

Izabela BOJAKOWSKA<sup>1</sup>

## CHARAKTERYSTYKA WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH I ICH WYSTĘPOWANIE W ŚRODOWISKU

### CHARACTERISTIC OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND THEIR OCCURRENCE IN ENVIRONMENT

*Abstract.* Polycyclic aromatic hydrocarbons occur as a mixture of various compounds, consisting of two or more aromatic rings, which are fused together pair carbon atoms. Physical and chemical characteristics (melting and boiling points, vapour pressure, solubility in water and organic solvents) of PAHs vary with molecular weight. Some of PAHs shows toxic properties, impact on immunity and reproduction and characterized carcinogenic properties. In natural conditions PAHs are formed during forest and mires fires, diagenesis deposited materials, volcanoes eruptions and can be synthesized by plants and by microorganisms during decomposition of organic remnants. Nowadays, the greatest amounts of PAH are released to environment during the combustion of fossil fuel and biomass used for house heating, burning of petrol by vehicles and coal and oil processing in heavy industry activity, mainly coke and gas plants, oil refineries, steel industry, aluminium and copper smelters as well as tars and creosote production and utilizing, charcoal production plant and incineration of waste. Their occurrences have been identified in all elements of the environment, i.e. atmosphere, water, sediments, soils and biosphere.

*Key words:* polycyclic aromatic hydrocarbons, emission sources.

*Abstrakt.* Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występują jako mieszanina związków zawierających dwa lub więcej aromatycznych pierścieni połączonych ze sobą wspólną parą atomów węgla. Właściwości fizyczne i chemiczne (temperatura topnienia i wrzenia, ciśnienie par, rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych) poszczególnych WWA są zróżnicowane w zależności od masy cząsteczkowej związku. Niektóre WWA wykazują właściwości toksyczne, wpływają na odporność i reprodukcję organizmów lub charakteryzują się właściwościami nowotworowymi. W warunkach naturalnych WWA powstają podczas pożarów naturalnych zbiorowisk roślinnych, diagenety materiału osadowego, wybuchów wulkanów oraz syntezy przez rośliny lub mikroorganizmy rozkładające materiał organiczny. Obecnie największe ilości WWA uruchamiane są do środowiska podczas spalania paliw kopalnych i biomasy wykorzystywanych do ogrzewania domów, spalania paliw przez pojazdy, działalności przemysłu ciężkiego związanego z przetwarzaniem węgla i ropy naftowej (koksownie, rafinerie, huty żelaza, aluminium i miedzi), a także podczas produkcji i wykorzystania smoły i kreozotu, produkcji węgla drzewnego i spalania odpadów. Obecność WWA stwierdzono we wszystkich elementach środowiska – atmosferze, wodzie, osadach, glebie i biosferze.

*Słowa kluczowe:* wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, źródła emisji.

---

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

## WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są przedmiotem badań od czasu odkrycia chinoidowych barwników, mających olbrzymie znaczenie przemysłowe i handlowe, a po stwierdzeniuancerogennych właściwości benzo(a)pirenu i innych poliarenów są także przedmiotem licznych badań biologicznych i medycznych. WWA występują w środowisku jako mieszanina związków zawierających w cząsteczce dwa lub więcej pierścieni aromatycznych, uporządkowanych w różny sposób, ale każde dwa połączone pierścienie mają wspólne dwa atomy węgla. Do grupy WWA należy wiele związków, różnią się one nie tylko liczbą pierścieni aromatycznych, ale również pozycjami, w których pierścienie są połączone między sobą, a także liczbą i miejscem położenia podstawników oraz ich właściwościami chemicznymi. Poliareny są dzielone na alternant (równomiernie rozłożone elektrony w pierścieniach benzenowych) lub nonalternant (nierównomiernie rozłożone elektrony w pierścieniach). Do pierwszych zalicza się naftalen, fenantren i inne węglowodory zbudowane wyłącznie z pierścieni benzenowych, do drugiej grupy należą związki takie jak bifenylen, fluoranten i inne zawierające w swojej strukturze także pierścienie o mniejszej lub większej liczbie atomów węgla niż sześć. Pierścienie mogą być uporządkowane liniowo (aceny), np. antracen, pentacen, heksacen, tetracen (naftacen), lub też pierścienie mogą być połączone kątowno (feny), np. fenantren, pentafen, tetrafen (benzo(a)antracen). Z olbrzymiej grupy tych związków istotne są związki, których cząsteczki zawierają do siedmiu pierścieni. Najprostszym niepodstawionym związkiem spośród nich jest naftalen o masie cząsteczkowej 128,16 g, zbudowany z dwóch połączonych pierścieni benzenowych, a najcięższym jest koronen o masie cząsteczkowej 300,36 g, zbudowany z siedmiu pierścieni.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne tworzą igiełki, listki, płatki, słupki, tabliczki różniące się kolorem, od zupełnie bezbarwnych, poprzez bladeżółte do złocistożółtych lub zielonożółtych (tab. 1). Niektóre spośród nich wykazują fluorescencję w zakresie barwy żółto-zielonej, jasnoniebiesko-fioletowej, czerwono-fioletowej lub brązowej, np. antracen, benzo(a)antracen, chryzen, indeno(1,2,3-cd)piren.

Związki te są bardzo zróżnicowane pod względem rozpuszczalności; na ogół charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w etanolu i zróżnicowaną rozpuszczalnością w kwasie octowym, benzenu i acetonie. Niektóre z WWA rozpuszczają się w ksylenie, toluenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Większość z nich jest bardzo słabo lub nierozpuszczalna w wodzie (tab. 1). Hydrofobowy charakter WWA powoduje, że związki te w środowisku wodnym wykazują wysokie powinowactwo do materiału zawieszinowego, a ze względu na ich sorpcję przez koloidy i zawiesiny podlegają sedymentacji i przechodzą do osadów. Ciśnienie par związków WWA, określające ich trwałość w środowisku, jest stosunkowo wysokie dla związków dwu- i trzypierścieniowych, np. naftalen podlega szybkiemu ulotnieniu z wody i gleb; w wodach powierzchniowych i glebach pozostaje kilka godzin lub dni. Związki cztero- i więcej pierścieniowe natomiast praktycznie nie wykazują lotności w środowisku, co w efekcie prowadzi do ich akumulacji w glebie i osadach.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne podlegają różnorodnym reakcjom chemicznym: utlenianiu, redukcji i substytucji elektrofilowej (halogenowaniu, sulfonowaniu, acylowaniu, nitrowaniu). Mimo że WWA są stosunkowo trwałymi związkami, ulegają przebudowie m.in. pod wpływem czynników termicznych. Z punktu widzenia ochrony środowiska ważne są reakcje utleniania (zwłaszcza fotochemicznego), istotne w procesie degradacji WWA w środowisku. Reakcja fotooksydacji WWA przez wolny tlen jest najważniejszym procesem rozkładu tych związków w atmosferze i w środowisku wodnym. Degradacja związków wzrasta ze wzrostem stężenia rozpuszczonego tlenu, temperatury i intensywności światła. W wodzie szybkość degradacji maleje

Tabela 1

## Właściwości fizykochemiczne wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych

Chemical and physical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons

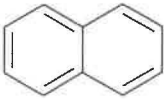
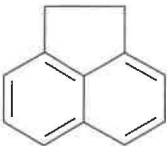
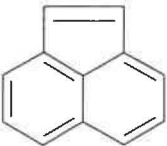
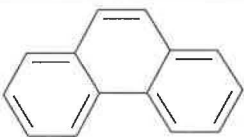
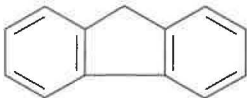
Lp.	Węglowódor	Właściwości
1	 <p><b>Naftalen</b> <math>C_{10}H_{10}</math> m. cząst. 128,16</p>	<p>Białe płatki temp. top. 81°C, temp. wrz. 218,2°C, ciśn. par – 0,018 mm Hg, rozp. w wodzie – 12,5–30,0 mg/l rozpuszczalny w etanolu, eterze</p>
2	 <p><b>Acenaften</b> <math>C_{12}H_{10}</math> m. cząst. 154,21</p>	<p>Białe igielki gęstość 1,0242 g/cm<sup>3</sup>, temp. top. 95°C, temp. wrz. 252°C, ciśn. par – 0,00447 mm Hg rozp. w wodzie – 1,93 mg/l, rozpuszczalny w metanolu, etanolu, propanolu, chloroformie, benzenie, toluenie, kwasie octowym</p>
3	 <p><b>Acenaftylen</b> <math>C_{12}H_8</math> m. cząst. 152,2</p>	<p>Płytki, słupki gęstość 0,8988 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 92–93°C, temp. wrz. 265–275°C, ciśn. par – 0,029 mm Hg, rozp. w wodzie – 3,93 mg/l, rozpuszczalny w etanolu, eterze, benzenie</p>
4	 <p><b>Fenantren</b> <math>C_{14}H_{10}</math> m. cząst. 178,2</p>	<p>Bezbarwne płytki, słupki, listeczki gęstość 0,980 g/cm<sup>3</sup>, temp. top. 100°C, temp. wrz. 340°C, ciśn. par – 0,00068 mm Hg rozp. w wodzie – 1,2 mg/l, rozpuszczalny w kwasie octowym, benzenie, dwusiarczku węgla, czterochlorku węgla, etanolu, toluenie</p>
5	 <p><b>Fluoren</b> <math>C_{13}H_{10}</math> m. cząst. 166,2</p>	<p>Białe listeczki, płatki, tabliczki, gęstość 1,203 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 116–117°C, temp. wrz. 295°C, ciśn. par – 3,2 x 10<sup>-4</sup> mm Hg, rozp. w wodzie – 1,68–1,98 mg/l, rozpuszczalny w kwasie octowym, acetonie, benzenie, dwusiarczku węgla, czterochlorku węgla, etanolu, toluenie</p>

Tabela 1 cd.

