

Izabela BOJAKOWSKA¹, Gertruda SOKOŁOWSKA¹

WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA) W GLEBACH ZMIENIONYCH ANTROPOGENICZNIE

(z 13 fig.)

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN ANTROPOGENICALLY ALTERED SOILS

(with 13 Figs.)

Abstract. The contents of 17 PAHs and TOC (total organic carbon) were determined in soil samples collected near WWA emission sources, i.e. power plants, coking plants, ancient gasworks, exploitation oil drills, refinery, soot and graphite production plants, aluminum and copper smelters, charcoal production factories, and Warszawa–Katowice motorway. The results derived from the present study indicated that a diverse spectrum of PAH in the soils examined depends on the type of pollution sources, and the PAH concentration pattern in processed raw materials. It should be stressed that the analysis of the PAH spectrum can provide a “Fingerprint” of a given PAH pollution sources. The total of PAHs/TOC ratio can be a useful index for assessing the degree of soil pollution.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, organic carbon, soils, pollution.

Abstrakt. W próbkach gleb pobranych w pobliżu różnych źródeł emisji WWA do środowiska — elektrowni, koksowni, starych gazowni, otworów eksploatacyjnych ropy naftowej, rafinerii, zakładów produkujących sadzę i grafit, huty aluminium i miedzi oraz wzdłuż trasy Warszawa–Katowice — oznaczono zawartość 17 niepodstawionych WWA oraz węgla organicznego. Przeprowadzone badania wykazały, że spektrum WWA w glebach w sąsiedztwie różnych źródeł emisji wykazuje zróżnicowanie i zależy od składu WWA występujących w przetwarzanych surowcach, a także, że analiza spektrum WWA może dostarczyć informacji o źródle pochodzenia zanieczyszczeń. Stwierdzono, że wartość stosunku SWWA/TOC w glebach może być bardzo przydatnym wskaźnikiem do oceny stopnia ich zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, węgiel organiczny, gleby, zanieczyszczenie.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią olbrzymią i bardzo zróżnicowaną grupę związków organicznych szeroko rozpowszechnionych w środowisku. Ich obecność stwierdzono we wszystkich elementach środowiska przyrodniczego Ziemi — w atmosferze, wodach, osadach i glebach, a także w jedzeniu, dymie tytoniowym, spalinach samochodowych oraz w różnych produktach przemysłowych, np. w smole, kreoście, dziegciu, asfalcie, oponach (Bradley i in., 1994; McGroddy, Farrington, 1995; Ollivon i in., 1995; Sutherland i in., 1995; Harvey, 1998; Howsam, Jones, 1998; Maliszewska-Kordybach, 2000a, b). Obecność wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych stwierdzono również w węglowych chondrytach i w pyłe kosmicznym (Mimura i in., 2002; Naraoka i in., 2002).

W niskich stężeniach wielopierścieniowe związki aromatyczne (poliareny) są naturalnymi składnikami skał bogatych w substancję organiczną (węgla kamiennego i brunatnego, torfów, łupków bitumicznych, ropy naftowej, zwłaszcza tych jej odmian, które podlegały przemianom hydrotermalnym) (Pu i in., 1990; Bence i in., 1996; Simoneit, Fetzner, 1996; Bojakowska i in., 2000; Bojakowska, Sokołowska, 2001a, b, c; Lavric, Spangenberg, 2002). W warunkach naturalnych wielopierścieniowe węglowodory są tworzone podczas diagenety materiału osadowego w zakresie niskich i średnich temperatur, w wyniku wysokotemperaturowej pirolizy materiału organicznego podczas pożarów naturalnych zbiorowisk roślinnych, wybuchów wulkanów oraz w wyniku bezpośredniej syntezy przez mikroorganizmy i rośliny. Uważa się, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne powstają przede wszystkim podczas niecałkowitego spalania materiału organicznego w procesach naturalnych i antropogenicznych. Intensywny rozwój przemysłu i motoryzacji spowodował znaczny wzrost emisji WWA do środowiska przyrodniczego i obecnie ich emisja ze źródeł antropogenicznych wielokrotnie przewyższa emisję naturalną.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w środowisku jako mieszanina związków zawierających w cząsteczce dwa lub więcej pierścieni aromatycznych (benzenowych), uporządkowanych w różny sposób, ale każde dwa połączone pierścienie mają wspólne dwa atomy węgla. Związki te często zawierają podstawienia rodnikami węglowodórów alifatycznych. Właściwości fizyczne i chemiczne poszczególnych wielopierścieniowych węglowodórów 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 jest bardzo zróżnicowana. Największe zagrożenie dla jakości środowiska przyrodniczego stanowią niepodstawione związki o wysokich masach cząsteczkowych, zwłaszcza, pięcio- i wyżej pierścieniowe, które szkodliwie oddziałują na organizmy zwierzęce i jednocześnie ze względu na ich znacznie powolniejszą degradację w środowisku podlegają akumulacji w glebach i osadach wodnych. Niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, takie jak np. 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, ze względu na rakotwórcze i mutagenne oddziaływanie na organizmy zwierzęce oraz trwałość w środowisku są zaliczane do grupy związków określanych jako trwałe zanieczyszczenia organiczne. Dla środowiska wodnego zagrożenie stanowią również WWA o niższych masach cząsteczkowych, np. naftalen (Nf), fluoren (Fl), fenatren (Fen), ze względu na ostrą toksyczność w stosunku do organizmów wodnych.

Ze źródeł antropogenicznych wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są uruchamiane przede wszystkim do atmosfery głównie w wyniku spalania paliw w celu ogrzewania mieszkań

oraz na skutek działalności przemysłu ciężkiego związanego z przeróbką węgla i ropy naftowej, zwłaszcza przemysłu koksochemicznego i petrochemicznego, przemysłu stalowniczego i hutnictwa aluminium, a także wskutek stosowania kreozotu do impregnacji drewna (Gevao, Jones, 1998; Howsam, Jones, 1998). W atmosferze pozostaje tylko niewielka część wyemitowanych WWA; atmosfera jest przede wszystkim środkiem transportu oraz miejscem rozcieńczania i reakcji tych związków. Z atmosfery WWA są usuwane wraz z suchymi i mokrymi depozytami, ale także poprzez sorpcję przez rośliny. Oszacowano, że 20–40% WWA wyemitowanych do atmosfery jest usuwanych przez roślinność (Simonich, Hites, 1994). WWA wychwytywane przez rośliny są wprowadzane do gleb głównie pod koniec sezonu wegetacyjnego, kiedy igły i liście opadają i są rozkładane.

Gleby wraz z osadami wód powierzchniowych są głównym miejscem unieruchamiania WWA w środowisku, zwłaszcza związków z czterema lub więcej pierścieniami. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są zatrzymywane w glebie, przede wszystkim w warstwie próchniczej. Ze względu na ich sorpcję przez składniki glebowe, ich bardzo małą rozpuszczalność oraz podatność na wymywanie tylko w niewielkim stopniu przemieszczają się one w głąb profilu glebowego. Stwierdzono, że w ciągu ostatnich 100–150 lat zawartość WWA w warstwie ornej gleb wzrosła kilkakrotnie (Jones i in., 1989). Także badania czap lodowych Grenlandii wykazały, że w lodach powstałych w ostatnich 100 latach znacznie wzrosła zawartość WWA pochodzących ze źródeł antropogenicznych (spalania paliw kopalnych) w stosunku do zawartości WWA powstałych w wyniku spalania mas roślinnych (pożary lasów, buszu, torfowisk) (Halsall i in., 1997). Badania WWA we współczesnych glebach z zastosowaniem biomarkerów ^{13}C i ^{14}C dowodzą, że związki obecne w glebach pochodzą w niewielkim stopniu ze współczesnych roślin lub biomasy glebowej, a są głównie pochodzenia egzogenicznego, z depozytów atmosferycznych, i są związane ze spalaniem paliw kopalnych (Lichtfouse i in., 1997).

Koncentracja WWA w glebach waha się od 0,001 ppm na terenach położonych daleko od ośrodków przemysłowych i nieużytkowanych rolniczo do kilku tysięcy ppm na terenie rafinerii. Zawartość WWA w niezanieczyszczonych glebach mieści się w zakresie od 0,001 do 0,010 ppm i jest wynikiem ich syntezy przez rośliny oraz depozycji z atmosfery WWA powstałych podczas naturalnych pożarów lasów, torfowisk lub łąk. Większość gleb na terenie Polski, wykształcona na czwartorzędowych osadach polodowcowych (mułkach, piaskach, żwirkach, glinach) lub holocenijskich piaskach z przewarstwieniami żwirów, ilów i mułków, charakteryzuje się bardzo niską zawartością wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych. Obecność w glebach WWA w zawartości wyższej od 0,2 ppm, a zwłaszcza powyżej 0,5–1,0 ppm, wskazuje na pochodzenie części lub większości tych związków z lokalnego źródła antropogenicznego. Średnia zawartość WWA w uprawnych glebach Polski — 0,327 ppm — jest zbliżona do zawartości WWA w glebach w Niemczech i Walii, a nieco niższa od obserwowanych w glebach Wielkiej Brytanii (Maliszewska-Kordybach, 2000a). 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). Zanieczyszczenie gleb WWA obserwuje się w pobliżu zakładów petrochemicznych, koksowni, smolarni, gazowni i tras szybkiego ruchu, a także na skutek stosowania do ich nawożenia kompostów i osadów ściekowych (niektóre osady ściekowe charakteryzują się wysokimi zawartościami WWA, przekraczającymi niekiedy 100 ppm, Juskiewicz i in., 1997) oraz także w następstwie użytkowania maszyn rolniczych. Źródłem zanieczyszczenia gleb mogą być również awaryjne wycieki substancji ropopochodnych podczas ich transportu, jak również osady rzeczne przemieszczone na tarasy zalewowe podczas powodzi (Gocht i in., 2001).

Stężenie WWA w glebach zależy od właściwości gleb, z których niewątpliwie najistotniejszą rolę odgrywa zawartość substancji organicznej. Gleby bogate w substancję organiczną charakteryzują się wyższą zawartością WWA (Jones i in., 1989). Wysoka zawartość WWA w glebach wysokopróchnicznych może być związana albo z silniejszą akumulacją tych związków z atmosfery, albo z wolniejszym ich usuwaniem ze środowiska glebowego (Maliszewska-Kordybach, 1998). Zależność taka jest mniej istotna w pobliżu źródeł zanieczyszczeń. Spektrum WWA gleb jest zróżnicowane. W glebach na terenach rolniczych z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w najwyższych stężeniach występują: 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).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w glebach podlegają degradacji mikrobiologicznej, na przebieg której ma wpływ wiele czynników środowiskowych (temperatura, pH, dostęp tlenu, wilgotność) oraz mikrobiologicznych (występowanie populacji promieniowców, grzybów, bakterii i proporcje między nimi), a także właściwości fizykochemiczne danego związku (Ollivon i in., 1995; Sutherland i in., 1995). Ze względu na to, że szybszemu rozkładowi mikrobiologicznemu ulegają przede wszystkim związki o mniejszej liczbie pierścieni w cząsteczce, w glebach następuje niepożądane gromadzenie się bardziej szkodliwych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o większej liczbie pierścieni (Maliszewska-Kordybach, 1993). Niewielkie znaczenie ma proces usuwania WWA z gleb na drodze ulatniania się (ograniczony do związków o niskiej masie cząsteczkowej, głównie fenantrenu i antracenu) oraz fotodegradacja, zachodząca jedynie w górnej, kilkumilimetrowej warstwie gleb (Miroń, 1997).

Badania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w emisjach powstających w wyniku spalania różnych materiałów bogatych w substancję organiczną wykazały, że ilość i rodzaj węglowodorów powstających podczas procesów spalania są bardzo zmienne. Na przykład, spalaniu węgla towarzyszy powstawanie mieszaniny węglowodorów charakteryzujących się większym udziałem benzo(a)pirenu niż w przypadku mieszaniny węglowodorów powstałych ze spalania paliw płynnych, które zawierają więcej pirenu i fluorantenu. Spaliny z silników Diesla zawierają więcej węglowodorów lekkich (fluorantenu, pirenu), podczas gdy spaliny z pojazdów używających benzyny lekkie charakteryzują się wyższą zawartością benzo(a)pirenu i dibenzo(ah)antracenu (Beak i in., 1991; Miguel i in., 1998). Także badania WWA w kaustobiolitach (węglach, torfach, ropie naftowej, łupkach bitumicznych) wykazały duże zróżnicowanie pod względem zawartości poszczególnych związków tej grupy i wzajemnych stosunków ilościowych między nimi. To zróżnicowanie w zawartości i składzie WWA w kopalnych paliwach jest uwarunkowane nie tylko składem wyjściowego materiału organicznego, fizykochemicznymi warunkami sedymentacji (pH, Eh, temperatura), przebiegiem procesów biochemicznych (podczas rozkładu materiału organicznego) i fazy geochemicznej (rozpoczynającej się po przykryciu osadu organicznego materiałem nieorganicznym, podczas której przebiega proces uwęglenia lub generacji węglowodorów), ale także jest spowodowane późniejszymi procesami geologicznymi (Khalili i in., 1995; Simoneit, Fetzer, 1996; Bojakowska, Sokołowska, 2001a, b, c; Sun, Xu, 2002).

