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. *Zesz. Nauk. P. Śl. Górnictwo*, **256**: 37–42.
- BOJAKOWSKA I., 2005 — PAH spectrum in soils of industrial areas. *Pol. Geol. Inst. Sp. Pap.*, **17**: 9–16.
- BRADLEY L., MAGEE B., ALLEN S., 1994 — Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in New England urban soils. *J. Soil Contam.*, **4**, 3: 1–13.
- CAPACCIONI B., MARTINI M., MANGANIF., 1995 — Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions. *Bull. Volc.*, **56**, 8: 593–600.
- HARVEY R., 1998 — Environmental chemistry of PAHs. *W: PAHs and related compounds: 1–54*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- HOWSAM M., JONES K., 1998 — Sources of PAHs in the environment. *W: PAHs and related compounds. Chemistry: 137–174*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- KOZIŃSKI J., SAADE R., 1998 — Effect of biomass burning on the formation of soot particles and heavy hydrocarbons. An experimental study. *Fuel*, **77**, 4: 225–237.
- LIU Q., ZHANG G., LI X.D., LI J., PENG X.Z., QI S.H., 2005 — Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. *Mar. Pollut. Bull.*, **51**: 912–921.
- LOHMANN R., MacFARLANE J., GSCHWEND P.M., 2005 — Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York harbor sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1: 141–148.
- MacDONALD D., 1994 — Approach to the assessment of sediment quality in Florida Coastal Waters. Vol. 1 – Development and evaluation of sediment quality assessment guidelines. Report prepared for Florida Department of Environmental Protection, Tallahassee, FL: 1–40.
- McGRODDY S.E., FARRINGTON J.W., 1995 — Sediment pore-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 6: 1542–1550.
- NEILSON A., HYNNING P., 1998 — PAHs: Products of chemical and biochemical transformation of alicyclic precursors. *W: PAHs and related compounds: 223–269*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- OLLIVON D., GARBON B., CHESTERIKOFF A., 1995 — Analysis of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air, Soil Pollut.*, **81**: 135–152.
- OROS R., SIMONEIT B., 2001 — Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *App. Geochem.*, **16**, 13: 1545–1565.
- PULFORD I., MACKENZIE A., DONATELLO S., HASTINGS L., 2009 — Source term characterization using concentration trends and geochemical associations of Pb and Zn river sediments in the vicinity of a disused mine site: Implications for contaminant metal dispersion processes. *Environ. Pollut.*, **157**: 1649–1656.
- QUIROZ R., POPP P., URRUTIA R., BAUER C., ARANEDA A., TREUTLER J.Ch., BARRA R., 2005 — PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: evidence from a dated sediment core. *Sci. Total Environ.*, **349**, 1/3: 150–160.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. Dz.U. nr 55, poz. 498.
- ÜNLÜ S., ALPAR B., ÖZTÜRK K., VARDAR D., 2010 — Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the surficial sediments from Lake Iznik (Turkey): Spatial distributions and sources. *Bull. Environ. Contam. Tox.*, **85**, 6: 573–580.

SUMMARY

Contents of 17 PAHs were determined using a GC-MSD method in 150 samples of lake sediments taken from lake profundal zones. The contents of selected elements (As, Ba, C_{org}, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, V and Zn) were also determined by using ICP-OES, AAS, and coulometric titration methods.

Polycyclic aromatic hydrocarbons were recorded in the lake sediments within a wide range of contents from a few tens to several thousands µg/kg (Fig. 1). The average PAHs content in the sediments was 4424 µg/kg, the geometric mean

– 2687 µg/kg, the median was 3150 µg/kg (Tab. 1). High levels of PAH contents were observed mostly in sediments of lakes located in cities or nearby, for example in the lakes of Człuchowskie, Lubiąż, Trzesiecko and Wierzysko (Tab. 3). The PAH spectrum is dominated by four- and five-ring compounds: Fluoranthene, Benzo(B)Fluoranthene, And Pyrene (Fig. 2). The geometric mean content of fluoranthene is 881 µg/kg, benzo(b)fluoranthene – 277 µg/kg, and pyrene – 268 µg/kg. Among the analysed lake sediment samples, the value of Σ17WWA/TOC fluctuated within the range of

$5.56 \cdot 10^{-7}$ to $3069 \cdot 10^{-7}$ and averaged $356 \cdot 10^{-7}$ (Fig. 3). Lower values of this ratio were observed in sediments with low contents of PAHs; the samples with high contents of PAHs were characterized by very high $\Sigma 17\text{WWA}/\text{TOC}$ values. The contents of PAH compounds in the lake sediments show a high correlation with the contents of trace elements: cadmium, mercury, lead and zinc, the elements whose high level in the environment is often of anthropogenic origin (Tab. 2). There is also a significant correlation between the contents of PAH compounds and the concentrations of phosphorus and sulphur. Among the tested PAH compounds, only the perylene concentration shows a positive correlation with the iron and organic carbon contents, and a negative correlation of this compound to the calcium content. In uncontaminated lake sediments located away from industrialized and urban areas, as well as in peats, perylene and phenanthrene dominate in

the spectrum of PAHs. Among the tested samples, those are predominant in which the proportion of perylene is much lower compared to other hydrocarbons (Fig. 4). Exceeded PEL value (probable effect level) for the sum of 11 PAH compounds were found in sediments of seven lakes (Człuchowskie and Wierzysko lakes in the Pomeranian voivodeship, Lake Trzesiecko in the West Pomerania voivodeship, Lake Lubiąż in the Lubusz voivodeship, and Krzywa Kuta, Pauzeńskie and Dąbrowa Wielka lakes in the Warmian-Masurian voivodeship). The concentrations exceeding permissible levels of PAHs according to the Decree of the Ministry of the Environment were recorded in 12 lakes. There is a regional differences in the occurrence of PAHs: lake sediments of the Łęczna–Włodawa lakes are characterized by significantly lower contents of these compounds compared to other lake districts, especially the Pomeranian Lakeland (Tab. 4).