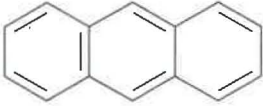
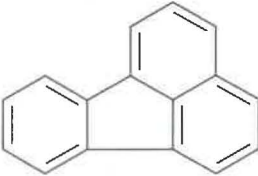

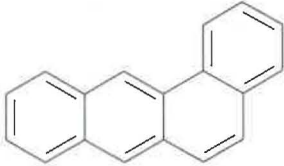
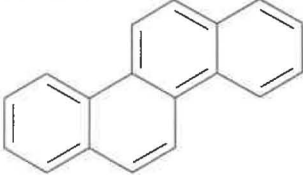
6	 <p style="text-align: center;"><b>Antracen</b> <b>C<sub>14</sub>H<sub>10</sub></b> m. cząst. 178,2</p>	<p>Bezbarwne tabliczki; wykazuje fioletową fluorescencję gęstość 1,25 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 218°C, temp. wrz. 340°C, ciśn. par – 1 mm Hg, rozp. w wodzie – 0,076 mg/l, rozpuszczalny w acetonie, benzenie, dwusiarczku węgla, czterochloru węgla, chloroformie, eterze, etanolu, metanolu, toluenie</p>
7	 <p style="text-align: center;"><b>Fluoranten</b> <b>C<sub>16</sub>H<sub>10</sub></b> m. cząst. 202,24</p>	<p>Bezbarwne igielki, płytki, gęstość 1,252 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 110°C, temp. wrz. ~375°C, ciśn. par – 5 x 10<sup>-6</sup> mm Hg, rozp. w wodzie – 0,20–0,26 mg/l, rozpuszczalny w etanolu, eterze, benzenie, kwasie octowym</p>
8	 <p style="text-align: center;"><b>Piren</b> <b>C<sub>16</sub>H<sub>10</sub></b> m. cząst. 202,3</p>	<p>Bezbarwne płytki, tabliczki; wykazuje jasnożółtą lub jasnoniebieską fluorescencję gęstość 1,271 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 156°C, temp. wrz. 393°C, ciśn. par – 2,5 x 10<sup>-6</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,077 mg/l, rozpuszczalny w benzenie, dwusiarczku węgla, etanolu, toluenie</p>
9	 <p style="text-align: center;"><b>Benzo(a)antracen</b> <b>C<sub>18</sub>H<sub>12</sub></b> m. cząst. 228,29</p>	<p>Płytki; wykazuje żółto-niebieską fluorescencję gęstość 1,274 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 158–159°C, temp. wrz. 400°C ciśn. par – 2,2 x 10<sup>-8</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,010 mg/l, rozpuszczalny w acetonie, benzenie</p>
10	 <p style="text-align: center;"><b>Chryzen</b> <b>C<sub>18</sub>H<sub>12</sub></b> m. cząst. 228,3</p>	<p>Bezbarwne tabliczki; wykazuje niebieską lub czerwono-niebieską fluorescencję, gęstość 1,274 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 255–256°C, temp. wrz. 448°C, ciśn. par – 6,3 x 10<sup>-7</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,0028 mg/l, rozpuszczalny w acetonie, dwusiarczku węgla, etanolu, kwasie octowym, toluenie i gorącym ksylenie</p>

Tabela 1 cd.

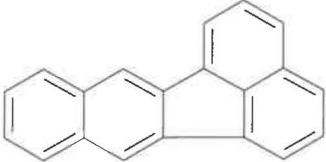
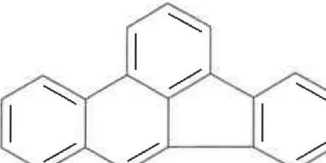
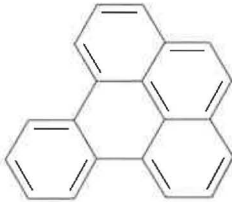
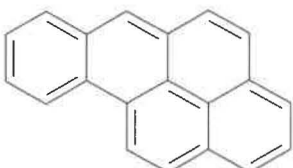
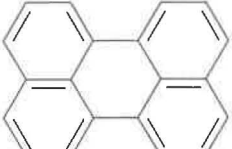
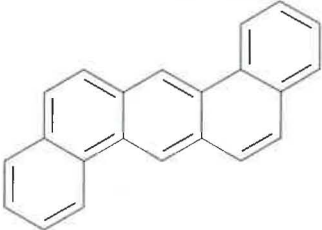
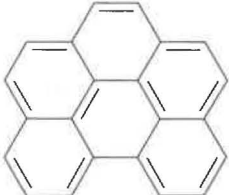
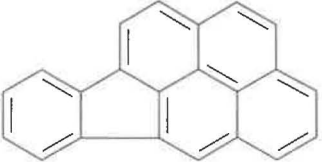
11	 <p style="text-align: center;"><b>Benzo(k)fluoranten</b> <math>C_{20}H_{12}</math> m. cząst. 252,3</p>	<p>Jasnożółte igielki, temp. top. 215,7°C, temp. wrz. 480°C, ciśn. par – 9,59 x 10<sup>-11</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,00076 mg/l, rozpuszczalny w benzenie, kwasie octowym i etanolu</p>
12	 <p style="text-align: center;"><b>Bezo(b)fluoranten</b> <math>C_{20}H_{12}</math> m. cząst. 252,3</p>	<p>Bezbarwne igielki temp. top. 168,3°C, temp. wrz. – brak danych ciśn. par – 5 x 10<sup>-7</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,0012 mg/l, rozpuszczalny w benzenie i acetonie</p>
13	 <p style="text-align: center;"><b>Benzo(e)piren</b> <math>C_{20}H_{12}</math> m. cząst. 252,3</p>	<p>Bezbarwne słupki, tabliczki temp. top. 178–179°C, temp. wrz. 310–312°C, ciśn. par – 5,7 x 10<sup>-9</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,0063 mg/l, rozpuszczalny w acetonie</p>
14	 <p style="text-align: center;"><b>Benzo(a)piren</b> <math>C_{20}H_{12}</math> m. cząst. 252,3</p>	<p>Jasnożółte płytki lub igielki gęstość 1,351 g/cm<sup>3</sup> temp. top. 179–180°C, temp. wrz. 310–312°C ciśn. par – 5,6 x 10<sup>-9</sup> mm Hg rozp. w wodzie – 0,0023 mg/l, rozpuszczalny w benzenie, toluenie, ksylenie, chloroformie, eterze; umiarkowanie w acetonie i słabo rozpuszczalny w etanolu</p>
15	 <p style="text-align: center;"><b>Perylen</b> <math>C_{20}H_{12}</math> m. cząst. 252,3</p>	<p>Jasnożółte płytki; wykazuje niebieską fluorescencję temp. top. 279°C, temp. wrz. – 497°C rozpuszczalny w chloroformie, dwusiarczku węgla, umiarkowanie w benzenie, słabo w acetonie, etanolu</p>

Tabela 1 cd.

16	 <p style="text-align: center;"><b>Dibenzo(ah)antracen</b> <math>C_{22}H_{14}</math> m. cząst. 278,33</p>	<p>Bezbarwne płytki, listeczki gęstość 1,282 g/cm<sup>3</sup>, temp. top. 262°C, temp. wrz. – brak danych, ciśn. par – <math>1 \times 10^{-10}</math> mm Hg rozp. w wodzie – 0,0005 mg/l, rozpuszczalny w acetonie, benzenie, toluenie, ksylenie; słabo rozpuszczalny w etanolu</p>
17	 <p style="text-align: center;"><b>Benzo(ghi)perylene</b> <math>C_{22}H_{12}</math> m. cząst. 276,31</p>	<p>Błado-żółtozielone tabliczki temp. top. 173°C, temp. wrz. 550°C, ciśn. par – <math>1,03 \times 10^{-10}</math> mm Hg rozp. w wodzie – <math>2,6 \times 10^4</math> mg/l, rozpuszczalny w benzenie, acetonie, dichlorometanie</p>
18	 <p style="text-align: center;"><b>Indeno (1,2,3-cd)piren</b> <math>C_{22}H_{12}</math> m. cząst. 276,3</p>	<p>Żółte tabliczki, igielki, wykazuje zielonożółtą fluorescencję temp. top. 163,6°C, temp. wrz. 530°C, ciśn. par – <math>1 \times 10^{-6} - 10^{-10}</math> mm Hg rozp. w wodzie – 0,062 mg/l</p>

wraz ze wzrostem głębokości jako wynik zmniejszenia się intensywności światła, temperatury i ilości rozpuszczonego tlenu i w osadach proces fotodegradacji WWA jest nieistotny.

Właściwości fizyczne i chemiczne poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych są zmienne w zależności od ich masy cząsteczkowej, np. odporność na utlenianie, redukcję i lotność wzrasta wraz z masą cząsteczkową, podczas gdy rozpuszczalność tych związków w wodzie maleje. W konsekwencji ich dystrybucja w środowisku oraz wpływ na środowisko biologiczne są bardzo zróżnicowane.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne podlegają biodegradacji przez mikroorganizmy obecne w glebie, osadach i wodzie. Mikrobiologiczny metabolizm może wynikać z całkowitej lub częściowej degradacji węglowodorów. Przebieg degradacji zależy od czynników środowiskowych (pH, temperatury, ilości rozpuszczonego tlenu i potencjału redox) oraz czynników cząsteczkowych (typ związku, liczba i pozycja połączenia pierścieni). WWA mogą być degradowane np. do cis-dihydrodioli i fenoli przez mikroorganizmy, do trans-dihydrodioli przez

bakterie i zielone algi (zielonice), do chinonów przez grzyby i cyjanobakterie (Sutherland i in., 1995). WWA o niskiej masie cząsteczkowej mają tendencję do całkowitego utleniania się do dwutlenku węgla i wody, podczas gdy związki o wyższej masie cząsteczkowej są degradowane częściowo do różnych utlenionych metabolitów, np. do związków fenolowych lub kwasów organicznych. Mikrobiologiczna degradacja WWA jest najważniejszym procesem usuwania tych związków z osadów wodnych i gleby. Biodegradacja WWA jest mniej intensywna w warunkach kwaśnych i beztlenowych i chociaż bakterie anaerobowe i fakultatywne są także zdolne do metabolizowania tych związków, to jednak procesy degradacji przy ich współdziałaniu przebiegają znacznie wolniej niż przy współdziałaniu szczepów tlenowych.