Można więc przypuszczać, że skład mieszaniny wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach znajdujących się w pobliżu rozmaitych emitorów WWA do środowiska, takich np. jak elektrownie, zakłady koksochemiczne czy rafinerie ropy naftowej, jest zróżnicowany i w jakimś stopniu może być związany ze składem przetwarzanych surowców.

ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Do badań pobrano próbki gruntów, w większości z głębokości 0–20 cm, z terenów znajdujących się w pobliżu ognisk emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych: elektrowni, zakładów koksochemicznych, zakładów gazowniczych, zakładów produkcji grafitu i sadzy, otworów eksploatacyjnych ropy naftowej, rafinerii ropy naftowej, huty aluminium, huty miedzi i trasy szybkiego ruchu (fig. 1). Próbki do badań pobrano na terenie i w sąsiedztwie:

— elektrowni „Bełchatów” SA w Rogowcu opalanej węglem brunatnym, zespołu elektrowni „Ostrołęka” SA, składającego się z elektrociepłowni i elektrowni, oraz elektrowni „Kozienice” SA w Świerżach Górnych opalanych węglem kamiennym;

— koksowni „Przyjaźń” w Dąbrowie Górniczej oraz w sąsiedztwie jednej ze zlikwidowanych koksowni w Wałbrzychu; z terenu koksowni „Przyjaźń” próbki gleb pobrano między innymi koło dekanterów, zbiorników na smołę i benzol, a poza murami zamkniętej koksowni w Wałbrzychu — w pobliżu przepompowni smoły koksowniczej i magazynu smoły;

— trzech starych gazowni o zróżnicowanej wielkości produkcji gazu, zlokalizowanych na terenie województwa kujawsko-pomorskiego; próbki pobrano przy obiektach, które mogły być potencjalnym źródłem zanieczyszczenia: zbiornikach gazu, piecowniach, aparatowniach i dołach smołowych;

— Zakładu Elektrod Węglowych w Raciborzu oraz Gliwickich Zakładów Chemicznych „Carbochem”, gdzie sadza produkowana jest z oleju antracenowego;

— otworów eksploatacyjnych ropy naftowej na Wyspie Chrząszczewskiej koło Kamienia Pomorskiego oraz w Osobnicy koło Jasła; na Wyspie Chrząszczewskiej, gdzie wydobywane są ropy ze złoża Kamień Pomorski, pobrano próbki gleb przy otworach eksploatacyjnych Kamień Pomorski 25 i Kamień Pomorski 5, a w rejonie Osobnicy, gdzie eksploatowane są ropy ze złoża Osobnica — w sąsiedztwie trzech otworów eksploatacyjnych: Osobnica 150, Osobnica 33 i Osobnica 25;

— rafinerii ropy naftowej „Glimar” w Gorlicach, najstarszej polskiej rafinerii; z terenu zakładu próbki gleb pobrano w pobliżu kolumny rektyfikacyjnej i zbiornika manipulacyjnego;

— huty aluminium „Konin”;

— huty miedzi „Legnica”; próbki gleb pobrano m.in. przy wydziale elektrorafinacji miedzi, obok wydziału metalurgicznego, w sąsiedztwie fabryki kwasu siarkowego i obok zakładu doświadczalnego metalurgii metali kolorowych;

— wzdłuż trasy szybkiego ruchu Warszawa–Katowice; próbki gleb pobrano w pięciu przekrojach: Siewierz, Koziegłowy, Kamieńsk, Tomaszów Mazowiecki i Mszczonów w odległości: 0,5; 1,5 i 10 m od krawędzi jezdnii.

We wszystkich pobranych do badań próbkach gleb określono zawartość 17 niepodstawionych WWA. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczono w ekstraktach dichlorometanowych z próbek uzyskanych przy użyciu aparatu Soxhlet, metodą ekstrakcji ciecz–ciało stałe. Ekstrakty po odsiarczeniu zateżano w aparatach Kuderna-Danisha. Analizy przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego 5990 II z detektorem spektrometrem masowym GC-MSD 5971 firmy Hewlett-Packard. Zastosowano kolumnę niepolarną HP-1 o długości 25 m, średnicy 0,2 mm. Analizy wykonano metodą wzorca zewnętrznego z zastosowaniem standardu Ultra Scientific PM-612. W uzyskanych ekstraktach oznaczono zawartość 17 związków: acenaftylenu (Ace), acenaftenu (Acf), fluorenu (Fl), fenantrenu (Fen), antracenu (Ant), fluorantenu (Flu), pirenu (Pir), benzo(a)antracenu (BaA), chryzenu (Ch), benzo(b)fluorantenu (BbF), benzo(k)fluorantenu (BkF), benzo(a)pirenu (BaP), benzo(e)pirenu (BeP), perylenu (Per), indeno(1,2,3-cd)pirenu (IndP), dibenzo(ah)antracenu (DahA) oraz benzo(ghi)peryleny (Bper). Spośród oznaczanych węglowodorów 15 znajduje się na liście WWA wytypowanych do



Fig. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek gleb

Localization of soil sampling points

badania środowiskowych przez US EPA. Limity detekcji wynosiły dla acenaftyenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu — 0,001 ppm, dla benzo(a)antracenu i chryzenu — 0,002 ppm, dla benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, benzo(e)pirenu, perylenu — 0,003 ppm, a dla indeno(1,2,3-cd)pirenu, dibenzo(ah)antracenu, benzo(ghi)perylenu — 0,005 ppm.

W próbkach gleb zawartość węgla organicznego (parametr sumaryczny TOC) oznaczono metodą kulometrycznego miareczkowania przy użyciu aparatu Coulomat 702 CS/LI firmy Ströhlein. Próbkę przygotowaną wstępnie przez odparowanie z kwasem solnym węgla węglanowego, poddano spalaniu w atmosferze tlenu w temperaturze 900°C.

Oznaczenia wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego.

WYNIKI I DYSKUSJA

Elektrownie. W próbkach gleb pobranych na terenie elektrowni „**Bełchatów**” wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne były obecne w stosunkowo niskich zawartościach, mimo spalania olbrzymich mas węgla brunatnego w kotłach tej elektrowni. Jednak prawie we wszystkich zbadanych próbkach gleb koncentracja sumy 17 oznaczonych węglowodorów ($\Sigma 17$ WWA) była wyższa od zawartości obserwowanych w niezanieczyszczonych glebach, zazwyczaj dużo mniejszych niż 0,20 ppm (Jones i in., 1989; Maliszewska-Kordybach, 1996). Zawartość $\Sigma 17$ WWA mieściła się w zakresie od 0,12 do 0,81 ppm (tab. 1). Wyższe zawartości WWA stwierdzono w próbkach gleb pobranych w kierunku południowo-wschodnim od kominów i elektrofiltrów elektrowni, a najwyższą zawartość — w próbce pobranej w kierunku wschodnim od zakładu. Zawartość węgla organicznego wahała się od 0,49 do 6,09%; wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC wynosiła od $0,08 \times 10^{-4}$ do $0,60 \times 10^{-4}$ (tab. 2).

W spektrum WWA zbadanych próbek glebowych dominującym węglowodorem jest fluoranten oraz występujące w mniejszych ilościach fenantren > piren > benzo(b)fluoranten (tab. 1). Zwraca uwagę podwyższona zawartość perylenu w porównaniu do zawartości tego poliarenu w innych glebach, występującego na ogół w bardzo małych ilościach (fig. 2). Podwyższona zawartość perylenu w glebach na terenie elektrowni „**Bełchatów**” może być spowodowana obecnością tego węglowodoru w węglu brunatnym ze złoża Bełchatów w stężeniu kilkadziesiąt razy wyższym niż pozostałych oznaczanych niepodstawionych poliarenow (Bojakowska, Sokołowska 2001c). Przy średniej zawartości 2,685 ppm $\Sigma 17$ WWA, jego średnia zawartość wynosi 2,356 ppm, a średnia zawartość następnich pod względem stężenia poliarenow: benzo(b)fluorantenu — 0,052 ppm i trójpierścieniowego acenaftenu — 0,041 ppm.

Zawartość WWA w glebach na terenie i w sąsiedztwie elektrowni „**Ostrołęka**” była wyższa niż w strefie oddziaływania elektrowni „**Bełchatów**”, pomimo znacznie mniejszej ilości węgla spalanego w tej elektrowni. Stężenie WWA w zbadanych próbkach gleb mieściło się w zakresie od 0,37 do 3,65 ppm (tab. 1). Najwyższą zawartość $\Sigma 17$ WWA stwierdzono w próbkach pobranych na wschód od zakładu. Zawartość węgla organicznego wahała się od 0,83 do 6,49%. Wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC wynosiła $0,06 \times 10^{-4}$ – $2,29 \times 10^{-4}$; przy czym zawartości wyższe od 1×10^{-4} odnotowano w próbkach o zawartościach $\Sigma 17$ WWA przekraczających 1 ppm. Spektrum WWA w zbadanych glebach charakteryzuje się dużo większym udziałem węglowodorów pięcio- i sześciopierścieniowych w porównaniu do gleb z terenu elektrowni „**Bełchatów**”. Wśród niepodstawionych WWA w glebach pobranych w pobliżu elektrowni „**Ostrołęka**” dominującymi związkami są flu-

Tabela 1

**Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach
w strefie oddziaływania elektrowni**

Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils from an impact zone of power plants

Węglowodór	Bełchatów (n = 11)	Ostrołęka (n = 8)	Kozienice (n = 6)
	[ppm]		
Acenaftylen (Ace)	<u><0,001–0,002</u> 0,001	<u>0,001–0,031</u> 0,007	<0,001
Acenaften (Acf)	<u>0,001–0,015</u> 0,004	<u>0,003–0,012</u> 0,006	<u><0,001–0,002</u> 0,001
Fluoren (Fl)	<u>0,002–0,013</u> 0,005	<u>0,003–0,01</u> 0,007	<u><0,001–0,003</u> 0,002
Fenantren (Fen)	<u>0,017–0,092</u> 0,036	<u>0,031–0,125</u> 0,077	<u>0,011–0,047</u> 0,031
Antracen (Ant)	<u><0,001–0,011</u> 0,004	<u>0,008–0,024</u> 0,014	<u><0,001–0,003</u> 0,002
Fluoranten (Flu)	<u>0,016–0,119</u> 0,049	<u>0,025–0,533</u> 0,178	<u>0,022–0,101</u> 0,061
Piren (Pir)	<u>0,012–0,086</u> 0,036	<u>0,055–0,428</u> 0,151	<u>0,018–0,079</u> 0,044
Benzo(a)antracen (BaA)	<u>0,005–0,045</u> 0,018	<u>0,032–0,291</u> 0,094	<u>0,008–0,062</u> 0,025
Chryzen (Ch)	<u>0,01–0,061</u> 0,029	<u>0,054–0,424</u> 0,178	<u>0,018–0,126</u> 0,057
Benzo(b)fluoranten (BbF)	<u>0,011–0,075</u> 0,034	<u>0,048–0,513</u> 0,175	<u>0,021–0,117</u> 0,055
Benzo(k)fluoranten (BkF)	<u>0,006–0,044</u> 0,020	<u>0,022–0,189</u> 0,073	<u>0,009–0,054</u> 0,024
Benzo(e)piren (BeP)	<u>0,009–0,055</u> 0,024	<u>0,034–0,328</u> 0,130	<u>0,009–0,053</u> 0,025
Benzo(a)piren (BaP)	<u>0,007–0,052</u> 0,022	<u>0,034–0,444</u> 0,152	<u>0,01–0,075</u> 0,032
Perylen (Per)	<u><0,003–0,085</u> 0,019	<u>0,007–0,106</u> 0,034	<u><0,003–0,014</u> 0,006
Dibenzo(ah)antracen (DahA)	<u><0,005–0,009</u> <0,005	<u>0,006–0,071</u> 0,024	<u><0,005–0,008</u> <0,005
Indeno(1,2,3-cd)piren (IndP)	<u>0,009–0,057</u> 0,023	<u>0,036–0,442</u> 0,136	<u>0,01–0,058</u> 0,026
Benzo(ghi)perylen (Bper)	<u>0,008–0,053</u> 0,021	<u>0,034–0,416</u> 0,132	<u>0,009–0,044</u> 0,021
Σ WWA	<u>0,12–0,81</u> 0,35	<u>0,37–3,65</u> 1,28	<u>0,12–0,69</u> 0,32

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n — liczba próbek

Tabela 2

Zawartość węgla organicznego (TOC) w zbadanych próbkach gleb

Total organic carbon contents in soils studied

Lokalizacja (liczba próbek)	TOC [%]	$\Sigma\text{WVA}/\text{TOC} \times 10^{-4}$
Elektrownia „Bełchatów” (n = 10)	<u>0,49–6,09</u> 2,33	<u>0,08–0,60</u> 0,20
Elektrownia „Ostrołęka” (n = 7)	<u>0,83–6,49</u> 2,49	<u>0,06–2,29</u> 0,80
Elektrownia „Kozienice” (n = 6)	<u>0,28–4,27</u> 2,60	<u>0,04–0,43</u> 0,18
Huta aluminium „Konin” (n = 9)	<u>0,58–2,67</u> 1,25	<u>0,51–5,71</u> 2,07
Huta miedzi „Legnica” (n = 12)	<u>0,73–3,11</u> 1,73	<u>0,48–6,99</u> 1,53
Produkcja sadzy „Carbochem” Gliwice (n = 9)	<u>4,22–27,2</u> 13,20	<u>1,72–311,65</u> 84,56
Produkcja grafitu ZEW Racibórz (n = 7)	<u>3,54–16,1</u> 8,49	<u>1,94–5,61</u> 3,22
Koksownia „Przyjaźni” Dąbrowa Górnicza (n = 9)	<u>1,80–88,30</u> 25,77	<u><0,01–83,61</u> 11,62
Koksownia Wałbrzych (n = 5)	<u>6,57–22,30</u> 13,40	<u>0,53–32,95</u> 7,32
Gazownia I (n = 12)	<u>0,31–9,29</u> 3,743	<u>0,35–42,37</u> 9,70
Gazownia II (n = 6)	<u>4,41–27,2</u> 8,945	<u>8,12–29,68</u> 19,17
Gazownia III (n = 4)	<u>4,93–27,30</u> 15,88	<u>20,07–136,35</u> 55,88
Eksploatacja ropy naftowej – Wyspa Chrząszczewska (n = 9)	<u>0,590–2,840</u> 1,410	<u>0,06–46,19</u> 5,63
Eksploatacja ropy naftowej – Osobnica (n = 18)	<u>0,330–9,780</u> 3,056	<u>0,15–11,00</u> 1,46
Rafineria ropy naftowej „Glimar” (n = 4)	<u>1,87–7,67</u> 4,53	<u>0,20–1,24</u> 0,56
Trasa Warszawa–Katowice (n = 20)	<u>0,69–11,5</u> 3,51	<u>0,19–1,75</u> 0,79

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n – liczba próbek

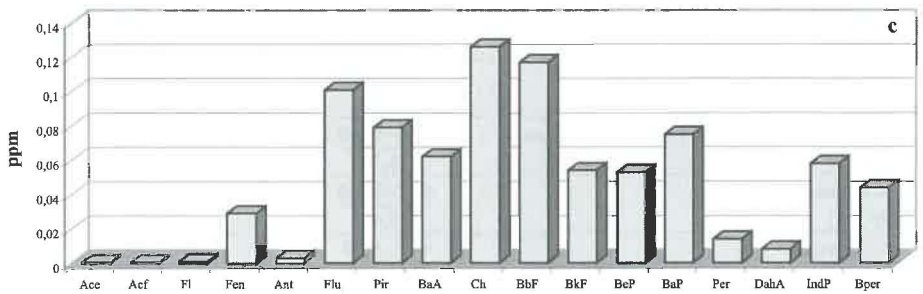
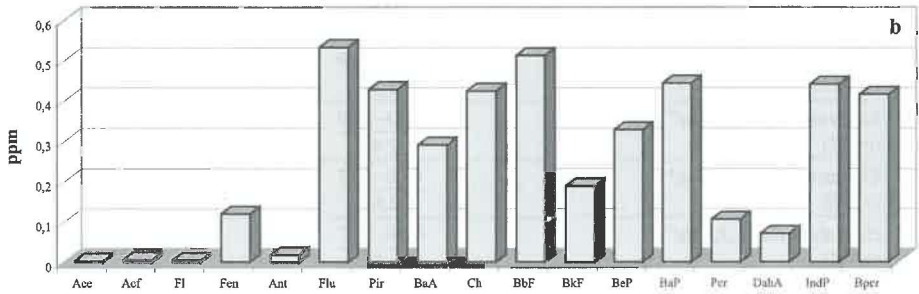
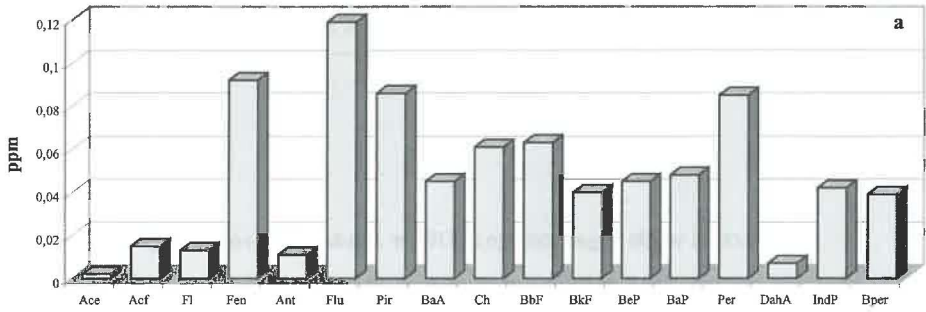


Fig. 2. Spektrum WWA w próbkach gleby ze strefy oddziaływania elektrowni „Belchatów” (a), „Ostrołęka” (b), „Kozienice” (c)

PAH spectrum in soils from an impact zone of power plants “Belchatów” (a), “Ostrołęka” (b), “Kozienice” (c)

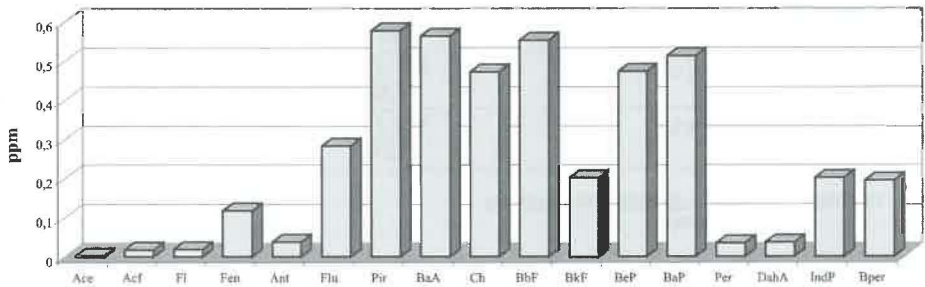


Fig. 3. Spektrum WWA w lubelskim węglu kamiennym; średnie zawartości węglowodorów w czterech próbkach węgla z kopalni „Bogdanka”

PAH spectrum in Lublin hard coal; the average hydrocarbons contents in four coal samples from the “Bogdanka” mine

oranten, chryzen i benzo(b)fluoranten; w składzie WWA tych gleb zwraca uwagę duży udział benzo(a)pirenu (tab. 1). Spektrum WWA w glebach jest zbliżone do profilu WWA węgla kamiennego z kopalni Bogdanka, charakteryzującego się dużym udziałem niepodstawionych WWA (fig. 3). Profil WWA gleb różni się od profilu WWA węgla większym udziałem sześciopierścieniowych związków oraz fluorantenu. Wysoka zawartość fluorantenu w glebach jest najprawdopodobniej związana z depozycją tego związku z atmosfery.

Gleby w sąsiedztwie elektrowni „Kozienice” zawierają od 0,12 do 0,69 ppm $\Sigma 17$ WWA, przy zawartości węgla organicznego w zakresie 0,28 do 4,27%. Wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC wynosiła $0,04 \times 10^{-4}$ – $0,43 \times 10^{-4}$ (tab. 2). W spektrum WWA tych gleb podobnie jak w profilu WWA gleb pobranych na terenie elektrowni „Ostrołęka” największy udział ma chryzen, fluoranten i benzo(b)fluoranten; w profilu WWA widoczny jest również stosunkowo duży udział benzo(a)pirenu (fig. 2).

Zakłady koksochemiczne. W próbkach gleb pobranych na terenie koksowni stwierdzono bardzo wysokie zawartości $\Sigma 17$ WWA; na terenie koksowni „Przyjaźń” w Dąbrowie Górniczej mieściły się w zakresie od 0,41 do 307,1 ppm, a w sąsiedztwie wałbrzyskiej koksowni — od 7,66 do 216,5 ppm (tab. 3). Pomimo że koksownia w Dąbrowie Górniczej jest zakładem nowoczesnym i działającym dopiero kilkanaście lat, stężenia $\Sigma 17$ WWA w glebach z terenu tej koksowni były porównywalne ze stężeniami WWA w glebach z terenu koksowni wałbrzyskiej. Najwyższe zawartości $\Sigma 17$ WWA odnotowano w próbkach gleb pobranych w pobliżu zbiorników smoły; w obu koksowniach zawartość WWA w tych próbkach przekraczała 200 ppm. Zbadane gleby charakteryzowały się zawartością węgla organicznego w zakresie od 1,80 do 88,30% na terenie koksowni

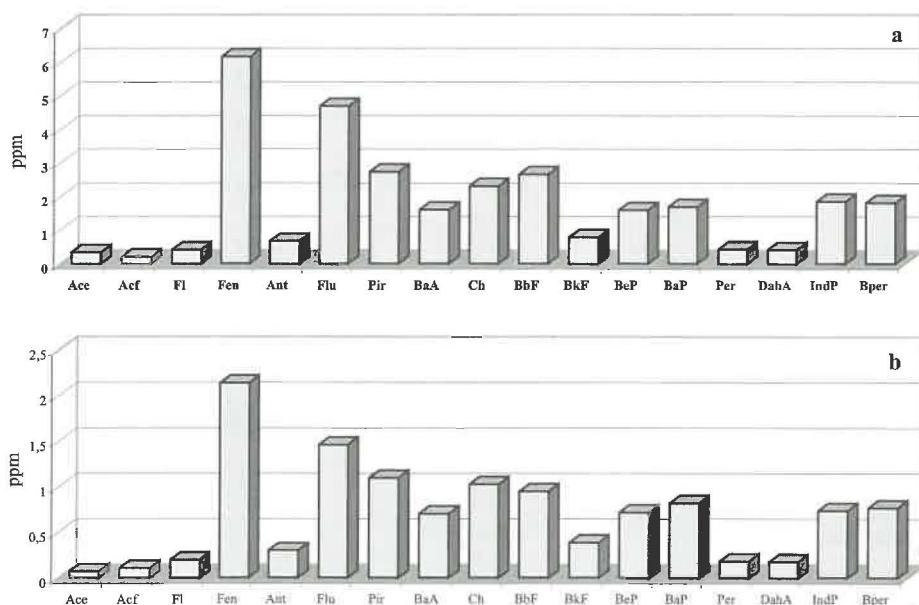


Fig. 4. Spektrum WWA w próbkach gleby z terenu koksowni w Dąbrowie Górniczej (a) i Wałbrzychu (b)

PAH spectrum in soils from an impact zone of coking plants in Dąbrowa Górnicza (a) and Wałbrzych (b)

Tabela 3

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach w strefie oddziaływania zakładów koksochemicznych oraz produkujących sadzę i grafit

Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils of coking plant and soot and graphite production plant areas

Węglowodór	Koksownia „Przy- jaźń” w Dąbrowie Górnicy (n = 10)	Koksownia w Wałbrzychu (n = 5)	„Carbochem” w Gliwicach (n = 9)	ZEW SA w Raciborzu (n = 7)
	[ppm]			
Acenaftylen (Ace)	<u>0,002–2,537</u> 0,767	<u>0,05–0,76</u> 0,225	<u>0,066–13,66</u> 3,33	<u>0,011–0,103</u> 0,05
Acenaften (Acf)	<u>0,002–0,556</u> 0,227	<u>0,035–0,282</u> 0,147	<u>0,176–17,64</u> 3,38	<u>0,087–0,609</u> 0,26
Fluoren (Fl)	<u>0,002–4,18</u> 0,762	<u>0,11–0,891</u> 0,331	<u>0,159–24,28</u> 6,94	<u>0,077–0,583</u> 0,24
Fenantren (Fen)	<u>0,002–41</u> 7,267	<u>1,101–7,586</u> 3,066	<u>1,053–237</u> 48,13	<u>0,641–9,0</u> 2,55
Antracen (Ant)	<u>0,01–7,55</u> 1,576	<u>0,259–5,199</u> 1,340	<u>0,436–568</u> 149,4	<u>0,152–1,616</u> 0,55
Fluoranten (Flu)	<u>0,067–45</u> 9,841	<u>1,278–25</u> 6,542	<u>2,112–1426</u> 291,1	<u>1,285–14,0</u> 4,42
Piren (Pir)	<u>0,042–29</u> 6,908	<u>0,959–24</u> 5,954	<u>1,802–1186</u> 237,8	<u>1,005–12,0</u> 3,65
Benzo(a)antracen (BaA)	<u>0,027–22,21</u> 6,024	<u>0,497–21</u> 4,871	<u>0,814–312,7</u> 76,93	<u>0,682–5,0</u> 1,96
Chryzen (Ch)	<u>0,039–25,20</u> 6,692	<u>0,592–22</u> 5,243	<u>0,972–425,5</u> 98,07	<u>0,814–7,0</u> 2,72
Benzo(b)fluoranten (BbF)	<u>0,039–51,05</u> 10,753	<u>0,541–34</u> 7,616	<u>0,926–453,7</u> 86,52	<u>0,775–8,0</u> 3,13
Benzo(k)fluoranten (BkF)	<u>0,015–17,92</u> 3,685	<u>0,217–6,257</u> 1,587	<u>0,552–230,4</u> 44,49	<u>0,43–2,80</u> 1,26
Benzo(e)piren (BeP)	<u>0,02–35,061</u> 6,700	<u>0,354–15</u> 3,552	<u>0,647–204,2</u> 39,34	<u>0,528–4,0</u> 1,80
Benzo(a)piren (BaP)	<u>0,023–44,34</u> 8,976	<u>0,534–24</u> 5,550	<u>0,642–281,6</u> 53,74	<u>0,657–5,0</u> 2,06
Perylen (Per)	<u>0,004–13,42</u> 2,521	<u>0,144–6,633</u> 1,517	<u>0,197–71,38</u> 13,34	<u>0,171–1,149</u> 0,50
Indeno(1,2,3–cd)piren (IndP)	<u>0,005–5,216</u> 1,173	<u>0,09–2,288</u> 0,597	<u>0,093–32,61</u> 5,95	<u>0,1–0,726</u> 0,32
Dibenzo(ah)antracen (DahA)	<u>0,026–31,15</u> 6,522	<u>0,457–11,47</u> 2,964	<u>0,53–193,5</u> 36,52	<u>0,484–5,0</u> 1,73
Benzo(ghi)perylene (Bper)	<u>0,023–26,77</u> 5,567	<u>0,439–10,14</u> 2,670	<u>0,511–161,0</u> 32,02	<u>0,448–4,182</u> 1,59
Σ WWA	<u>0,41–307,1</u> 87,09	<u>7,66–216,5</u> 53,77	<u>11,69–4815</u> 1227	<u>9,49–80,77</u> 28,79