Niektóre spośród związków WWA wykazują właściwości toksyczne (zatrucia ostre i chroniczne), wpływają na odporność organizmów i rozmnażanie oraz charakteryzują się właściwościami rakotwórczymi i mutagennymi; np. antracen, naftalen, fenantren, piren są związkami alergizującymi i wywołującymi zmiany dermatologiczne, a benzo(a)piren wykazuje działanie rakotwórcze. Poszczególne WWA różnią się toksycznością i z tego względu do oceny stopnia ich szkodliwości stosuje się współczynniki ekwiwalentu toksyczności (tab. 2). Ze względu na właściwości fizyczne, chemiczne i toksyczne WWA dzielone są na dwie grupy: na związki o niższych masach cząsteczkowych, zawierających od dwóch do trzech pierścieni w cząsteczce (naftalen, fluoranten, fenantren i antracen), mające wyraźnie szkodliwy wpływ na organizmy wodne, oraz WWA o wysokiej masie cząsteczkowej, zawierające od czterech do siedmiu pierścieni, od chryzenu do koronenu, niewykazujące wyraźnej ostrej toksyczności dla organizmów wodnych (ale niektóre z nich są związkami rakotwórczymi). Najsilniejsze działanie rakotwórcze i mutagenne w stosunku do zwierząt wykazują węglowodory, które w swojej strukturze chemicznej zawierają układ pierścieniowy benzo(a)antracenu; należą do nich m.in. benzo(a)piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(ah)antracen i benzo(ghi)perylene, dibenzo(ah)akrydyn, dibenzo(aj)akrydyn i dibenzo(ae)piren. Spośród licznej grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występujących w środowisku, w pracach z zakresu geochemii środowiska najczęściej oznaczanych jest szesnaście związków wytypowanych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA). Są to: naftalen (Nf), acenaftylen (Ace), acenaften (Acf), fluoren (Fl), fenantren (Fen), antracen (Ant), fluoranten (Flu), piren (Pir), benzo(a)antracen (BaA), chryzen (Ch), benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (IndP), dibenzo(ah)antracen (DahA) oraz benzo(ghi)perylene (BPer).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są absorbowane przez ludzi i zwierzęta poprzez układ oddechowy, pokarmowy i skórę. Ekspozycja ludzi na WWA jest związana z oddychaniem zanieczyszczonym powietrzem w miejscach pracy (np. w koksowniach, wędzarniach, spalarniach śmieci, w zakładach produkujących smołę i asfalt), również z oddychaniem powietrzem zawierającym WWA ze spalania papierosów, dymem z palenia drewna lub resztek biomasy, spalinami z samochodów, węglowodorami parującymi podczas asfaltowania dróg. Źródłem WWA dla organizmu człowieka na drodze pokarmowej może być spożywanie grillowanego jedzenia lub spalonego mięsa, picie zanieczyszczonej wody i mleka. Z pożywieniem największe ilości WWA są pobierane ze zbóż, olejów i tłuszczów (zboża nigdy nie zawierają wysokich koncentracji WWA, ale ich udział w diecie jest bardzo duży). Wędzone mięso i ryby, chociaż zawierają najwyższe zawartości WWA, stanowią podrzędne źródło WWA dla człowieka ze względu na niewielki ich udział w diecie. Organizm ludzki pobiera dziennie z powietrza około 0,207  $\mu\text{g}$  WWA, z wody — 0,027  $\mu\text{g}$  WWA, a z jedzenia 0,16–1,6  $\mu\text{g}$  WWA (ekspozycja na WWA drogą pokarmową i oddechową jest zróżnicowana zależnie od diety i stylu życia). Całkowita dzienna ekspozycja na WWA jest szacowana na 3  $\mu\text{g}$ /dzień. Zachorowania i wysoka śmiertelność ludzi

Tabela 2

## Szkodliwość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych

Health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons

Węglowódor	US EPA	IARC	EPA TEF
Acenaften	N/A	N/A	
Acenaftylen	D	N/A	
Antracen	D	3	
Benzo(a)antracen	B2	2A	0,1
Benzo(a)piren	B2	2A	1
Benzo(e)piren	N/A	3	
Benzo(b)fluoranten	B2	2B	0,01
Benzo(j)fluoranten	N/A	2B	
Benzo(ghi)perylene	N/A	3	
Benzo(k)fluoranten	B2	2B	0,01
Chryzen	B2	3	0,001
Dibenzo(a,h)antracen	B2	N/A	1
Fluoranten	D	3	
Fluoren	N/A	3	
Indeno(1,2,3-cd)piren	B2	2B	0,1
Fenantren	D	3	
Piren	D	3	

US EPA – United States Environmental Protection Agency

B2 – prawdopodobnie kancerogenny, D – niesklasyfikowany, N/A – nie jest uważany za kancerogenny

IARC – International Agency for Research on Cancer

2A – prawdopodobnie kancerogenny, 2B – być może kancerogenny, 3 – niesklasyfikowany

EPA TEF – współczynniki ekwiwalentu toksyczności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zalecane przez EPA

spowodowana ekspozycją na WWA jest obserwowana u pracujących w źle wentylowanych pomieszczeniach, w których spalano węgiel, oraz w koksowniach, gazowniach i hutach (zwłaszcza aluminium i miedzi), a także u ludzi kładących asfalt, pracujących w zakładach nasączenia drewna kreozotem oraz palących tytoń. Ekspozycja ludzi na WWA poprzez skórę jest związana z jej kontaktem z sadzą lub smołą, jak również ze stosowaniem preparatów dermatologicznych zawierających dziegieć.



Większość związków z grupy WWA nie ma zastosowania innego poza naukowym; wykorzystywane i produkowane są: antracen, acenaften, acenaftylen, fluoren i fenantren. Antracen jest wykorzystywany w produkcji barwników antrachinonowych, włókien syntetycznych i środków do konserwacji drewna, zasłon dymnych, kryształów liczników scyntylacyjnych, półprzewodników organicznych, a także w produkcji leków chemoterapeutycznych. Acenaften ma zastosowanie w produkcji barwników, tworzyw sztucznych, farmaceutyków oraz insektycydów i fungicydów; fluoren — w produkcji żywic i barwników, fenantren — w produkcji barwników i materiałów wybuchowych. Niewielkie zastosowanie w produkcji fluorescencyjnych barwników ma także fluoranten i piren.

Głównym źródłem pozyskiwania tych związków dla celów przemysłowych i badawczych są kaustobiolity: ropa naftowa, węgiel brunatny i kamienny, łupki bitumiczne — kopalne paliwa będące podstawowym surowcem przetwarzanym w przemyśle petrochemicznym i koksochemicznym. Smoła węglowa i pozostałości z procesów rafinacji ropy naftowej są mieszaniną poliarenów o różnym ciężarze cząsteczkowym i o różnego typu strukturach.

## ŹRÓDŁA WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH

### NATURALNE ŹRÓDŁA WWA

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są tworzone podczas diagenety materiału osadowego w zakresie niskich i średnich temperatur, w wyniku wysokotemperaturowej pirolizy materiału organicznego podczas pożarów naturalnych zbiorowisk roślinnych oraz wybuchów wulkanów, a także na drodze bezpośredniej syntezy przez mikroorganizmy i rośliny.

WWA występują naturalnie w paliwach kopalnych (ropa naftowa, węgiel, łupki bitumiczne) jako wynik diagenety materiału organicznego w temperaturze 100–150°C. **Proces diagenety** sprzyja formowaniu się podstawionych alkilopochodnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, takich jak np. metylofenantreny, podczas gdy związki niepodstawione (macierzyste) powstają w niewielkich ilościach, za wyjątkiem ropy naftowej hydrotermalnie zmienionej oraz ropy o wysokiej zawartości pirobituminów (Pu i in., 1990; Ramanampisoa, Radke, 1995; Smith i in., 1995; Requejo i in., 1996; Sun, Xu, 2002). Wysokocząsteczkowe związki obecne w paliwach kopalnych mogą być produktem pirolizy kerogenu, ale są także poglądy, że mogą być produktem przemiany składników ropy naftowej podczas ich przeobrażania w pirobituminy (Sun, Xu, 2002).

Z paliw kopalnych w wyniku naturalnych procesów uruchamiana do środowiska jest niewielka ilość WWA; jedynie nieliczne złoża ropy naftowej znajdujące się w piaskach bardzo blisko powierzchni ziemi mogą być źródłem WWA w środowisku.

**Pożary prerii, stepów, torfowisk i lasów**, a także **wypalanie rolnicze** uważa się za największe naturalne źródło WWA uwalnianych do atmosfery. Ilość WWA uwalniana podczas jednego pożaru jest różna w zależności od typu spalanego materiału organicznego, typu pożaru, charakteru płomienia oraz jego intensywności. Spalaniu materiałów energetycznych o małej gęstości, takich jak drewno, towarzyszy powstawanie większej ilości spalin (pyłów i gazów) niż spalaniu materiałów o większej gęstości, takich jak ropa naftowa czy węgiel. Spowodowane jest to większą zawartością wody oraz ligniny i celulozy w spalaniu drewnie niż w paliwach kopalnych. W dymie powstałym ze spalania drewna dominuje w fazie gazowej naftalen, acenaftylen i fluoren, zaś w fazie

pyłowej — fenantren, piren, antracen, fluoranten (McDonald i in., 2000). Stwierdzono, że emisja ze spalania miękkiego drewna drzew nagozależkowych jest znacznie mniejsza niż ze spalania twardego drewna drzew okrytozależkowych. Na przykład dym ze spalania miękkiego drewna zawiera: 22,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Nf, 10,17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Fen, 5,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ace, 2,43  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ant, podczas gdy dym ze spalania drewna twardego — 60,86  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Nf, 8,18  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ace, 17,62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Fen, 3,46  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  Ant (*op. cit.*).

Olbrzymie pożary lasów i buszu mogą okresowo mieć duży wpływ na jakość powietrza ze względu na zawarte w nich węglowodory. WWA związane z pyłami mogą być wraz z masami powietrza przemieszczane nawet na tak odległe tereny, jak Arktyka i Antarktyka. Występowanie wielkoobszarowych pożarów lasów, torfowisk, prerii czy stepów nasiliło się w ostatnich latach. Jest to związane z występowaniem niezwykle długich okresów suszy w latach występowania El Niño oraz z przekształcaniem olbrzymich obszarów leśnych w plantacje palm lub pola uprawne ryżu. Na przykład jesienią 1997 r. podczas pożarów na wyspach Kalimantan i Sumatra, które rozprzestrzeniły się na powierzchni 45 tys.  $\text{km}^2$ , powstała utrzymująca się ponad miesiąc warstwa smogu, obejmująca obszar około 3 mln  $\text{km}^2$ .

Inne naturalne źródła WWA, takie jak **działalność wulkaniczna i biosynteza**, w porównaniu do pożarów wnoszą do środowiska niewielkie ilości tych związków. Gazy wulkaniczne zawierają często pewne ilości węglodorów, w tym także aromatycznych. Ich obecność stwierdzono w gazach na współcześnie aktywnych terenach wulkanicznych, w fumarolach czynnych wulkanów oraz w wypyłkach wód hydrotermalnych. Podczas wybuchów wulkanów występują procesy zbliżone do tych w przemyśle petrochemicznym — krakingu i reformingu (Capaccioni i in., 1995). Mimo iż wiele prac wykazuje, że występujące w osadach i glebach WWA mogą być produktem przemian metabolicznych mikroorganizmów rozkładających detrytus roślinny i szczątki organizmów zwierzęcych (Koziański, Saade, 1998), to nadal istnieje dyskusja, czy WWA obecne w roślinach są produktem ich biosyntezy, a także czy koncentracja WWA w roślinach jest porównywalna z innymi źródłami.

## ANTROPOGENICZNE ŹRÓDŁA WWA

Emisja WWA do środowiska ze źródeł antropogenicznych wielokrotnie przewyższa emisję naturalną. Uważa się, że za ponad 90% WWA obecnych w środowisku jest odpowiedzialny proces spalania. Największe ilości WWA dostają się do środowiska w wyniku spalania paliw w celu ogrzewania mieszkań oraz na skutek działalności przemysłu ciężkiego, związanego z przeróbką węgla i ropy naftowej, głównie przemysłu koksochemicznego i petrochemicznego, hutnictwa stali i aluminium (Howsam, Jones, 1998).