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n – liczba próbek

„Przyjaźni” i w zakresie od 6,57 do 22,30% w sąsiedztwie koksowni wałbrzyskiej (tab. 2). Wartość stosunku $\Sigma 17$ WWA/TOC w zbadanych glebach wynosiła od $<0,01 \times 10^{-4}$ do $83,61 \times 10^{-4}$ na terenie koksowni „Przyjaźni” oraz od $0,53 \times 10^{-4}$ do $32,95 \times 10^{-4}$ w sąsiedztwie koksowni w Wałbrzychu. W glebach o bardzo wysokich zawartościach WWA stosunek $\Sigma 17$ WWA/TOC był 10–100 razy wyższy niż w glebach niezanieczyszczonych. Ze względu na bardzo wysokie zawartości WWA w glebach na terenie koksowni, gleby te muszą być poddawane remediacji przed przekazaniem tych terenów do innego użytkowania.

Spektrum WWA w glebach z terenu obu koksowni są bardzo podobne (fig. 4). W profilu WWA gleb z terenu koksowni w Dąbrowie Górniczej i gleb pobranych w pobliżu koksowni w Wałbrzychu dominującymi węglowodorami są fenantren, fluoranten, piren i benzo(b)fluoranten. Profile WWA w glebach charakteryzują się stosunkowo dużym udziałem benzo(a)pirenu.

Zakłady gazownicze. Prawie wszystkie próbki gleb pobrane na terenie gazowni wyróżniają się wysoką zawartością wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Zawartość WWA w zbadanych próbkach była znacznie wyższa w stosunku do zawartości WWA obserwowanych w niezanieczyszczonych glebach; średnia zawartości tych niepodstawionych poliarenow w zbadanych próbkach z poszczególnych gazowni wahała się od kilkudziesięciu do ponad tysiąca ppm (tab. 4).

Najwyższe zawartości WWA odnotowano w glebach w pobliżu zbiorników na smołę i tylko nieco niższe przy zbiornikach na gaz i piecowniach, znacznie niższe zawartości rejestrowano przy budynkach aparatuwni. Prawie we wszystkich zbadanych próbkach gleb stwierdzono bardzo wysoką zawartość benzo(a)pirenu, niekiedy kilkadziesiąt razy wyższą od dopuszczalnej zawartości tego związku w glebach terenów przemysłowych, wynoszącej 0,7 ppm (CCME, 1999). Zbadane gleby z terenu gazowni charakteryzowały się najczęściej wysoką zawartością węgla organicznego, średnio 3,74–15,88%. Średnia wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC, obliczona dla poszczególnych gazowni, wynosiła od $9,7 \times 10^{-4}$ do $55,9 \times 10^{-4}$.

Spośród zbadanych związków dominującymi składnikami w składzie WWA są związki czteropierścieniowe: fluoranten i piren (tab. 4), znaczny udział ma także trójpierścieniowy fenantren, czteropierścieniowy chryzen, a ze związków pięciopierścieniowych: benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren i benzo(e)piren. Spektrum WWA gleb pobranych przy różnych obiektach gazowni: zbiornikach gazu, piecowni, aparatuwni lub dołach smołowych wykazują zróżnicowanie, mimo że dominującymi węglowodorami są fluoranten i piren (fig. 5). W składzie poliarenow zbadanych w glebach pobranych w sąsiedztwie piecowni oprócz fluorantenu i piren największy udział ma benzo(b)fluoranten; gleby te charakteryzują się także względnie większym udziałem sześciopierścieniowych węglowodorów. Gleby przy zbiornikach na gaz wyróżniają się względnie większym udziałem benzo(a)pirenu i obu sześciopierścieniowych związków. W próbkach gleb pobranych w sąsiedztwie aparatuwni dominującymi związkami są fluoranten, piren i fenantren. Gleba z miejsc, gdzie źródłem zanieczyszczenia była smoła, wyróżnia się zbliżonymi zawartościami fluorantenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(a)pirenu i obu oznaczonych sześciopierścieniowych związków. Profile WWA w glebach z terenu gazowni są zbliżone do spektrum WWA w węglu kamiennym.

Zakłady produkujące sadzę i grafit. Na terenie „Carbochemu” w Gliwicach w glebach stwierdzono bardzo wysokie zawartości WWA, np. w pobliżu magazynu i na placu przeładunkowym oleju antracenowego zawartość $\Sigma 17$ WWA przekracza nawet 4000 ppm. Zawartość WWA w próbkach gleb pobranych przy zakładach raciborskich wahała się od 9,49 ppm do 80,77 ppm (tab. 3). Zawartość węgla organicznego w próbkach gleb z terenu „Carbochemu” mieściła się

Tabela 4

**Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach
na terenie starych gazowni**

Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils of old gasworks areas

Węglowódor	Gazownia I (n = 12)	Gazownia II (n = 6)	Gazownia III (n = 4)
	[ppm]		
Acenaftylen (Ace)	<u>0,005–5,2</u> 0,506	<u>0,16–2,8</u> 0,746	<u>0,17–8,7</u> 2,655
Acenaften (Acf)	<u>0,002–0,7</u> 0,091	<u>0,093–1,06</u> 0,441	<u>0,07–1,3</u> 0,465
Fluoren (Fl)	<u>0,004–5</u> 0,478	<u>0,279–2,8</u> 0,865	<u>0,12–1,8</u> 0,885
Fenantren (Fen)	<u>0,037–37,4</u> 3,907	<u>5,398–59,1</u> 16,099	<u>3,16–41,8</u> 21,243
Antracen (Ant)	<u>0,007–13,4</u> 1,324	<u>0,783–5,4</u> 1,828	<u>0,66–37,6</u> 11,310
Fluoranten (Flu)	<u>0,063–49,9</u> 5,784	<u>9,292–104,8</u> 29,232	<u>14,35–418,8</u> 135,92
Piren (Pir)	<u>0,053–42,3</u> 4,956	<u>7,732–86,1</u> 23,654	<u>12,35–401,6</u> 125,02
Benzo(a)antracen (BaA)	<u>0,039–31,8</u> 3,658	<u>3,694–57,2</u> 14,451	<u>8,75–492,3</u> 141,03
Chryzen (Ch)	<u>0,048–28</u> 3,498	<u>4,183–74,9</u> 18,466	<u>8,94–471</u> 140,52
Benzo(b)fluoranten (BbF)	<u>0,064–21</u> 3,212	<u>4,232–77,4</u> 19,032	<u>9,5–415,9</u> 132,07
Benzo(k)fluoranten (BkF)	<u>0,036–15,2</u> 1,999	<u>1,486–44,7</u> 10,245	<u>4,74–147,7</u> 48,81
Benzo(e)piren (BeP)	<u>0,051–17,5</u> 2,704	<u>2,633–67,2</u> 15,765	<u>7,51–324,6</u> 101,14
Benzo(a)piren (BaP)	<u>0,044–26</u> 3,463	<u>3,885–69,4</u> 17,575	<u>8,64–309,2</u> 90,92
Perylen (Per)	<u>0,004–5,8</u> 0,826	<u>0,965–20,2</u> 4,995	<u>2,81–87,5</u> 25,90
Indeno(1,2,3-cd)piren (IndP)	<u>0,009–3,4</u> 0,499	<u>0,423–11,9</u> 2,778	<u>1,32–61,1</u> 18,78
Dibenzo(ah)antracen (DahA)	<u>0,054–14,4</u> 2,471	<u>6,15–65,5</u> 16,704	<u>8,17–274,4</u> 87,37
Benzo(ghi)perylene (Bper)	<u>0,046–13,5</u> 2,342	<u>2,732–56,9</u> 14,294	<u>7,68–227</u> 72,32
Σ WWA	<u>0,59–330,5</u> 41,72	<u>55,11–807,2</u> 207,168	<u>98,9–3722</u> 1156

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n --- liczba próbek

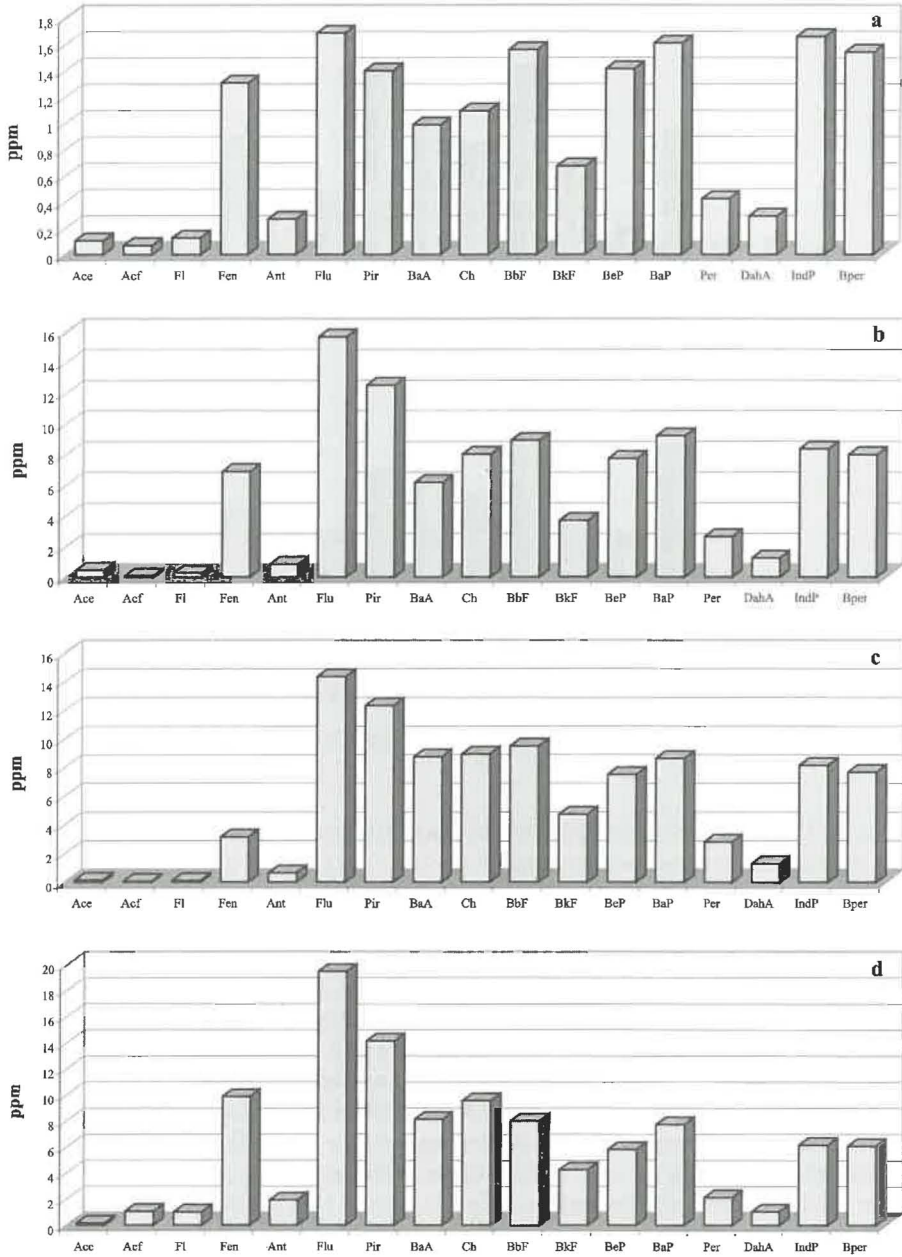


Fig. 5. Spektrum WWA w próbkach gleby z terenu gazowni w pobliżu zbiornika na smołę (a), zbiornika na gaz (b), piecowni (c) i aparatowni (d)

PAH spectrum in soils from ancient gasworks areas near tar tank (a), gas tank (b), gas production oven (c) and washers scrubber (d)

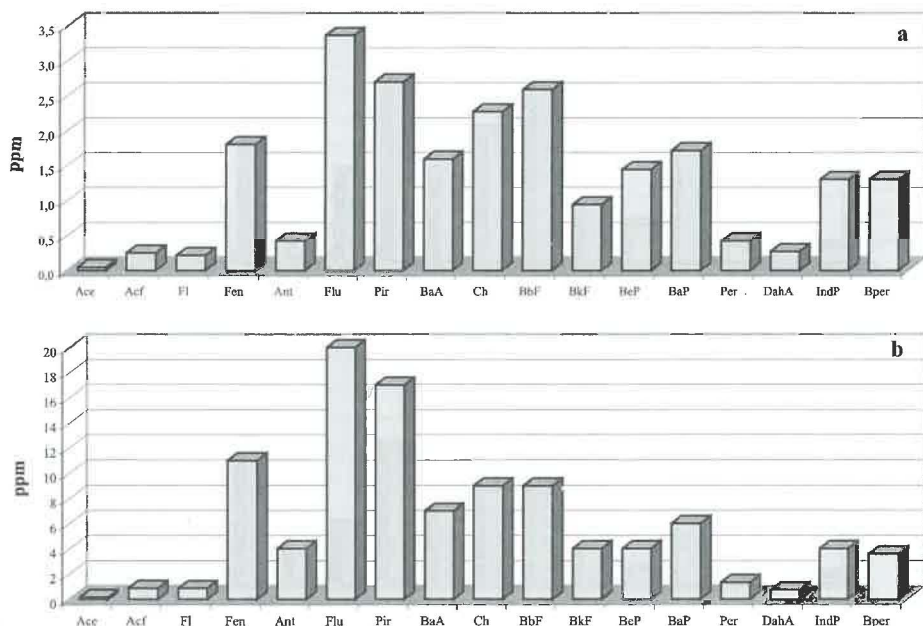


Fig. 6. Spektrum WWA w próbkach gleby z terenu ZEW w Raciborzu (a) i „Carbochemu” w Gliwicach (b)

PAH spectrum in soils from ZEW in Racibórz (a) and “Carbochem” in Gliwice (b) areas

w zakresie od 4,22 do 27,2%, zaś w próbkach pobranych w Raciborzu — od 3,54 do 16,1%; stosunek $\Sigma 17$ WWA/TOC wynosił odpowiednio $1,72 \times 10^{-4}$ – $311,7 \times 10^{-4}$ oraz $1,94 \times 10^{-4}$ – $5,61 \times 10^{-4}$ i w przypadku próbek z „Carbochemu” był kilka do kilkuset razy wyższy niż w glebach niezanieczyszczonych.

W profilu WWA gleb pobranych na placu przeładunkowym „Carbochemu” oraz przy wydziale produkcji dominuje fluoranten, piren i benzo(b)fluoranten, przy czym profil WWA gleb z placu przeładunkowego charakteryzuje się względnie wysokim udziałem antracenu, którego zawartość w glebach jest na ogół bardzo niska. Jest to związane z tym, że na skład WWA w tych glebach wpływa depozycja zanieczyszczeń emitowanych przez zakład, wycieki oleju antracenowego oraz ubytki ekspediowanej sadzy. W składzie WWA gleb pobranych w Raciborzu dominuje fluoranten, piren i benzo(b)fluoranten; spektrum WWA jest zbliżone do profilu WWA gleb z „Carbochemu”, jednak charakteryzują się one zdecydowanie mniejszym udziałem antracenu i względnie większym udziałem benzo(b)fluorantenu, benzo(a)pirenu i sześciopierścieniowych związków (fig. 6).

Miejsca eksploatacji ropy naftowej. W większości próbek gleb pobranych na wyspie Chrzążczewskiej zawartość WWA była niska, jedynie w próbkach pobranych tuż przy otworze Kamień Pomorski 25 ich koncentracja była bardzo wysoka. W większości próbek gleb pobranych w pobliżu otworów wiertniczych ze złoża Osobnica w porównaniu do próbek gleb z wyspy Chrzążczewskiej zawartość WWA była znacznie wyższa i często przekraczała 1 ppm. Zawartość

Tabela 5

Zawartość wielopierścieniowych węglodorów aromatycznych w glebach w pobliżu otworów eksploatacyjnych ropy naftowej oraz na terenie rafinerii „Glimar”

Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils near oil exploitation boreholes and “Glimar” refinery area

Węglowodór	Wyspa Chrząszczewska (n = 9)	Osobnica (n = 20)	Rafineria „Glimar” w Gorlicach (n = 4)
	[ppm]		
Acenaftylen (Ace)	<0,001–0,479 0,059	<0,001–0,62 0,090	0,001–0,952 0,242
Acenaften (Acf)	0,003–0,100 0,024	0,001–0,568 0,054	0,003–0,122 0,035
Fluoren (Fl)	0,007–0,420 0,081	0,003–1,764 0,133	0,006–0,142 0,053
Fenantren (Fen)	0,017–1,449 0,264	0,017–1,728 0,157	0,035–0,328 0,170
Antracen (Ant)	0,003–0,958 0,130	0,002–0,458 0,072	0,005–1,571 0,415
Fluoranten (Flu)	0,010–44,0 5,047	0,017–13,30 1,063	0,035–0,237 0,110
Piren (Pir)	0,006–59,0 6,692	0,015–27,66 1,961	0,034–0,230 0,112
Benzo(a)antracen (BaA)	0,003–1,105 0,180	0,008–0,770 0,168	0,018–0,184 0,071
Chryzen (Ch)	0,004–0,958 0,174	0,015–1,008 0,221	0,034–0,332 0,154
Benzo(b)fluoranten (BbF)	<0,004–1,783 0,233	0,010–0,942 0,188	0,039–0,288 0,106
Benzo(k)fluoranten (BkF)	<0,004–0,932 0,134	0,006–0,489 0,112	0,012–0,107 0,042
Benzo(e)piren (BeP)	<0,004–0,512 0,078	0,002–0,501 0,110	0,036–0,490 0,165
Benzo(a)piren (BaP)	<0,004–1,013 0,139	0,002–0,772 0,145	0,017–0,352 0,109
Perylen (Per)	<0,004–0,265 0,036	0,002–0,193 0,040	0,002–0,048 0,019
Dibenzo(ah)antracen (DahA)	<0,006–0,136 0,020	0,003–0,112 0,025	0,008–0,324 0,119
Indeno(1,2,3–cd)piren (IndP)	<0,006–6,981 0,797	0,003–0,703 0,155	0,018–1,516 0,465
Benzo(ghi)perylene (Bper)	<0,006–11,26 1,273	0,003–0,684 0,15	0,024–2,81 0,88
Σ WWA	0,11–131,2 15,36	0,18–43,13 4,85	0,372–8,11 3,27

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n — liczba próbek

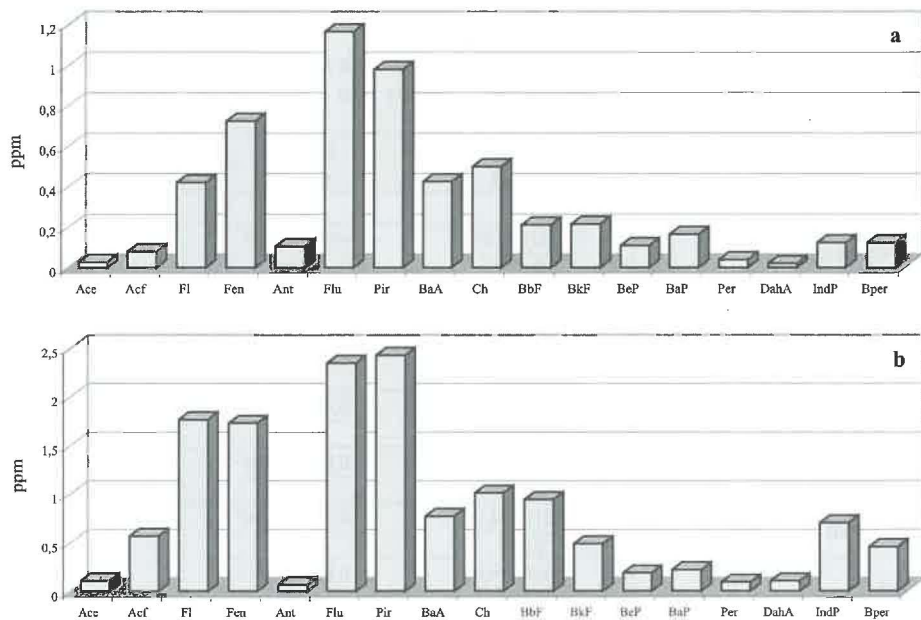


Fig. 7. Spektrum WWA w próbkach gleby w pobliżu otworu eksploatacyjnego Kamień Pomorski 25 (a) i Osobnica 33 (b)

PAH spectrum in soils near Kamień Pomorski 25 (a) and Osobnica 33 (b) oil exploitation boreholes

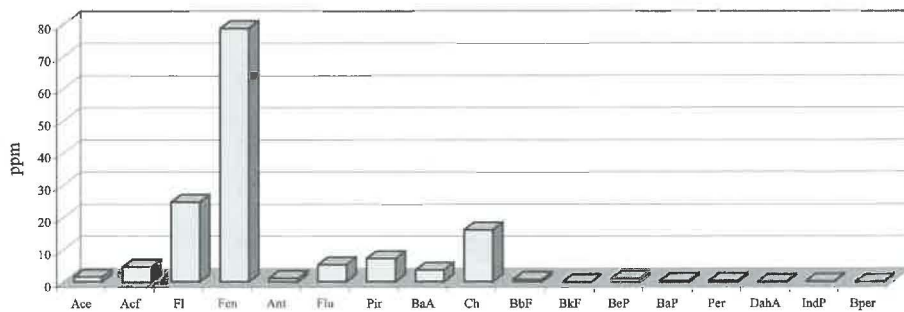


Fig. 8. Spektrum WWA w ropie naftowej z otworu Osobnica 33

PAH spectrum in crude oil from Osobnica 33 exploitation borehole

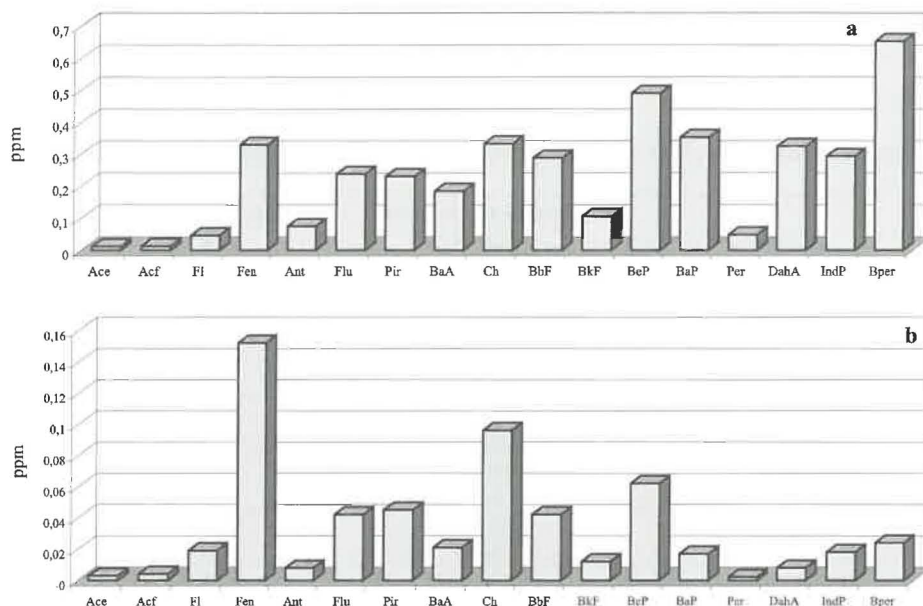


Fig. 9. Spektrum WWA w próbkach gleby z terenu rafinerii w Gorlicach w pobliżu zbiornika manipulacyjnego (a) i w pobliżu kolumny rektyfikacyjnej (b)

PAH spectrum in soils from “Glimar” refinery area in Gorlice near manipulation tank (a) and rectifying column (b)

niepodstawionych wielopierścieniowych węglowodorów w ropie naftowej eksploatowanej ze skał dewońskich różni się od ich zawartości w ropie eksploatowanej ze złóż ze skał kredowych i trzeciorzędowych. Ropa naftowa ze złóż karpaccich i z zapadliska przedkarpackiego, występująca w kenozoicznych i mezozoicznych utworach fliszu, charakteryzuje się czterokrotnie wyższą średnią zawartością $\Sigma 17$ WWA (191,20 ppm) w porównaniu do ropy pochodzącej ze złóż występujących w skałach paleozoicznych na Niżu Polskim – 45,65 ppm (Bojakowska, Sokołowska 2001a). Zawartość węgla organicznego w próbkach pobranych na Wyspie Chrząszczewskiej wahała się od 0,59 do 2,84%, a w próbkach pobranych w pobliżu otworów eksploatujących ropę ze złoża Osobnica — od 0,33 do 9,78% (tab. 2). W próbkach o wysokiej zawartości WWA stosunek $\Sigma 17$ WWA/TOC był bardzo wysoki i średnio dla obu lokalizacji wynosił: Wyspa Chrząszczewska — $5,63 \times 10^{-4}$, Osobnica — $1,46 \times 10^{-4}$.