Niepełne spalanie materiału organicznego jest głównym antropogenicznym źródłem WWA w środowisku. Mechanizm powstawania WWA podczas niecałkowitego spalania substancji organicznej nadal nie jest w pełni zrozumiały. Przyjmuje się, że biorą w nim udział dwa różne typy reakcji — piroliza i pirosynteza. W wysokiej temperaturze związki organiczne są częściowo rozkładane (piroliza) na mniejsze, nietrwale cząsteczki. Produkty pirolizy, głównie rodniki, biorą następnie udział w reakcji pirosyntezy i dostarczają większych, względnie stałych związków węglodorów aromatycznych. Pirosynteza WWA może odbywać się na „ścieżce benzenowej” lub „ścieżce izoprenowej” (*op. cit.*). WWA pochodzenia pirolitycznego powstają podczas grillowania mięsa, wędzenia wędlin i ryb, palenia papierosów, jak również spalania paliw kopalnych.

W emisjach WWA z procesów spalania biorą udział węglowodory powstałe w wyniku pirolizy składników substancji organicznej i pirosyntezy alifatycznych węglodorów oraz poliareny

zawarte w materiale wyjściowym, które „przeżyły” proces spalania. Typ WWA powstających podczas pirosyntezy zależy w dużym stopniu od temperatury. W wysokiej temperaturze, w warunkach anaerobowych (np. w procesie koksowniczym) powstałe produkty są mieszaniną prostych WWA (bez podstawień alkilowych), o niskich masach cząsteczkowych. W temperaturach umiarkowanych, np. podczas wytlewania drewna, powstają bardziej skomplikowane mieszaniny zawierające alkilopodstawione i niepodstawione WWA. W niskich temperaturach aromatyzacja ma miejsce, ale jest ona bardzo powolna i w tych warunkach dominującym produktem są podstawione poliareny. Liczba i rodzaj wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych powstających podczas procesów spalania zależy także od typu spalnego materiału organicznego. „Przeżywalność” WWA zawartego w spalonym wyjściowym materiale jest uwarunkowana przede wszystkim temperaturą spalania. Niektóre badania spalin z silników Diesla nad „przeżywalnością” WWA sugerują, że jedynie 20% emitowanych WWA pochodzi z pirosyntezy (*op. cit.*).

**Wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej** poprzez spalanie węgla jest jedną z najbardziej uciążliwych gałęzi przemysłu dla środowiska, ze względu na emitowane ilości dwutlenku siarki i węgla oraz pyłów. Jednakże emisja WWA z elektrowni i elektrociepłowni wykorzystujących paliwa kopalne jest stosunkowo niewielka w porównaniu do emisji ze źródeł przemysłowych, indywidualnych (ogrzewanie mieszkań za pomocą pieców, kuchni lub kominków) i transportu (Olendrzyński i in., 2002). Bardzo duży udział w emisji WWA do środowiska ma ogrzewanie domów i pozyskiwanie energii do przygotowywania posiłków, zwłaszcza spalanie drewna jest źródłem spalin o wysokiej zawartości WWA; mogą one zawierać nawet  $3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  WWA, w tym  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  benzo(a)pirenu. Poprzez spalanie biomasy (drewna, słomy, trawy) uzyskuje się w przybliżeniu 14% przetwarzanej energii na świecie, ale towarzyszy temu znacząca emisja WWA (Koziański, Saade, 1998). Wyliczono, że 98% benzo(a)pirenu w New Jersey pochodzi ze spalania drewna w domach (Howsam, Jones, 1998).

**Produkcja koksu**, polegająca na wysokotemperaturowym odgazowaniu węgla bez dostępu powietrza, była przez wiele lat szczególnie uciążliwym źródłem emisji WWA do środowiska; zwłaszcza wysoka emisja WWA miała miejsce w starych koksowniach z powodu małej hermeticznosci baterii koksowniczych. W czasie koksowania węgla przedostający się do atmosfery przez nieszczelności piecowni surowy gaz koksowniczy zawiera oprócz składników gazowych ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) wyższe węglowodory alifatyczne oraz węglowodory aromatyczne (Khalili i in., 1995). Drugim ważnym miejscem przenikania zanieczyszczeń do środowiska jest oczyszczanie gazu koksowniczego z kondensatów smołowo-wodnych, amoniaku i siarkowodoru oraz produkcja wyrobów węglpochodnych (smoła surowa, benzol surowy, siarczan amonu, gaz koksowniczy). Z zakładów koksowniczych WWA przenikają do środowiska także wraz z odprowadzanymi ściekami oraz składowanymi odpadami.

**Produkcja gazu z węgla kamiennego** prowadzona była przez blisko dwieście lat; od końca XVIII w. do początku lat siedemdziesiątych XX w., kiedy to powszechnie wprowadzano stosowanie gazu ziemnego. Gazownie, podobnie jak większość zakładów przemysłu chemicznego działających w drugiej połowie XIX i w pierwszej połowie XX w., należały do bardzo uciążliwych dla środowiska, gdyż większość urządzeń produkcyjnych była nieszczelna, a urządzenia oczyszczające gaz były za małe i zbyt mało wydajne w stosunku do wielkości produkcji gazu. Na ogół gazownie nie posiadały także oczyszczalni ścieków technologicznych, a pojemność separatorów smoły najczęściej była niewystarczająca. Dlatego też większość urządzeń gazowni (piecownia, generatorownia, aparatuwnia, amoniakalnia, separatory smoły, płuczki naftenowe, płuczki amoniakalne, płuczki benzolowe, odsmałacze, odsiarczalnica i zbiorniki gazu) była potencjalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska. Olbrzymia emisja WWA z produkcji i stosowane wówczas jako „normalne” praktyki zagospodarowywania odpadów powstających podczas funkcyjono-

wania gazowni, polegające na składowaniu powstających odpadów w pobliżu lub na miejscu produkcji, doprowadziły do olbrzymiego zanieczyszczenia wód podziemnych i gruntów na terenie wielu starych gazowni (Yeom i in., 1995).

**Wytwarzanie i stosowanie smoły węglowej** jest niebagatelnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Smoła węglowa jest produktem ubocznym w produkcji koksu i gazu. Jej skład chemiczny jest zmienny i zależy od składu surowców oraz od temperatury procesów przetwarzania. Smoła jest mieszaniną ponad 1000 związków i charakteryzuje się bardzo dużą zawartością związków WWA o wysokich masach cząsteczkowych (Howsam, Jones, 1998). Jest wykorzystywana w przemyśle hutniczym (piece martenowskie i wielkie piece), w przemyśle farmaceutycznym do produkcji leków dermatologicznych. Smoła węglowa wykorzystywana jest także do produkcji paku węglowego, który jest stosowany m.in. jako spoiwo elektrod w hutach aluminium, a także w produkcji pap i smołowania dachów oraz tworzenia powłok ochronnych, np. w sieci wodociągowej. Stosowane okresowo smołowanie statków (barek) żegluga lądowej jest również źródłem zanieczyszczenia wód powierzchniowych w wyniku ścierania powłok i wypłukiwania z nich związków WWA.

**Produkcja i stosowanie kreozotu.** W składzie kreozotu, będącego produktem destylacji smoły węglowej, zidentyfikowano ponad 300 związków chemicznych, z których 85% stanowią węglowodory aromatyczne. Są to głównie fenole, krezole i WWA o niskim ciężarze cząsteczkowym. Kreozot jest najpowszechniejszym środkiem konserwacji drewna stosowanego w budownictwie domów, w przemyśle i kolejnictwie, jak również do umocnień nabrzeży. Głównym źródłem uruchamiania kreozotu do środowiska są ścieki odprowadzane z zakładów, w których odbywa się nasączenie drewna kreozotem. Stwierdzono także, że zawartość naftalenu w powietrzu w pobliżu zakładu wykorzystującego kreozot do impregnacji drewna była tysiąc razy wyższa niż w dymie ze spalania drewna (Howsam, Jones, 1998). WWA przenika do środowiska również w następstwie parowania składników kreozotu z powierzchni drewnianych nasączonych tym środkiem. Spalanie lub umieszczanie na składowiskach impregnowanego kreozotem drewna jest także źródłem zanieczyszczenia środowiska. W Anglii wielkość emisji WWA związanej ze stosowaniem kreozotu oceniono na 100 t/rok i jest ona porównywalna z emisją tych węglowodorów przez pojazdy samochodowe (Gevao, Jones, 1998).

**Przemysł rafineryjny ropy naftowej.** Przenikanie WWA do środowiska na terenie rafinerii jest możliwe od momentu dostawy ropy naftowej i jej przechowywania, poprzez operacje rafinacji aż po magazynowanie i wyekspediowanie otrzymanych produktów. Ropa naftowa zawiera pewną ilość niepodstawionych WWA, które mogą przenikać do środowiska podczas transportu i magazynowania oraz podczas destylacji. WWA powstają także podczas procesów termicznej obróbki ropy naftowej, zwłaszcza w trakcie krakowania i reformingu przy produkcji paliw i innych produktów rafinacji, a także w procesach polimeryzacji i koksowania. W wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są szczególnie wzbogacone wysokowrzące pozostałości z destylacji ropy naftowej, np. asfalt.

**Wytop aluminium.** Obecnie w hutach proces redukcji elektrolitycznej glinu jest przeprowadzany z użyciem anod Söderberga oraz z użyciem suchej anody. W hutnictwie aluminium zasadniczymi składnikami mas anodowych (substancji, które w procesie elektrolizy pełnią rolę elektrody dodatniej) są koks naftowy i pak węglowy (produkt stanowiący pozostałość po destylacji smół węglowych). Emisja WWA jest rezultatem spiekania paku węglowego zawartego w anodach. Znaczne ilości WWA są emitowane z zakładów stosujących anody Söderberga poziome; znacznie mniejsza jest emisja WWA w hutach, w których stosuje się anody Söderberga pionowe. Aby ograniczyć tę emisję, zaczęto stosować w składzie anod materiał z niższą zawartością paku oraz nowe odmiany paku, które emitują mniejsze ilości WWA. Alternatywą jest również uruchamianie no-

woczesnych zakładów stosujących suchą masę anodową. Obecnie emisja WWA z zakładów stosujących suche anody wynosi 0,05 kg/tonę wyprodukowanego aluminium, podczas gdy z zakładów stosujących metodę Söderberga — 0,25 kg/t Al. Nowoczesne zakłady emitują poniżej 0,01 kg WWA/t Al.

**Wytop miedzi.** Cechsztyńskie łupki miedzionośne zawierają znaczne ilości substancji organicznej. Źródłem WWA jest przede wszystkim spalana substancja organiczna zawarta w przetworzonych koncentratkach miedziowych charakteryzujących się 5–8% zawartością węgla organicznego (KotarSKI, Mrowiec, 1996; Kucha, Mayer, 1996). Badania niepodstawionych WWA w łupkach wykazały, że średnia zawartość sumy 17 WWA w łupkach miedzionośnych wynosi 6,94 ppm (od 2,63 do 11,60 ppm), a dominującymi węglowodorami w ich składzie są fenantren, chryzen, benzo(b) fluoranten i benzo(e)piren (Bojakowska, Sokołowska, 2002).