W składzie WWA zbadanych gleb dominującymi węglowodorami są fluoranten i piren (tab. 5). W profilu WWA próbek o bardzo wysokiej zawartości WWA największy udział ma trójwartościowy fenantren, który jest głównym składnikiem wśród niepodstawionych WWA w eksploatowanej ropie naftowej z obu złóż (*op.cit.*). W próbkach gleb o wysokiej zawartości WWA stwierdzono także duży udział fluorenu (fig. 7); w składzie WWA większości gleb udział tego węglowodoru jest bardzo mały. Jest to związane z tym, że ropa naftowa charakteryzuje się

Tabela 6

**Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach
w strefie oddziaływania hut**

Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils from an impact zone of smelters

Węglowodór	Huta miedzi „Legnica” (n = 12)	Huta aluminium „Konin” (n = 8)
	[ppm]	
Acenaftylen (Ace)	<u>0,001–0,019</u> 0,010	<u>0,003–0,012</u> 0,006
Acenaften (Acf)	<u>0,002–0,022</u> 0,014	<u>0,007–0,083</u> 0,023
Fluoren (Fl)	<u>0,003–0,034</u> 0,022	<u>0,007–0,056</u> 0,019
Fenantren (Fen)	<u>0,044–0,506</u> 0,235	<u>0,047–0,45</u> 0,168
Antracen (Ant)	<u>0,01–0,158</u> 0,046	<u>0,006–0,094</u> 0,031
Fluoranten (Flu)	<u>0,054–1,115</u> 0,365	<u>0,101–0,913</u> 0,337
Piren (Pir)	<u>0,042–0,824</u> 0,276	<u>0,073–0,755</u> 0,265
Benzo(a)antracen (BaA)	<u>0,028–0,573</u> 0,164	<u>0,043–0,501</u> 0,164
Chryzen (Ch)	<u>0,058–0,629</u> 0,269	<u>0,078–0,673</u> 0,269
Benzo(b)fluoranten (BbF)	<u>0,036–0,481</u> 0,191	<u>0,089–0,898</u> 0,333
Benzo(k)fluoranten (BkF)	<u>0,019–0,302</u> 0,106	<u>0,044–0,513</u> 0,183
Benzo(e)piren (BeP)	<u>0,033–0,349</u> 0,144	<u>0,063–0,69</u> 0,233
Benzo(a)piren (BaP)	<u>0,019–0,477</u> 0,138	<u>0,04–0,609</u> 0,190
Perylen (Per)	<u>0,005–0,123</u> 0,032	<u>0,004–0,162</u> 0,043
Indeno(1,2,3-cd)piren (IndP)	<u>0,005–0,07</u> 0,025	<u>0,01–0,146</u> 0,043
Dibenzo(ah)antracen (DahA)	<u>0,02–0,336</u> 0,118	<u>0,056–0,715</u> 0,216
Benzo(ghi)perylene (Bper)	<u>0,022–0,297</u> 0,111	<u>0,051–0,719</u> 0,204
Σ WWA	<u>0,40–6,08</u> 2,27	<u>0,796–7,83</u> 2,73

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n — liczba próbek

wysoką zawartością tych niepodstawionych poliarenow (fig. 8). W próbkach gleb zanieczyszczonych w wyniku eksploatacji ropy naftowej zwraca uwagę stosunkowo mały udział benzo(b)fluorantenu oraz chryzenu w składzie oznaczonych WWA w porównaniu do gleb zanieczyszczonych przez emisję z zakładów przetwarzających węgiel kamienny.

Rafineria ropy naftowej. Na terenie rafinerii w Gorlicach najwyższą zawartość WWA stwierdzono w glebach pobranych w pobliżu zbiornika manipulacyjnego, przekraczała ona kilka ppm i była kilkunastokrotnie wyższa niż zawartość WWA w glebach w pobliżu kolumny rektyfikacyjnej. W przerabianej i przetwarzanej ropie naftowej obecna jest pewna ilość niepodstawionych WWA, które mogą przenikać do środowiska podczas transportu, przeładunku, magazynowania, destylacji, w trakcie krakowania i reformingu rop naftowych oraz przy produkcji paliw i innych produktów rafinacji. Zawartość węgla organicznego w zbadanych próbkach wahała się od 1,87 do 7,67%, a stosunek $\sum 17$ WWA/TOC — od $0,20 \times 10^{-4}$ do $1,24 \times 10^{-4}$ (tab. 2).

Profile WWA gleb pobranych w pobliżu kolumny rektyfikacyjnej i zbiornika manipulacyjnego są bardzo zróżnicowane. W obu próbkach gleb pobranych koło zbiornika manipulacyjnego zwraca uwagę bardzo duży udział sześciopierścieniowych WWA i benzo(e)pirenu nie obserwowany w innych próbkach glebowych (fig. 9), podczas gdy w glebach w pobliżu kolumny rektyfikacyjnej przeważa fenantren i chryzen. Duży udział fenantrenu w glebach związany jest niewątpliwie z dużym udziałem tego węglowodoru w składzie niepodstawionych WWA ropy naftowej.

Huta miedzi. Zawartość sumy oznaczonych WWA w zbadanych glebach wynosiła 0,401–6,081 ppm (tab. 6). Próbkę pobrane ze strefy ochronnej wykazywały mniejszą zmienność zawartości $\sum 17$ WWA niż próbki pobrane na terenie zakładu. Zawartości WWA stwierdzone we wszystkich zbadanych próbkach gleb były wyższe od zawartości obserwowanych w niezanieczyszczonych glebach, wynoszących zazwyczaj poniżej 0,2 ppm. Próbkę ze strefy ochronnej zawierały 1,26–3,06 ppm $\sum 17$ WWA (średnio 2,05 ppm), przy zawartości węgla organicznego w zakresie 1,54–3,11% ($\sum 17$ WWA/TOC wynosiła $0,81 \times 10^{-4}$ – $1,09 \times 10^{-4}$). Próbkę gleb pobrane na terenie zakładu charakteryzowały się dużo większym zróżnicowaniem zawartości sumy zbadanych WWA i wahały się od 0,40 do 6,08 ppm (średnio 2,42 ppm) i zawierały 0,73–2,36% węgla organicznego; stosunek $\sum 17$ WWA /TOC wahał się od $0,48 \times 10^{-4}$ do $6,99 \times 10^{-4}$.

W profilu WWA gleb dominuje fluoranten, piren oraz chryzen (tab. 6). Zaobserwowano zróżnicowany udział niektórych ze zbadanych związków w składzie WWA. Wszystkie próbki gleb, poza jedną, pobrane na terenie huty charakteryzują się wyższą zawartością chryzenu i niższą zawartością fenantrenu niż próbki gleb ze strefy ochronnej (fig. 10). Gleby na terenie i w strefie oddziaływania huty miedzi „Legnica” charakteryzują się względnie wyższym udziałem fluorantenu, pirenu, chryzenu i fenantrenu w składzie oznaczonych WWA w porównaniu do gleb z terenów rolniczych i leśnych (Bojakowska, Sokołowska, 1998; Maliszewska-Kordybach, 2000b). Źródłem chryzenu i fenantrenu w glebach w rejonie huty miedzi mogą być łupki bitumiczne, w składzie których dominującymi niepodstawionymi węglowodorami aromatycznymi są chryzen, fenantren oraz benzo(e)piren i benzo(b)fluoranten (fig. 11).

Huta aluminium. Zawartość $\sum 17$ WWA w glebach w strefie oddziaływania huty mieści się w zakresie od 0,796 do 7,826 ppm i jest wyraźnie podwyższona w stosunku do gleb niezanieczyszczonych (tab. 6). Zawartość węgla organicznego w zbadanych próbkach gleb wahała się od 0,58 do 2,67% ppm, przy stosunku $\sum 17$ WWA/TOC $0,51 \times 10^{-4}$ – $5,71 \times 10^{-4}$ (tab. 2).

Spektrum WWA gleb w strefie oddziaływania huty charakteryzuje się wysoką zawartością benzo(b)fluorantenu, fluorantenu, chryzenu i pirenu. Widoczny jest też względnie duży udział

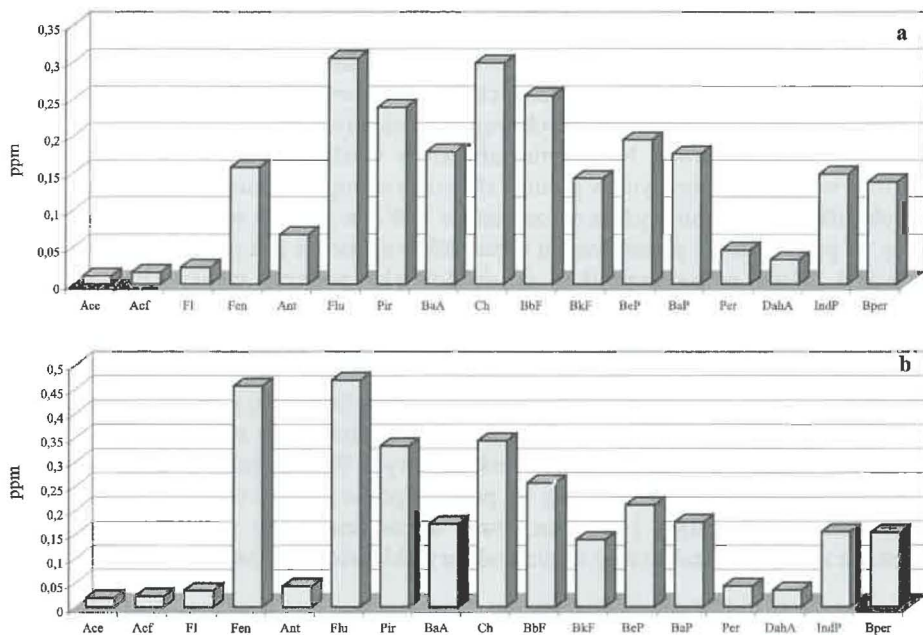


Fig. 10. Spektrum WWA w próbkach gleby w strefie oddziaływania huty „Legnica” (a) i w strefie ochronnej (b)

PAH spectrum in soils from an impact zone (a) and protected zone (b) of copper smelter “Legnica”

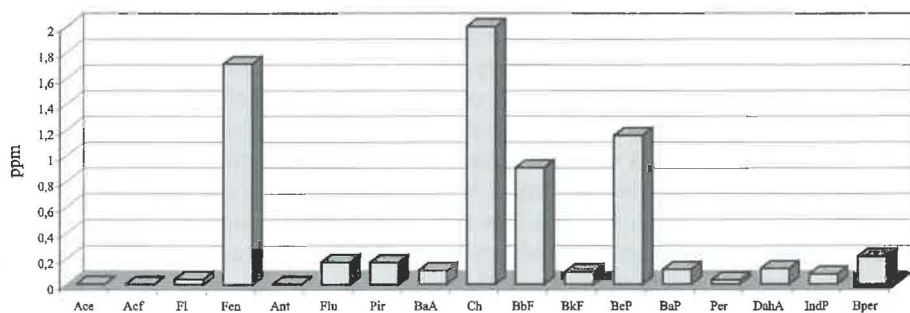


Fig. 11. Spektrum WWA w łupkach miedzionośnych; średnie zawartości węglowodorów w sześciu próbkach łupków z kopalń „Polkowice” i „Lubin”

PAH spectrum in copper-bearing bituminous shales; average contents in six shale samples from “Polkowice” nad “Lubin” mines

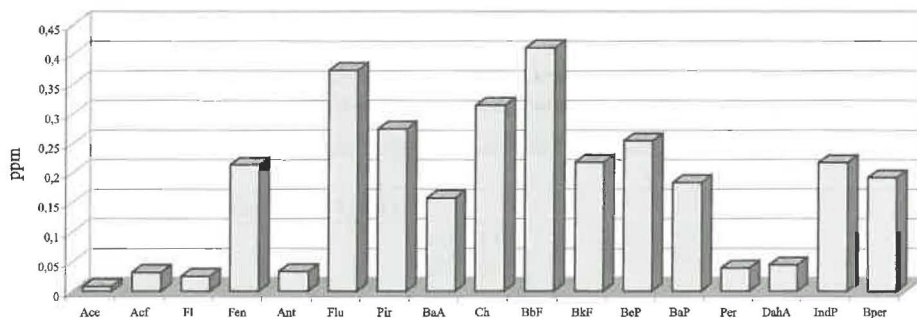


Fig. 12. Spektrum WWA w glebie ze strefy oddziaływania huty aluminium „Konin”

PAH spectrum in soils from an impact zone of aluminium smelter “Konin”

sześciopierścieniowych WWA (fig. 12). Spektrum WWA w zbadanych glebach jest zbliżone do spektrum WWA obserwowanego w glebach w pobliżu elektrowni opalanych węglem kamiennym.