**Produkcja węgla drzewnego.** Do czasu wprowadzenia koksu w XVIII w. węgiel drzewny stanowił podstawowe paliwo w piecach hutniczych. Obecnie jest on głównie stosowany w produkcji dwusiarczku węgla, niezbędnego w produkcji sztucznego jedwabiu, oraz jest również wykorzystywany jako absorbent gazów, do oczyszczania (odbarwiania) cieczy, w produkcji pokarmów zwierzęcych, w ogrodnictwie inspektowym i w przemyśle farmaceutycznym. Węgiel drzewny jest wytwarzany na drodze termicznego rozkładu drewna w procesie destylacji rozkładowej drewna, polegającej na ogrzewaniu drewna bez dostępu powietrza do temperatury 400°C. Podczas powolnej pirolizy materiału roślin wyższych lignina i celuloza są rozkładane, dając węgiel drzewny oraz mieszaninę gazów, metanol, kwas octowy, związki karbonylowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i smołę drzewną. Skład chemiczny powstających produktów zależy od sposobu prowadzenia procesu, np. temperatury (im wyższa temperatura tym więcej węgla zawiera produkt), i od rodzaju drewna. W Polsce proces ten jest wykonywany w specjalnych retortach żelaznych, jak również w tzw. mielerzach — odpowiednio ułożonych stosach drewna przykrytych warstwą darni i piasku w celu uniemożliwienia dostępu powietrza.

**Spalanie odpadów.** Odpady komunalne są najgorszą kategorią biomasy, bowiem zawierają one nie tylko odpadki kuchenne, opakowania plastikowe, zniszczone ubrania, makulaturę, ale także zniszczone meble, osady ściekowe, opony, odpady drewniane, budowlane materiały wykończeniowe (farby, wykładziny PCV). Na przykład odpady drewniane stanowią bardzo szeroką kategorię; obejmują one nie tylko drzewka świąteczne, ale także zniszczone meble, klepkę podłogową, trociny. Drewno w odpadach nie jest tym samym drewnem ściętym w lasach, często jest ono pokryte lub nasączone środkami konserwującymi, takimi jak kreozot, resztki farb, lakierów, lepików itp. Istotnym prekursorem WWA powstających podczas spalania odpadów komunalnych są zawarte w nich tworzywa sztuczne: polietylen (PE), polistyren (PS), polipropylen (PP) i polichlorek winylu (PCV); zwłaszcza spalanie polipropylenu i polistyrenu prowadzi do powstania znacznych ilości WWA (Durlak i in., 1998).

**Transport samochodowy.** Temperatura wewnątrz silnika jest wystarczająca, aby przetworzyć część paliwa lub oleju w WWA na drodze pirolizy. Emisja tych związków zależy nie tylko od rodzaju spalanego paliwa (etylina, benzyna bezołowiowa, olej napędowy), ale także od stanu technicznego silnika (stopień wypracowania, zużycie oleju) (Khalili i in., 1995). Silniki Diesla emitują głównie lżejsze WWA — fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, podczas gdy silniki benzynowe są źródłem związków wyżej pierścieniowych — benzo(a)pirenu, indeno(ghi)perylenu, dibenzo(ah)antracenu (Miguel i in., 1998). Typowy samochód o przebiegu rocznym 10 000 km spala przeciętnie około 1000 l benzyny emitując 110 kg węglowodorów oraz sadzę, która jest nośnikiem węglowodorów, w tym wielopierścieniowych. Z silników benzynowych jest emitowane ok. 3 mg sadzy na litr spalonego paliwa, a z silników Diesla samochodów ciężarowych — ok. 1500 mg na litr spalonego paliwa (*op. cit.*). Zanieczyszczenie środowiska wielopierścieniowymi wę-

glowodorami aromatycznymi przez pojazdy samochodowe jest związane nie tylko z emisją tych związków wraz ze spalinami, ale także z wprowadzaniem ich do środowiska na skutek ścierania nawierzchni asfaltowych oraz opon samochodowych. Znacznie podwyższone zawartości WWA są obserwowane w glebach wzdłuż tras szybkiego ruchu oraz trawników przy ulicach miast (Lipniak i in., 1994; Siepak, 1997). Źródłem WWA w środowisku są także zużyte oleje smarowe. Zaobserwowano, że zawartość WWA w olejach smarowych wzrasta bardzo szybko, nawet po przejechaniu niewielu kilometrów (Wang i in., 2000).

### WYSTĘPOWANIE WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM

**Atmosfera.** Stężenie WWA w atmosferze na ogół mieści się w zakresie 0,001–10 ng/m<sup>3</sup>. W wyższych koncentracjach WWA występują w atmosferze ośrodków wielkomiejskich, a zwłaszcza miast przemysłowych, np. zawartość WWA w atmosferze Londynu wynosi od 20 do 150 ng/m<sup>3</sup>, w Hongkongu — od 0,41 do 48 ng/m<sup>3</sup>, a na terenach zurbanizowanych w USA — od 20 do 1200 ng/m<sup>3</sup> (Coleman i in., 1997; Zheng, Fang, 2000).

WWA obecne są w atmosferze w fazie gazowej i cząsteczkowej. Związki dwu-, trój- i czteropierścieniowe mogą być obecne zarówno w fazie gazowej, jak i zawieszanej. Ze względu na bardzo niskie ciśnienie par związki pięcio- i wyżej pierścieniowe mogą istnieć w powietrzu jedynie jako zaadsorbowane na powierzchni pyłów, takich jak popioły lotne lub sadza. W większości (60–70%) są one zaadsorbowane na cząstkach o średnicy mniejszej od 1 μm (Schönbuchner i in., 2001). W atmosferze WWA mogą przebywać do kilkudziesięciu dni, a także mogą być transportowane na znaczne odległości, zanim powrócą na ziemię w formie suchych depozytów lub z opadami atmosferycznymi. Podwyższone koncentracje WWA, głównie fluorantenu, benzo(b)fluorantenu, pirenu, obserwowane w opadach atmosferycznych, zwłaszcza w śniegu i mgłę, są prawdopodobnie związane z obecnością pyłów atmosferycznych, na których związki te zostały zaadsorbowane.

Na całym świecie obserwowane są sezonowe zmiany stężenia WWA w powietrzu — najwyższe zimą i najniższe w okresie lata (*op. cit.*). Wśród składników WWA na terenach wielkomiejskich i przemysłowych dominują węglowodory o niskich masach cząsteczkowych: fenantren > piren > fluoranten (Coleman i in., 1997; Zheng, Fang, 2000; Orliński, Zomerfeld, 2002). Najwyższe stężenia acenaftenu, fenantrenu, fluorantenu i pirenu są obserwowane w okresie letnim, a w zimie — antracenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(a)pirenu, benzo(bk)fluorantenu, di-benzo(ah)antracenu (Gardner i in., 1995). Najniższe stężenia WWA odnotowano w lecie na obszarach rolniczych, udział fenantrenu stanowił wówczas 14%, podczas gdy w zimie 2–4%. W okresie jesień–zima w składzie WWA dominują BbF i BkF, stanowiące 21–25%. Na zawartość benzo(a)pirenu i pirenu, chryzenu i benzo(b+k)fluorantenu w powietrzu ma wpływ wilgotność powietrza, przy czym stężenie BaP maleje ze wzrostem wilgotności, a pozostałych wzrasta (Cancio i in., 2002). Stwierdzono, że w okresie letnim największy udział ma emisja WWA z pojazdów samochodowych, podczas gdy w okresie zimy dominującym źródłem emisji tych związków staje się ogrzewanie mieszkań (Dickhut, Gustafson, 1995). Źródłem niskocząsteczkowych WWA w powietrzu w miesiącach letnich może być także ulatnianie się z powierzchni gleb i roślin związków z grupy WWA, które były tam uprzednio zdeponowane. Zaobserwowano także, że zawartość WWA w powietrzu jest niższa w temperaturze poniżej 20°C, za wyjątkiem BaA (Cancio i in., 2002). W lecie silna radiacja słoneczna sprzyja fotodegradacji WWA w atmosferze, co dobrze ilu-

struje zmiana stosunku BeP/BaP; BaP jest szybciej degradowany niż BeP. Lokalnie, w pobliżu tras komunikacyjnych, elektrowni lub terenów przemysłowych obserwuje się stosunkowo wysoką zawartość benzo(a)pirenu w powietrzu, np. w Ostrawie, gdzie zlokalizowane są cztery koksownie, stężenie benzo(a)pirenu zimą osiągało  $17 \text{ ng/m}^3$ , a niekiedy nawet  $90 \text{ ng/m}^3$ , na obszarze Górnego Śląska dochodziło do  $42 \text{ ng/m}^3$ , podczas gdy stężenie BaP na terenach wiejskich wynosi  $2\text{--}5 \text{ ng/m}^3$ .

Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w atmosferze związana jest przede wszystkim z ich emisją ze źródeł stacjonarnych, takich jak np. kotły opalane węglem lub gazem, zakłady gazownicze lub upłynniające węgiel, zakłady produkujące koks, smołę węglową i asfalt, wieże krakingu ropy naftowej w rafineriach itp., oraz ich uruchamianiem ze źródeł niestacjonarnych — samochody i samoloty (Howsam, Jones, 1998; Olendrzyński i in., 2002).

W atmosferze pozostaje tylko niewielka część WWA uruchamianych do środowiska ( $<0,5\%$ ) (Maliszewska-Kordybach, 1999). Atmosfera jest przede wszystkim środkiem transportu oraz miejscem rozcieńczenia i reakcji tych związków. Z atmosfery WWA są usuwane wraz z suchymi i mokrymi depozytami, ale także poprzez sorpcję przez rośliny oraz w wyniku rozkładu. Część WWA obecnych w atmosferze ulega rozkładowi pod wpływem podwyższonej temperatury, promieniowania świetlnego oraz w wyniku reakcji z innymi związkami obecnymi w powietrzu. Jednym z najbardziej znaczących procesów usuwania WWA z atmosfery jest fotoutlenianie (Behymer, Hites, 1988; Harvey, 1998). Fotodegradacja WWA w atmosferze zależy od właściwości materiału, na którym WWA są zaadsorbowane; WWA związane z pyłami o zawartości węgla powyżej 5% charakteryzują się wyższą odpornością na procesy degradacji. Wykazano, że dominującym czynnikiem jest barwa pyłów, na którym są zasorbowane cząsteczki WWA. Czarny i szary kolor absorbuje światło i uniemożliwia forodegradację węglowodorów (Behymer, Hites, 1988). Natomiast powierzchnia właściwa cząstek, porowatość, pH, zawartość żelaza nie mają większego wpływu na przebieg procesu fotodegradacji WWA. Procesy rozkładu WWA w atmosferze są przyspieszane w warunkach tropikalnych przez intensywne nasłonecznienie i wilgotność. W usuwaniu WWA z atmosfery bardzo dużą rolę odgrywa roślinność. Oszacowano, że 20–40% WWA wyemitowanych do atmosfery jest usuwanych przez roślinność (Simonich, Hites, 1994). WWA wychwytywane przez rośliny są wprowadzane następnie do gleb głównie pod koniec sezonu wegetacyjnego, kiedy igły i liście opadają i są rozkładane.

**Wody.** Poza rzekami silnie zanieczyszczonymi przez ścieki przemysłowe zawartość poszczególnych WWA w wodach powierzchniowych zazwyczaj wynosi poniżej  $0,05 \text{ }\mu\text{g/l}$ . Koncentracje powyżej tego poziomu (czasami powyżej  $10 \text{ }\mu\text{g/l}$ ) związane są głównie z punktowymi ogniskami zanieczyszczeń. Badania monitoringowe wód powierzchniowych Polski wykazały, że w 80% próbek przekroczona była dopuszczalna norma WHO ( $0,20 \text{ }\mu\text{g/l}$ ) a w niektórych rzekach stężenie WWA przekraczało  $3 \text{ }\mu\text{g/l}$  (Chryplewicz-Kałwa, 1998).

Większość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze względu na dużą masę cząsteczkową i niepolarność jest bardzo słabo rozpuszczalna w wodzie. W wodzie związki te nie podlegają hydrolizie, ulegają jedynie powolnej degradacji. Część WWA (zwłaszcza o niskich masach cząsteczkowych) obecnych w środowisku wód powierzchniowych może być rozkładana przez mikroorganizmy; szybkość tego procesu bardzo gwałtownie spada wraz ze wzrostem liczby pierścieni w związku. Część WWA zawartych w wodzie może także podlegać przemieszczeniu do atmosfery w wyniku parowania. Wymiana WWA między wodą a powietrzem jest ważnym, jeśli nie najważniejszym, źródłem tych związków dla fitoplanktonu (Eisenreich i in., 2002). W wodzie obserwuje się obniżanie się zawartości trójpierścieniowych węglowodorów względem wyżej pierścieniowych WWA w pobliżu miejsc zrzutu ścieków oraz w głębszych rowach podmorskich (Dachs i in., 1997).

WWA związane z koloidami i zawiesinami w wyniku ich sedymentacji przechodzą do osadów; z tego powodu ich stężenia w kolumnie wodnej są zwykle bardzo niskie w porównaniu do ich stężeń w osadach. Stężenie WWA w osadach zależy od zawartości substancji organicznej (Evans i in., 1990). W niezanieczyszczonych osadach rzecznych z terenu Polski, zawierających średnio ok. 1,5% węgla organicznego, zawartość  $\Sigma 17$  WWA nie przekracza 1 ppm, a w osadach jezior znacznie bogatszych w substancję organiczną (zawierają ok. 10,8%  $C_{org}$ ) średnia zawartość  $\Sigma 17$  WWA wynosi 4,8 ppm (Bojakowska, Sokołowska, 2001d). Biodegradacja WWA w osadach, podobnie jak w glebach, jest najważniejszym procesem usuwania ich ze środowiska. Równocześnie w środowisku wód powierzchniowych, w warunkach redukcyjnych mogą powstawać wielopięścieniowe węglowodory aromatyczne w wyniku działalności niektórych mikroorganizmów. W niezanieczyszczonych rzekach stężenie WWA w osadach rzadko przekracza 1 ppm.

Osady rzek, będących odbiornikami ścieków, charakteryzują się wyższymi zawartościami WWA, niekiedy przekraczającymi kilkadziesiąt lub nawet kilkaset ppm, np. osady Sekwany zawierają od 1,5 do 60 ppm WWA, a Dunaju w Bułgarii — od 0,2 do 8,5 ppm (Ollivon i in., 1995; Ricking, Terytze, 1999). W Polsce wysokie zawartości WWA odnotowywane są w osadach rzek, do których są odprowadzane ścieki przemysłowe, np. w osadach Odry i Przemszy koncentracja WWA niekiedy przekracza 100 ppm (Bojakowska i in., 2000). W osadach niektórych wąskich fiordów — odbiorników ścieków z hut aluminium i manganu, ich stężenie dochodzi nawet do 784 ppm (Næs, Oug, 1997).

WWA mogą być wprowadzane do wód zarówno w wyniku użytkowania środków transportu wodnego, jak również w wyniku awaryjnego wycieku przewożonych paliw płynnych, np. z uszkodzonego tankowca. Docierają one też do środowiska wodnego wraz z przemysłowymi i komunalnymi ściekami, ze spływem powierzchniowym i odciekami ze składowisk, a także z nasączonego kreozotem drewna wykorzystanego w umocnieniach nabrzeży oraz wskutek stosowania smoły do uszczelniania łodzi; ich źródłem są również depozyty atmosferyczne. Szczegółne zagrożenie stanowią ścieki przemysłowe z zakładów petrochemicznych i koksowniczych oraz katastrofy tankowców.

Uważa się, że głównym źródłem WWA we współczesnych osadach wód powierzchniowych jest depozycja pyłów ze spalania paliw kopalnych i biomasy. Tłumaczy się to podobnym spektrum WWA rozprzestrzenionych w świecie oraz faktem, że niepodstawione WWA dominują nad formami alkilopochodnymi (Leeming, Maher, 1992). W osadach są obecne dwie grupy niepodstawionych WWA. Jedna grupa jest związana ze spalaniem i obejmuje piren, fluoranten, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(e)piren, benzo(a)piren, benzo(ghi)perylene i koronen, a drugą grupę stanowią związki powstałe w procesach biogeochemicznych, np. perylen, który w procesach diagenetycznych może powstawać np. z kwasu abietynowego, pospolitego diterpenoidu w żywicach drzew iglastych. Fenantren i chryzen mogą pochodzić zarówno ze spalania, jak i z procesów diagenetycznych, np. z terpenoidów (Jiang i in., 1998).

Zawartość WWA w niezanieczyszczonych wodach podziemnych jest zwykle poniżej 0,005  $\mu\text{g/l}$ . Wymywanie WWA z warstwy glebowej do wód podziemnych jest nieistotne ze względu na adsorpcję i degradację tych związków w aerobowej warstwie gleb. Obecność WWA w wodach podziemnych jest odnotowywana jedynie na zanieczyszczonych terenach i może w niektórych przypadkach osiągać koncentracje wyższe nawet od 10  $\mu\text{g/l}$ .

Na ogół zawartość WWA w wodzie wodociągowej jest poniżej 0,001  $\mu\text{g/l}$  i większość związków jest w stężeniach poniżej limitu detekcji. W wodzie wodociągowej zazwyczaj są wykrywane fluoranten, fenantren, piren i antracen. Wśród nich tylko fluoranten jest wykrywany w znaczących zawartościach. Głównym źródłem WWA w wodach wodociągowych są materiały stosowane do uszczelnień w systemie wodociągowym. Do niedawna smoła węglowa była po-



wszechnie stosowanym materiałem pokrywającym, chroniącym przed korozją. Podwyższona zawartość BaP w wodzie jest zazwyczaj związana z obecnością materiału zawieszinowego, pochodzącego ze ścierania powłok smołowych.

**Litosfera.** W skałach WWA są obecne w bardzo szerokim zakresie stężeń, w największych koncentracjach występują w utworach bogatych w substancję organiczną — kopalnych paliwach. Zawartość WWA w kaustobiolitach wykazuje duże zróżnicowanie; stwierdzono, że pod względem zawartości WWA można je ułożyć w następujący szereg: ropa naftowa > łupki bitumiczne > węgiel kamienny > węgiel brunatny > torf. Średnia zawartość niepodstawionych WWA w ropie naftowej złóż karpackich i zapadliska przedkarpackiego wynosi 191,2 ppm i jest kilkakrotnie wyższa niż średnia zawartość tych węglowodorów w ropie naftowej eksploatowanej na Niżu Polskim — 44,7 ppm (Bojakowska, Sokołowska 2001a). Węgiel kamienny charakteryzuje się kilkadziesiąt razy niższymi zawartościami WWA; węgiel ze złóż dolnośląskich zawiera średnio 6,6 ppm, górnośląskich — 4,1 ppm, a lubelskich — 4,3 ppm WWA (Bojakowska, Sokołowska 2001b). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w węglu brunatnym występują w nieco niższych zawartościach, ich średnia zawartość wynosi 1,542 ppm. Zawartość niepodstawionych WWA w węglu brunatnym ze złóż Bełchatów i Turów jest kilka razy wyższa w porównaniu do ich średnich zawartości w węglu ze złóż adamowsko-konińskich (Bojakowska, Sokołowska 2001c). Średnia zawartość WWA w torfie wynosi 0,27 ppm (Bojakowska i in., 2000).

W kopalnych paliwach także wzajemne stosunki między poszczególnymi węglowodorami są bardzo zróżnicowane. W torfie stwierdzana jest przede wszystkim obecność fluorenu, fenantrenu, fluorantenu, pirenu i perylenu. W węglu brunatnym w największej ilości występuje perylen, którego koncentracja jest kilkadziesiąt razy wyższa w stosunku do pozostałych oznaczanych niepodstawionych poliarenów, podczas gdy spektrum niepodstawionych WWA w węglu kamiennym charakteryzuje się obecnością w zbliżonych ilościach także innych cztero- i pięciopierścieniowych związków. Stwierdzono także różnice w składzie WWA w kaustobiolitach pochodzących z różnych złóż, np. węgiel kamienny ze złoża lubelskiego charakteryzuje się wielokrotnie niższą zawartością fluorenu, fenantrenu i chryzenu niż węgiel ze złóż dolno- i górnośląskiego. Jednocześnie węgiel ze złoża lubelskiego zawiera znacznie więcej pirenu, benzo(a)pirenu i benzo(a)antracenu, natomiast węgiel ze złoża dolnośląskiego wyróżnia się znacznie wyższą zawartością dibenzo(ah)antracenu i benzo(ghi)peryleny w stosunku do węgla z dwóch pozostałych złóż (Bojakowska, Sokołowska 2001b). W ropie naftowej największy udział w składzie badanych WWA mają trójpierścieniowe węglowodory; średnio stanowią one 72,8%, podczas gdy zawartość pięcio- i sześciopierścieniowych węglowodorów wynosi zaledwie 2,6% całkowitej ilości oznaczonych WWA. Wysoką zawartość niepodstawionych wysokoczęsteczkowych WWA (powyżej kilkuset ppm) stwierdzono w ropach hydrotermalnych z Zatoki Kalifornijskiej, które zostały wygenerowane poprzez przemiany substancji organicznej w temperaturze 260–350°C (Simoneit, Fetzer, 1996). Skład WWA w ropie naftowej, jak również w węglu i torfie, jest bardzo skomplikowany i bardzo zmienny; nie ma dwóch surowców o tym samym składzie.