Trasa Warszawa–Katowice. Zbadane próbki gleb zawierały 0,34–8,44 ppm wielopierścieniowych węglowodory aromatycznych, a więc więcej niż wynosi ich zawartość w niezanieczyszczonych glebach. Podobne zawartości są odnotowywane w glebach w centrum miast (Jones i in., 1989; Bradley i in., 1994; Wcisło, 1998). W próbkach pobranych w odległości 0,5 i 1,0 m od krawędzi jezdni zawartość WWA była wyższa od stwierdzonych w próbkach pobranych w odległości 5 i 10 m od jezdni. Gleby w pobliżu jezdni zawierały średnio 4,37 ppm $\Sigma 17$ WWA, podczas gdy gleby znajdujące się w odległości do 10 m średnio zawierały 1,08 ppm $\Sigma 17$ WWA (tab. 7); są to zawartości znacznie wyższe od odnotowywanych w glebach niezanieczyszczonych. Zawartość węgla organicznego w próbkach wahała się od 0,69 do 11,5%, a wartość stosunku $\Sigma 17$ WWA/TOC — od $0,19 \times 10^{-4}$ do $1,75 \times 10^{-4}$.

W składzie WWA w próbkach gleb pobranych bliżej jezdni dominującymi składnikami są benzo(b)fluoranten i chryzen (fig. 13). Profil WWA tych próbek charakteryzuje się również względnie większym udziałem indeno(1,2,3,-cd)pirenu oraz benzo(ghi)perylenu w porównaniu do gleb niezanieczyszczonych. W glebach przy autostradach obserwuje się wysoką zawartość benzo(ghi)perylenu; składnik ten uważany jest za wskaźnikowy dla spalin samochodowych (Beak i in., 1991). Większy udział poliarenów o wysokich masach cząsteczkowych może być związany z obecnością w tych glebach materiału pochodzącego nie tylko ze spalania paliw, ale także ze startego asfaltu i opon samochodowych, jak również z wyciekających olejów silnikowych (Wang i in., 2000). W próbkach pobranych dalej od krawędzi jezdni wzrasta udział fluorantenu w składzie WWA. W odległości 10 m od pasa jezdni spektrum WWA gleb jest podobne do profilu WWA gleb miejskich, w których obserwuje się przewagę fluorantenu nad benzo(k)fluorantem (Bradley i in., 1994).

Tabela 7

**Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach
w sąsiedztwie trasy Warszawa–Katowice**

Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbon in soils close to Warszawa–Katowice motorway

Węglowódor	Odległość od jezdni	
	0,5–1,0 m (n = 10)	5–10 m (n = 10)
	[ppm]	
Acenaftylen (Ace)	< 0,001–0,102 0,013	< 0,001–0,005 0,002
Acenaften (Acf)	0,004–0,160 0,031	0,002–0,010 0,004
Fluoren (Fl)	0,006–0,092 0,033	0,003–0,012 0,006
Fenantren (Fen)	0,065–0,732 0,278	0,022–0,160 0,069
Antracen (Ant)	0,010–0,122 0,041	0,003–0,021 0,009
Fluoranten (Flu)	0,163–1,040 0,425	0,039–0,302 0,121
Piren (Pir)	0,175–0,953 0,394	0,031–0,227 0,095
Benzo(a)antracen (BaA)	0,097–0,528 0,259	0,017–0,119 0,058
Chryzen (Ch)	0,180–1,179 0,476	0,034–0,225 0,105
Benzo(b)fluoranten (BbF)	0,226–1,175 0,546	0,043–0,324 0,132
Benzo(k)fluoranten (BkF)	0,087–0,433 0,239	0,015–0,165 0,057
Benzo(e)piren (BeP)	0,121–0,799 0,395	0,023–0,251 0,092
Benzo(a)piren (BaP)	0,132–0,662 0,353	0,020–0,167 0,082
Perylen (Per)	0,030–0,170 0,090	0,002–0,041 0,018
Dibenzo(ah)antracen (DahA)	0,024–0,102 0,056	0,005–0,035 0,017
Indeno(1,2,3-cd)piren (IndP)	0,144–0,679 0,366	0,034–0,250 0,106
Benzo(ghi)perylene (Bper)	0,161–0,749 0,381	0,031–0,265 0,109
Σ WWA	1,81–8,44 4,37	0,34–2,24 1,08

zawartość minimalna – zawartość maksymalna
mediana

n — liczba próbek

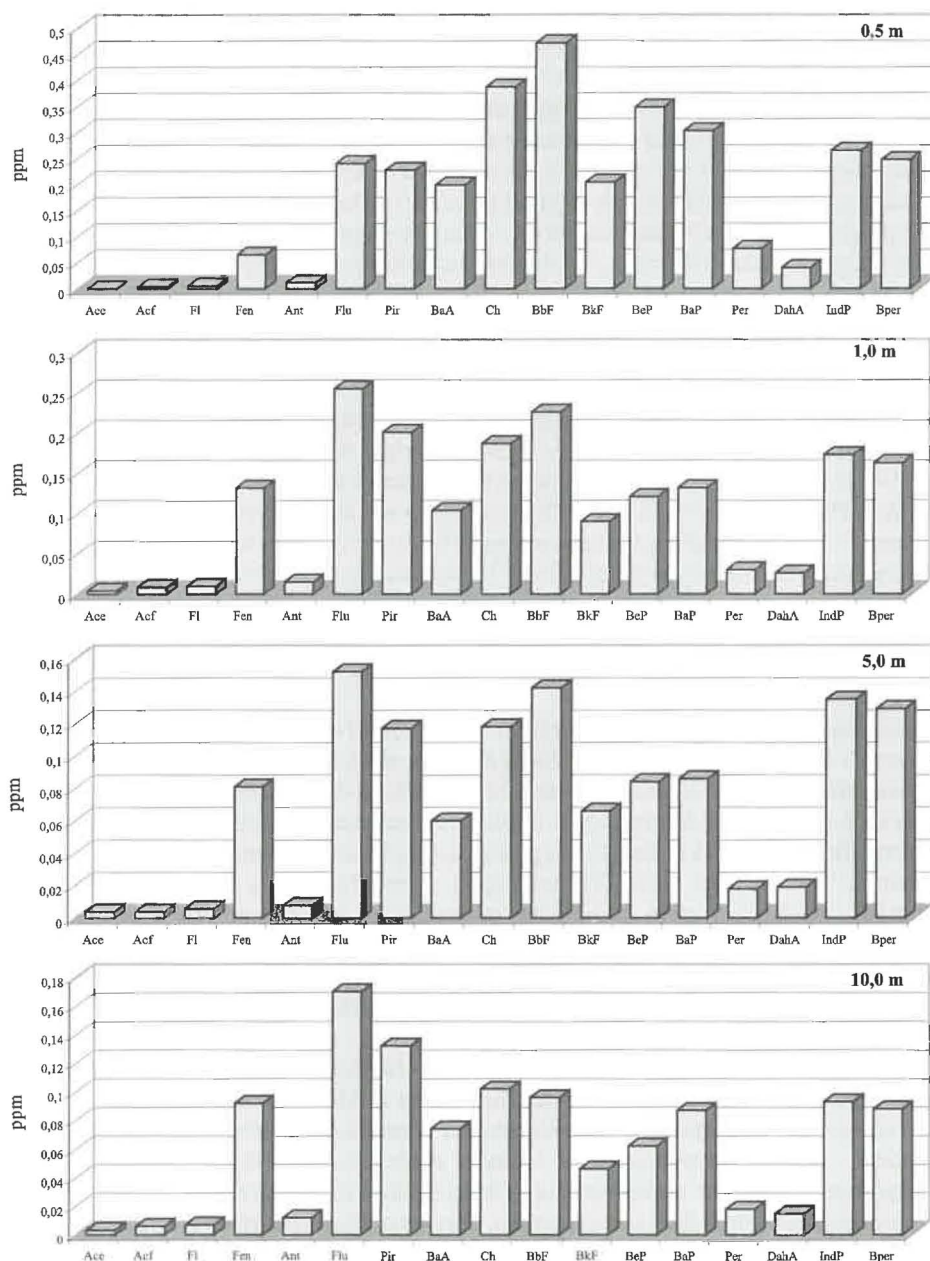


Fig. 13. Spektrum WWA w próbkach gleby przy trasie Warszawa–Katowice w przekroju Tomaszów Mazowiecki

PAH spectrum in soils close to Warszawa–Katowice motorway in section Tomaszów Mazowiecki

PODSUMOWANIE

We wszystkich zbadanych próbkach gleb odnotowano zawartości $\Sigma 17$ WWA wyższe od spotykanych w naturalnych glebach. W niektórych przypadkach były to zawartości podwyższone w nieznacznym stopniu, jak np. w strefie oddziaływania elektrowni, w innych ekstremalnie wysokie, przekraczające kilkadziesiąt lub kilkaset ppm $\Sigma 17$ WWA, np. na terenie starych gazowni, zakładu produkującego sadzę oraz koksowni. Zwraca uwagę niższa zawartość WWA w glebach w strefie oddziaływania elektrowni „Bełchatów”, w której spalane są olbrzymie masy węgla brunatnego, w porównaniu do gleb w strefie oddziaływania elektrowni „Ostrołęka”, która spala dużo mniej węgla kamiennego.

Interesująco w zbadanych glebach przedstawia się zmienność stosunku $\Sigma 17$ WWA/TOC. Zawartość węgla organicznego w glebach niezanieczyszczonych najczęściej mieści się w zakresie 1–3%, a stężenie WWA jest zazwyczaj poniżej 0,2 ppm, stąd stosunek $\Sigma 17$ WWA/TOC w takich glebach nie przekracza $0,1 \times 10^{-4}$. Dlatego można przyjąć, że wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC wyższa od $0,1 \times 10^{-4}$ wskazuje na zanieczyszczenie gleb związkami WWA. Stosunkowo niskie wartości $\Sigma 17$ WWA/TOC (średnio ok. $0,20 \times 10^{-4}$) stwierdzono w glebach przy elektrowni „Bełchatów” i „Kozienice”. Przy pozostałych źródłach emisji WWA wartości $\Sigma 17$ WWA/TOC w glebach były znacznie wyższe, najczęściej powyżej $1,0 \times 10^{-4}$, zwłaszcza na terenie starych gazowni i gliwickiego „Carbochemu”, gdzie średnia wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC w zbadanych glebach była na ogół powyżej 10×10^{-4} (tab. 2). Wartość $\Sigma 17$ WWA/TOC w glebach może więc być bardzo przydatnym wskaźnikiem do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowanie spektrum WWA w glebach występujących przy różnych źródłach zanieczyszczeń, dlatego też ich analiza może dostarczać informacji o pochodzeniu zanieczyszczeń. Zaobserwowano, że w spektrum WWA w glebach pobranych w strefie oddziaływania elektrowni dominującym węglowodorem jest fluoranten, a w glebach na terenie elektrowni „Bełchatów” także fenantren i piren, zaś w glebach na terenie elektrowni „Ostrołęka” i „Kozienice” — chryzen, benzo(b)fluoranten i piren. Ponadto w glebach przy elektrowni „Bełchatów”, opalanej węglem brunatnym zawierającym głównie perylen z grupy badanych związków WWA, zaobserwowano względny wzrost zawartości perylenu w stosunku do innych węglowodorów pięciopierścieniowych, np. benzo(a)pirenu. Natomiast w próbkach gleb pobranych w strefie oddziaływania elektrowni opalanych węglem kamiennym spektrum WWA charakteryzuje się większym udziałem benzo(a)pirenu.

Gleby z terenów zakładów koksochemicznych charakteryzują się dużym udziałem benzo(b)fluorantenu, fluorantenu, benzo(a)pirenu i pirenu w składzie zbadanych niepodstawowych WWA, węglowodorów, które oprócz fluorantenu dominują w spektrum WWA próbek węgla kamiennego. W glebach pobranych z terenów zakładów produkcji sadzy i grafitu udział poszczególnych związków w mieszaninie WWA jest dość zbliżony; charakteryzują się one stosunkowo dużym udziałem fluorantenu, pirenu, chryzenu, fenantrenu i benzo(b)fluorantenu. Choć spektra WWA w próbkach gleb pobranych na terenie gazowni przy różnych obiektach (doły smołowe, aparatownia, piecownia, zbiorniki gazu) są zróżnicowane, łączy je jednak wysoki udział fluorantenu, pirenu i benzo(b)fluorantenu, podobnie jak w innych zakładach przetwarzających węgiel kamienny. Spektra WWA w zanieczyszczonych glebach w sąsiedztwie huty aluminium, których źródłem zanieczyszczenia jest emisja WWA powstających podczas spalania elektrod węglowych, cechuje także wysoka zawartość fluorantenu, benzo(b)fluorantenu i chryzenu.