**Gleby.** WWA występujące w glebach mogą być pochodzenia autogenicznego (utworzone podczas procesów humifikacji) oraz egzogenicznego, związanego najprawdopodobniej z depozycją pyłów ze spalania biomasy i paliw kopalnych (Lichtfouse i in., 1997). Zawartość WWA w glebach na terenach położonych z dala od ośrodków przemysłowych i nieużytkowanych rolniczo jest na ogół poniżej 0,05 ppm. Są one produktem syntezy przez rośliny lub pochodzą z depozycji z atmosfery związków powstałych w następstwie naturalnych pożarów lasów i prerii. Średnia zawartość WWA w glebach leśnych jest stosunkowo niska np. w lasach byłego województwa legnickiego wynosi 155 ppb (Bojakowska, Sokołowska 1998). Średnia zawartość WWA w glebach uprawnych jest wyższa na skutek stosowania do ich nawożenia kompostów i osadów ścieko-

wych (niektóre osady ściekowe charakteryzują się wysokimi zawartościami WWA, przekraczającymi niekiedy 100 ppm) oraz użytkowania maszyn rolniczych (Maliszewska-Kordybach, 1993; Juszkievicz i in. 1997) i wynosi ok. 0,3 ppm (Maliszewska-Kordybach, 2000). W Polsce gleby o zawartości WWA poniżej 0,200 ppb stanowią 30%, a gleby silnie zanieczyszczone, zawierające powyżej 8,0 ppm, stanowią zaledwie 1% (*op. cit.*). Gleby terenów miejskich charakteryzują się wyższymi zawartościami WWA niż gleby terenów rolniczych i na terenach dużych miast często przekraczają kilkanaście ppm (Jones i in., 1989; Bradley i in., 1994). Bardzo wysokie koncentracje WWA są odnotowywane w glebach na terenach przemysłowych, np. zakładów petrochemicznych, koksowni, smolarni, starych gazowni (Ulfing, Płaza 1996; Henner i in., 1999). Zanieczyszczenie gleb przez WWA może być również spowodowane przez awaryjne wycieki substancji ropopochodnych, a także przez zanieczyszczone tymi związkami osady rzeczne przemieszane na tarasy zalewowe podczas powodzi (Gocht i in., 2001).

Koncentracja WWA w glebach zależy od właściwości gleb, przede wszystkim od zawartości substancji organicznej. Gleby bogate w substancję organiczną charakteryzują się wyższą zawartością WWA (Jones i in., 1989; Maliszewska-Kordybach, 1998). WWA zatrzymywane są w glebie przede wszystkim w warstwie próchnicznej i tylko w niewielkim stopniu przemieszczają się w głąb profilu glebowego.

W glebach na terenach rolniczych najliczniejszymi składnikami z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych są: benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren, fluoranten i piren, a na terenach miejskich: fluoranten, fenantren, benzo(k)fluoranten i chryzen (Bradley i in., 1994; Maliszewska-Kordybach, 1996).

WWA usuwane są z gleb na skutek degradacji mikrobiologicznej, ulatniania i fotodegradacji. Szybszemu rozkładowi mikrobiologicznemu ulegają przede wszystkim związki o mniejszej liczbie pierścieni w cząsteczce, co w rezultacie prowadzi do niepożądanego gromadzenia się w glebie bardziej szkodliwych wyżej pierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Maliszewska-Kordybach, 1993). Niewielkie znaczenie ma proces usuwania WWA z gleb na drodze ulatniania się (ograniczony do związków o niskiej masie cząsteczkowej, głównie naftalenu, fenantrenu i antracenu) oraz fotodegradacja, zachodząca jedynie w górnej, kilkumilimetrowej warstwie gleb (Miron, 1997).

**Biosfera.** WWA są stosunkowo lotnymi lipofilnymi związkami organicznymi akumulowanymi w tkankach roślinnych i zwierzęcych. Zawartość WWA w tkankach roślin i zwierząt może być dużo wyższa niż ich zawartość w glebach lub wodach, w których żyją. Do roślin organiczne zanieczyszczenia docierają zasadniczo z atmosfery poprzez liście, jako że pobieranie ich przez korzenie i transport w roślinie są bardzo ograniczone. WWA obecne w atmosferze w stanie gazowym lub fazie cząsteczkowej mogą docierać do liści zarówno poprzez suchą depozycję gazową lub cząsteczkową, jak i na skutek depozycji mokrej. Ze względu na wysoką lipofilność WWA szata roślinna odgrywa dużo większą rolę w usuwaniu związków WWA o wysokim ciężarze molekularnym (od benzo(a)antracenu do benzo(ghi)perylenu) niż w usuwaniu poliarenów o niższym ciężarze cząsteczkowym, takich jak fenantren i antracen (Simonich, Hites, 1994). Stwierdzono, że wraz ze zmniejszoną zawartością lipidów w różnych roślinach (kora sosny białej > kora klonu > igły sosny > liście klonu > nasiona klonu) obserwuje się obniżanie zawartości WWA: kora/igły > liście > nasiona. Wyższa zawartość lipidów w igłach prowadzi do akumulacji WWA na ich powierzchni, stąd też ściółka zawiera więcej WWA, które przechodzą do gleb. Zaobserwowano wzrost zawartości organicznych mikrozanieczyszczeń w czasie; starsze igły zawierają więcej WWA niż igły młodsze na tej samej gałęzi. Stwierdzono także, że w okresie niskich temperatur WWA o niskich masach cząsteczkowych przenikają do tkanek rośliny w formie gazowej, podczas

gdą ze wzrostem temperatury ulatniają się. Ponadto większe cząstki pyłów (powyżej 5  $\mu\text{m}$ ) są deponowane na igłach na szczycie drzew, zaś cząstki drobniejsze — wewnątrz całego drzewostanu.

Współczynnik koncentracji poliaienów przez organizmy wodne waha się w szerokim zakresie w zależności od zastosowanej techniki pomiaru i jest szczególnie wysoki dla alg, skorupiaków i ślimaków. Współczynnik biokoncentracji dla ryb wydaje się być znacznie niższy ze względu na szybką biotransformację. W zanieczyszczonych środowiskach wód powierzchniowych organizmy bentosu oraz zwierzęta żyjące blisko dna (np. płastugi i homary) mogą zawierać nawet 200 razy więcej WWA niż organizmy ze środowisk nieskażonych.

## LITERATURA

- BEHYMER T., HITES R., 1988 — Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 11: 1311–1319.
- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., SOKOŁOWSKA G., 2000 — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych w Polsce w latach 1998–1999. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Inst. Ochr. Środ., Warszawa.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 1998 — Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach leśnych. *Prz. Geol.*, **46**, 10: 1083–1085.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2001a — Polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from Poland. *Geol. Quart.*, **45**, 1: 81–86.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2001b — Polycyclic aromatic hydrocarbons in hard coals from Poland. *Geol. Quart.*, **45**, 1: 87–92.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2001c — Polycyclic aromatic hydrocarbons in brown coals from Poland. *Geol. Quart.*, **45**, 1: 93–98.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2001d — Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in recent lake and river sediments in Poland. *W: Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment: 187–188*. Wyd. PTSH, Wrocław.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., 2002 — Skład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach strefy oddziaływania Huty Miedzi „Legnica”. *Prz. Geol.*, **50**, 12: 1180–1184.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G., SZTUCZYŃSKA G., 2000 — Występowanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w torfach. *Prz. Geol.*, **48**, 4: 300–304.
- 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.
- CANCIO J., CASTELLANO A., TRUJILLO R., LIMENEZ J., 2002 — Particle phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Jinamar, Gran Canaria. *Water, Air, Soil Poll.*, **136**, 1–4: 93–103.
- CAPACCIONI B., MARTINI M., MANGANI F., 1995 — Light hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles: hints of catalytic and thermal reactions. *Bull. Volcanol.*, **56**, 8: 593–600.
- CHRYPLEWICZ-KAŁWA M., 1998 — Charakterystyka rzek b. województwa wrocławskiego pod względem zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. *Gosp. Wodna*, **3**: 103–106.
- COLEMAN P., LEE R., ALCOCK R., JONES K., 1997 — Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in U.K. urban air, 1991–1995. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 7: 2120–2124.
- DACHS J., BAYONA J., RAOUX C., ALBAIGES J., 1997 — Spatial, vertical distribution and budget of polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean seawater. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3: 682–688.

- DICKHUT R., GUSTAFSON K., 1995 — Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Southern Chesapeake Bay region. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 6: 1518–1525.
- DURLAK S., BISWAS P., SHI J., BERNHARD M., 1998 — Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate and gaseous emissions from polystyrene combustion. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 15: 2301–2307.
- EISENREICH S., DACHS J., BAKER J., JEREMIASON J., 2002 — Organic contaminants in lakes: atmospheric exchange and linkage to the trophic status of lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 15A: A212.
- EVANS K.M., GILL R.A., ROBOTHAM P.W., 1990 — The PAH and organic content of sediment particle size fractions. *Water, Air, Soil Poll.*, **51**: 13–31.
- GARDNER B., HEWITT C., JONES K., 1995 — PAHs in air adjacent to two inland water bodies. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 9: 2405–2413.
- GEVAO B., JONES K., 1998 — Kinetics and potential significance of polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from creosote-treated wood. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 5: 640–646.
- GOCHT T., MOLDENHAUER K., PÜTTMANN W., 2001 — Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) nad heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (hessisches Ried, Germany). *Appl. Geochem.*, **16**, 15: 1707–1721.
- HARVEY R., 1998 — Environmental chemistry of PAHs. In: PAHs and related compounds (A. Neilson, ed.): 1–54. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- HEENER P., SCHIAVON M., DRUELLE V., LICHTFOUSE E., 1999 — Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination. *Org. Geochem.*, **30**, 8: 963–969.
- HOWSAM M., JONES K., 1998 — Sources of PAHs in the environment. In: PAHs and related compounds. Chemistry (A. Neilson, ed.): 137–174. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- JIANG C., ALEXANDER R., KAGI R., MURRAY A., 1998 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments and their relationship to paleoclimate. *Org. Geochem.*, **29**, 5–7: 1721–1735.
- JONES K., STRATFORD J., WATERHOUSE K., VOGT N., 1989 — Organic contaminants in welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 5: 540–550.
- JUSZKIEWICZ A., MEUS M., BARTYNOWSKA-MEUS Z., 1997 — Toksykacja środowisk naturalnych przez związki z grupy WWA — problemy ich ilościowego oznaczania. IV Konf. Nauk. Kraków.
- KHALILIN., PETER A., HOLSEN T., 1995 — PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.*, **29**, 4: 533–542.
- KOTARSKI J., MROWIEC J., 1996 — Hutnictwo. W: Monografia KGHM Polska Miedź SA (A. Piestrzyński, red.): 915–930. CBPM Cuprum. Wrocław.
- 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.
- KUCHA H., MAYER W., 1996 — Geochemia. W: Monografia KGHM Polska Miedź SA (A. Piestrzyński, red.): 237–250. CBPM Cuprum. Wrocław.
- LEEMING R., MAHER W., 1992 — Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in lake Burley Griffin, Australia. *Org. Geochem.*, **18**, 5: 647–655.
- LICHTFOUSE E., BUDZIŃSKI H., GARRIGUES P., EGLINTON T., 1997 — Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C and biomarker evidence. *Org. Geochem.*, **26**, 5–6: 353–359.
- LIPNIAK M., ZASTĘPA P., GAWLIK M., 1994 — Zawartość wybranych wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych i metali w glebach Krakowa. *Rocz. PZH*, **45**, 1–2: 97–106.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 1993 — Trwałość wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w glebie. Rozprawy habilitacyjne nr 4. IUNG, Puławy.

- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 1996 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland; preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *App. Geochem.*, **11**, 1–2: 121–127.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 1998 — Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. *Arch. Ochr. Środ.*, **24**, 3: 79–91.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 1999 — Sources, concentrations, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Part A; PAHs in air. *Pol. J. Environ.*, **8**, 3: 131–136.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 2000 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in agroecosystems — example of Poland. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **21**: 287–295.
- MCDONALD J., ZIELINSKA B., FUJITA E., SAGEBIEL J., CHOW J., WATSON J., 2000 — Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 11: 2080–2091.
- MIGUEL A., KIRCHSTETTER T., HARLEY R., HERING S., 1998 — On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 4: 450–455.
- MIRON M., 1997 — Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. Inst. Gosp. Odpadami, Katowice.
- NÆS K., OUG E., 1997 — Multivariate approach to distribution patterns and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from smelter-affected Norwegian fiords and coastal waters. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 5: 1253–1258.
- OLENDRZYŃSKI K., FUDAŁA J., HŁAWICZKA S., CENOWSKI M., KACHNIARZ M., KARGULEWICZ I., DĘBSKI B., SKOŚKIEWICZ J., 2002 — Emission inventory of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, PM, HMs, NMVOCs and POPs in Poland in 2000. *Arch. Inst. Ochr. Środ.*
- 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 Poll.* **81**, : 135–152.
- ORLIŃSKI R., ZOMERFELD T., 2002 — Polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of Warsaw; atmosphere — soil correlation. W: Biogeochemical processes and cycling of elements in the environment (J. Weber, E. Jamroz, J. Drozd, A. Karczewska, red.): 461–462. Wyd. PTSH, Wrocław.
- PUF., PHILP R., ZHENXIL., GUANGGUO Y., 1990 — Geochemical characteristics of aromatic hydrocarbons of crude oils and source rocks from different sedimentary environments. *Org. Geochem.*, **16**, 1–3: 427–435.
- RAMANAMPISOA L., RADKE M., 1995 — Extractable aromatic hydrocarbons in a short-term organic cycle of the Kimmeridge Clay formation, Vorkshire (U.K.): relationship to primary production and thermal maturity. *Org. Geochem.*, **23**, 9: 803–817.
- REQUEJO A., SASSEN R., MCDONALD T., DENOUX G., KENNICUTT M., BROOKS J., 1996 — Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine ceude oils. *Org. Geochem.*, **24**, 10–11: 1017–1033.
- RICKING M., TERYTZE K., 1999 — Trace metals and organic compounds in sediment samples from the Russe and Lake Srebarna (Bulgaria). *Environ. Geol.*, **37**, 1–2: 40–46.
- SCHÖNBUCHNER H., GUGGENBERGER G., PETERS K., BERGMANN H., ZECH W., 2001 — Particle-size distribution of PAH in the air of a remote Norway Spruce forest in Northern Bavaria. *Water, Air, Soil Poll.*, **128**, 3–4: 355.
- SIEPAK J., 1997 — Zanieczyszczenie wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi próbek gleb poddanych antropopresji z terenu miasta Poznań. IV Konf. Nauk. Geochemiczne, hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego: 79–87. Kraków.

- SIMONEIT B., FETZER J., 1996 — High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Gulf of California and Northeast Pacific Ocean. *Org. Geochem.*, **24**, 10–11: 1065–1077.
- SIMONICH S., HITES R., 1994 — Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, **370**: 49–51.
- SMITH J., GEORGE S., BATTS B., 1995 — The geosynthesis of alkylaromatics. *Org. Geochem.*, **23**, 1: 71–80.
- SUN Y., XU S., 2002 — High molecular weight polynuclear aromatic hydrocarbons as indicators for high temperature alteration of reservoir oil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 15A: 753.
- SUTHERLAND J., RAFII F., KHAN A., CERNIGLIA C., 1995 — Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. In: *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals* (L. Young, C. Cerniglia, eds.): 269–306. Wiley-Liss & Sons.
- ULFIG K., PLAZA G., 1996 — Comparison of immunossay techniques for PAH and BTEX monitoring in soils from Polish petroleum refinery. III Intern. Symp. Exhib. on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe: 105–107. Warszawa.
- WANG J., JIA C., WONG C., WONG P., 2000 — Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons created in lubricating oils. *Water, Air, Soil Poll.*, **120**, 3–4: 381–396.
- WANG T., SIMONEIT B., 1991 — Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. *Fuel*, **70**, 6: 819–827.
- YEOM I., GHOSH M., COX C., ROBINSON K., 1995 — Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 12: 3015–3021.
- ZHENG M., FANG M., 2000 — Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Water, Air, Soil Poll.*, **117**, 1–4: 175–189.

### Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) occur as a mixture of various unsubstituted and substituted aromatic compounds, consisting of two or more aromatic rings, which are fused together pair carbon atoms. They form needles, plates, prisms, leaflets or tablets in colour from colourless to golden-yellow or green-yellow, some of them show fluorescence (Table 1). Physical and chemical characteristics of PAHs vary with molecular weight. For instance, vapour pressure and aqueous solubility decrease with increasing molecular weight. PAHs are subject different chemical and microbial reactions in environment. In atmosphere and water environment photooxidation is the most dominant process for the breakdown of PAHs. One of the main processes of removing PAHs from water sediments and soils is microbial degradation these compounds. The lower molecular weight PAHs tend to decompose completely to carbon dioxide and water, whereas the higher molecular weights PAHs undergo partial degradation to various oxygenated metabolites. Some of PAHs shows toxic properties, impact on immunity and reproduction and are characterized by carcinogenic properties (Table 2). The most hazardous to environment quality are unsubstituted high molecular weight compounds, especially five- and more rings (e.g. benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(ghi)perylene) because of their adverse biological effects, slow degradation, durability in the environment, and accumulation in soils and water sediments. The low molecular weight compounds (e.g. naphthalene, fluorene, phenanthrene) are also hazardous to the environment due to their acute toxicity to aqueous organisms.

In natural conditions polycyclic aromatic hydrocarbons are formed as result of high temperature pyrolysis organic substances during forest and mires fires, which supposed to be the biggest sources PAHs released to atmosphere from natural sources. PAHs also form during diagenesis of deposited materials (especially as a result of petroleum generation, or alteration of organic matter in coal), or volcanoes erup-

tions. In addition, these compounds can be synthesized by plants and by microorganisms during decomposition of organic remnants.

Nowadays, the greatest amounts of PAH are released to environment during the combustion of fossil fuel and biomass used for house heating, burning of petrol by vehicle, coal and oil processing in heavy industry activity, mainly coke and gas plants, oil refineries, steel industry, aluminum and copper smelters, as well as tars and creosote production and utilizing, charcoal production plants, and incineration of waste.

In the atmosphere PAH concentration vary from 0.001 to 10 ng/m<sup>3</sup>. In the air of urban area PAH levels are elevated and sometimes exceed several hundreds ng/m<sup>3</sup>. In the atmosphere PAHs occur in vapor phase and particulate matter, majority of which is associated with particles smaller than 1mm. They are transported through the atmosphere on long distance before they are removed as dry and wet deposition. Vegetation plays an important role in the process of removing PAHs from the atmosphere.

In surface waters, the concentrations of PAH are below 0.05 µg/l. Concentration above that level are connected mainly with point pollution sources. Because PAH are associated with colloid and suspended matter they pass into sediments. In unpolluted river sediments PAH contents do not exceed 1 ppm, whereas in lake sediments are higher (a few ppm) due to abundant organic matter. River sediments, which are a sink of industrial wastewater, are characterized by the PAH levels in the range of several tens or even several hundreds ppm.

In rocks PAH are varied, the biggest concentrations are recorded in sediments enriched in organic matter — fossil fuel. In oils concentration of unsubstituted PAH are generally several tens ppm, in hard and brown coals are several tens times lower (few ppm), and in peats usually below 1 ppm. The share of the individual PAH and their quantitative ratios vary greatly in different fossil fuels. For example, lignite show a relatively highest contents of perylene (several tens) compared to the remaining unsubstituted polyarens, whereas the PAH spectrum of hard coals is characterized by occurrence four- and five-rings aromatic hydrocarbons revealing nearly the same concentrations. In turn, oils show the biggest share of three-ring aromatic hydrocarbons in the total PAH composition.

The PAH contents in soils located far from industrial centres and uncultivated areas are generally below 0.05 ppm. In agricultural soils the concentration of PAH are higher; as a result of atmospheric deposition, use of sewage sludges and other organic amendments as fertilizers or accidentally spills. Urban area soils are featured by higher levels of PAH contents than agricultural soils, exceeding often several ppm. In agricultural soils benzo(b)fluoranthene, benzo(a)pyrene, fluoranthene and pyrene are the most abundant compounds, whereas in urban area — fluoranthene, phenanthrene, benzo(k)fluoranthene and chrysene.





## SPIS RZECZY

Izabela Bojakowska

Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych  
i ich występowanie w środowisku . . . . .

Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons and their occurrence  
in environment. Summary. . . . .

Izabela Bojakowska, Gertruda Sokołowska

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w glebach  
zmienionych antropogenicznie . . . . .

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in antropogenically altered soils. Summary . . . . .

Waldemar Józwiak, Bartosz Papiernik

Cyfrowe mapy sejsmiczne północno-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich;  
metodyka przetwarzania numerycznego . . . . .

Numerical seismic maps of north-western margin of the Holy Cross Mountains;  
methodology of numerical processing. Summary. . . . .

Krzysztof Lason

Geochemia molibdenowo-wolframowego złoża porfirowego Myszków. . . . .

Geochemistry of the molybdenum-tungsten porphyry deposit Myszków. Summary. . . . .

Bronisław Szymański, Zdzisław Modliński

Nowelizacja stratygrafii syluru w wybranych profilach wiertniczych obniżenia bałtyckiego  
(Polska północna) . . . . .

Revision of the Silurian stratigraphy in selected boreholes from the Polish sector  
of the Baltic Depression (Northern Poland). Summary . . . . .