Tabela 8

**Charakterystyczne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w glebach
w pobliżu różnych źródeł ich emisji**

Characteristic polycyclic aromatic hydrocarbons in soils near different emission sources

Źródło zanieczyszczenia	Dominujące węglowodory w profilu WWA
Elektrownia opalana węglem brunatnym	Fenantren, piren, perylen
Elektrownia opalana węglem kamiennym	Fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren
Zakłady koksochemiczne	Fluoranten, piren, fenantren, benzo(b)fluoranten
Zakłady gazownicze	Fluoranten, piren, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)-piren, benzo(ghi)perylen
Produkcja sadzy i grafitu	Fluoranten, piren, fenantren, benzo(b)fluoranten
Eksploatacja ropy naftowej	Fluoranten, fenantren, fluoren
Rafineria ropy naftowej	Fenantren, fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(ghi)perylen
Huta miedzi	Fluoranten, piren, chryzen
Huta aluminium	Benzo(b)fluoranten, fluoranten, benzo(a)piren, chryzen
Trasa szybkiego ruchu	Benzo(b)fluoranten, chryzen, indeno(1,2,3-cd)piren, benzo(ghi)perylen

„Fingerprints” WWA w glebach pobranych w pobliżu otworów eksploatacyjnych ropy naftowej charakteryzuje się wyraźnie podwyższoną zawartością fenantrenu i fluorenu względem benzo(b)fluorantenu i chryzenu w porównaniu do gleb z terenów elektrowni, gazowni czy koksowni. Zaś w strefie oddziaływania huty miedzi w profilu WWA gleb widoczny jest wzrost zawartości fenantrenu i chryzenu, związków dominujących w „fingerprints” WWA w łupkach miedzionosnych. Charakterystyczne związki WWA w glebach zanieczyszczonych przez różne źródła ich emisji przedstawiono w tabeli 8.

Analiza otrzymanych wyników pozwala wnioskować, że spektrum WWA w glebach zanieczyszczonych tymi związkami zależy w pewnym stopniu od składu WWA w przetwarzanych surowcach. Wskazuje na to podwyższony udział węglowodorów charakterystycznych dla przetwarzanych surowców w spektrum WWA w zbadanych glebach.

Praca została wykonana w ramach grantu KBN 9 T12B 015 19.

LITERATURA

- BEAK S.O., FIELD R.A., GOLDSTONE M.E., KIRK P.W., LESTER J.N., PERRY R., 1991 — A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behaviour. *Water, Air, Soil Poll.*, **54**, : 279–297.
- BENCE A., KVENVOLDEN K., KENNICUTT M., 1996 — Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound Alaska, after the Exxon Valdez oil spill — a review. *Org. Geochem.*, **24**, 1: 7–42.
- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., SOKOŁOWSKA G., 2000 — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1998–1999. *Bibl. Monit. Środ. 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.
- 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.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 1999 — Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian Sediment.
- 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.
- HALSALL C., BARRIEL L., FELLIN P., MUIR D., BILLECK B., LOCKHART L., ROVINSKY F., KONONOV E., PASTUKHOV B., 1997 — Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 12: 3593–3599.
- HARVEY R., 1998 — Environmental chemistry of PAHs. *In: PAHs and related compounds* (A. Neilson, ed.): 1–54. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- HOWSAM M., JONES K., 1998 — Sources of PAHs in the environment. *Ibidem*: 137–174.
- 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.
- LAVRIC J., SPANGENBERG J., 2002 — Aromatic hydrothermal petroleum from a mercury deposit (Idrija, Slovenia). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 15A: A435.
- LICHTFOUSE E., BUDZIŃSKI H., GARRIGUES P., EGLINTON T., 1997 — Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: ¹³C, ¹⁴C and biomarker evidence. *Org. Geochem.*, **26**, 5–6: 353–359.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 1993 — Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów 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. *Appl. 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., 2000a — Organic contaminants in agricultural soils in central and east European countries as compared to west European countries; example of PAHs. In: Soil quality, sustainable agriculture and environmental security in central and eastern Europe (M. Wilson, B. Maliszewska-Kordybach, eds.): 49–60. Kluwer Acad. Publ., the Netherlands.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., 2000b — Polycyclic aromatic hydrocarbons in agroecosystems — example of Poland. *Polycyclic aromatic compounds*, **21**: 287–295.
- McGRODDY S., FARRINGTON J., 1995 — Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 6: 1542–1550.
- 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.
- MIMURA K., ARAO T., SUGIURA M., SUGISAKI R., 2002 — Shock reaction of phenanthrene. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 15A: A513.
- MIRON M., 1997 — Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. Inst. Gospod. Odpad., Katowice.
- NARAOKA H., MITA H., KOMIYA M., SHIMOYAMA A., 2002 — δ of individual PAHs from the Murchinson and an Antarctic carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 15A: A546.
- 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.
- PU F., 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.
- 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.
- SUN Y., XU S., 2002 — High molecular weight polynuclear aromatic hydrocarbons as indicators for high temperature alteration of reservoired oil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 15 A: 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.
- 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.
- WCISŁO E., 1998 — Soil contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Poland — a review. *Pol. J. Environ.*, **7**, 5: 267–272.

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are numerous and very diversified group of compounds ubiquitously found in small amounts in all environmental systems. It is assumed that polycyclic aromatic hydrocarbons are released to the environment mainly during an incomplete combustion of organic materials in natural and anthropogenic processes. Nowadays, the biggest PAH amounts 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 coking and gas plants, oil refineries, steel industry, aluminium and copper smelters.

Concentrations of seventeen unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons and total organic carbon (TOC) were determined in samples of soils collected in plant and factory areas and their protection zones, where raw organic-rich materials — hard coals, lignite, oils and bituminous shales are combusted or processed. Soil samples were collected to the depth of 0–20 cm in the following localities (Fig. 1): the power plant “Ostrołęka”, “Kozienice” and “Bełchatów”, the coking plant “Przyjaźń” in Dąbrowa Górnicza and the closed coking plant in Wałbrzych, three ancient closed gasworks in kujawsko-pomorskie voivodeship (province), soot and graphite production plants in Racibórz and Gliwice, oil exploitation boreholes of Osobnica and Kamień Pomorski deposits, refinery “Glimar” in Gorlice, copper smelter “Legnica” and aluminum smelter “Kopin”, as well as along Warszawa–Katowice motorway.

In the soil samples collected in “Bełchatów” power plant area (brown coal-fired) PAHs show relatively small contents, in spite of burning large quantities of brown coals in this power plant. PAH concentration was within the range of 0.12 to 0.81 ppm (Table 1). The PAHs/TOC ratios varied from 0.08×10^{-4} – 0.60×10^{-4} (with a mean value of 0.20×10^{-4}) (Table 2). Fluoranthene and phenanthrene > pyrene > benzo(b)fluoranthene were the prevailing hydrocarbons in PAH profile, although they occurred in small concentrations (Fig. 2). The higher perylene contents in comparison to that hydrocarbon contents in other soils are noteworthy. PAH contents were higher in the “Ostrołęka” power plant area and were ranging from 0.37 ppm to 3.65 ppm (Table 1). Although the burnt hard coals contain nearly two times more PAHs, the quantity of the coal burnt in this power plant is considerably lower than in the “Bełchatów” power plant. The PAHs/TOC ratio was 0.06×10^{-4} – 0.80×10^{-4} , and values higher than 1×10^{-4} were detected in soil samples containing above 1 ppm of PAHs. The PAH contents in soils near power plant “Kozienice” were within the range of 0.12 ppm to 0.69 ppm. Compared to the “Bełchatów” power plant area soils, the “Ostrołęka” and “Kozienice” power plant area soils reveal a great share of 5- and 4-rings hydrocarbons making up a characteristic PAH “fingerprints”. Fluoranthene, chrysene and benzo(b)fluoranthene are prevailing PAH spectrum. A significant share of benzo(a)pyrene in composition of determined hydrocarbons (Fig. 2) is observed. This PAH profile is similar to that in a hard coal of Lublin Coal Basin, which is characterized by a relatively great share of these unsubstituted PAHs (Fig. 3).

The soil samples collected in a coking plant area, revealed PAH concentration in the range of 0.41 ppm – 307.1 ppm (Table 3). The PAHs/TOC ratio ranged from $<0.01 \times 10^{-4}$ to 83.61×10^{-4} , whereas in soils with high PAH levels the PAHs/TOC ratio was 100–1000 times higher in compared to unpolluted soils. Phenanthrene, fluoranthene, pyrene and benzo(b)fluoranthene were predominating compounds in PAH spectrum in the coking plant area soil in Dąbrowa Górnicza (Fig. 4). The soils around old gasworks sites are highlighted by very high PAH contents. The soil samples collected near to gas tanks, tar tanks and gas production oven showed the PAH concentrations in the range of several tens – several thousands ppm (Table 4). The most elevated PAH levels were detected in soil samples collected near tar tanks and only a bit smaller near gas tanks. In general, the studied soils were characterized by high contents of organic carbon and the average PAHs/TOC ratio varied from 9.7×10^{-4} – 55.9×10^{-4} . Among the studied polyarenes 4-rings compounds, fluoranthene and pyrene were prevailing. Very high concentrations of benzo(a)pyrene, often exceeding permissible levels for industrial lands, were detected in nearly all of the samples. A diverse spectrum of PAHs at different gasworks was observed, but in all cases fluoranthene and pyrene were prevailing compounds in PAH profiles (Fig. 5).

The soil samples collected from an impact zone of graphite production plant in Racibórz revealed PAH contents in the range of 9.49 ppm – 80.77 ppm. In the soils near the soot production plant in Gliwice, the PAH concentrations varied from 1.89–715.3 ppm. The PAHs/TOC ratio was within the range 1.94×10^{-4} – 5.6×10^{-4} and 1.72×10^{-4} – 311.65×10^{-4} , respectively. In the soils studied the PAH spectra were different. In the PAH profile of soils from Racibórz fluoranthene, pyrene and benzo(b)fluoranthene were prevailing polyarenes. The PAH spectra of “Carbochem” soils were characterized by higher share of fluoranthene, pyrene and phenanthrene (Fig. 6)

In soils collected near oil exploitation boreholes of Kamień Pomorski and Osobnica deposits, PAH concentrations ranged from 0.108–131.2 and 0.184–43.13, respectively (Table 5). The average PAHs/TOC ratio was 5.63×10^{-4} and 1.46×10^{-4} , respectively. In soil samples with high contents of polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH spectrum showed a higher share of phenanthrene and fluorene (Fig. 7). The considerable shares of phenanthrene and fluorene in PAH spectrum of these soils are undoubtedly connected with that in the composition of unsubstituted PAH in crude oils (Fig. 8). In the area of a refinery, high contents of PAHs (several ppm), were identified close to manipulation tank. They were greater than those near a rectifying column. A total organic content was in the range of 1.87–7.67%, and PAHs/TOC ratio varied from 0.20×10^{-4} to 1.24×10^{-4} . The PAH profiles of soils taken near the manipulation tank and the rectifying column are diverse. It should be stressed that the soil samples collected near the manipulation tank show a great share of six-ring compounds and benzo(e)pyrene (not observed in other samples) whereas in the soils near the rectifying column phenanthrene and chrysene prevailed (Fig. 9).

In the soils of copper smelter area and its protected zone, concentrations of the determined PAH ranged from 0.401 ppm to 6.081 ppm and were higher than those observed in unpolluted soils (Table 6). The smelter area soils are characterized by PAHs/TOC ratio in the range of 0.81×10^{-4} – 1.09×10^{-4} and the protected zone soils — 0.48×10^{-4} – 6.99×10^{-4} . Fluoranthene, pyrene, chrysene and phenanthrene are prevalent in the PAH spectrum of these soils (Fig. 8). All soil samples collected in the smelter area are characterized by higher content of chrysene and smaller contents of phenanthrene compared to the soil samples collected in the impact zone (Fig. 10). PAH “fingerprints” in soils in the “Legnica” smelter area and their protected zone are distinguished with relatively higher levels of chrysene and phenanthrene. The source of these hydrocarbons in soils of the area of copper smelter may be linked to processed bituminous shales (Fig. 11). In the soils of protected zone of aluminum smelter, the PAH concentrations varied from 0.796 ppm to 7.826 ppm, the TOC contents — from 0.58% to 2.67%, and $\Sigma 17$ WWA/TOC — from 0.51×10^{-4} to 5.71×10^{-4} . The PAH spectra in soils were characterized by high share of benzo(b)fluoranthene, fluoranthene and pyrene and were similar to that observed in the soils near the hard coal burning power plant (Fig. 12).

In the soil samples collected along Warszawa–Katowice motorway, PAH contents varied from 0.34 ppm to 8.442 ppm (Table 7); soils collected closer to the road shoulder showed higher PAH concentrations. $\Sigma 17$ WWA/TOC ratios ranged from 0.19×10^{-4} to 1.75×10^{-4} . Benzo(b)fluoranthene and chrysene are prevailing polyarenes in the PAH spectrum of soils collected nearest the road shoulder. The increased level of fluoranthene in the PAH spectrum with the increase of distance from the road is noted (Fig. 13).

In general, organic carbon contents in the unpolluted soil are in the range of 1–3% and the PAH contents do not exceed 0.2 ppm; hence the PAHs/TOC ratio does not exceed 0.1×10^{-4} . It may be assumed that the PAHs/TOC ratio higher than 0.1×10^{-4} indicates pollution of soils by PAHs. Of the sites studied, only soils near the “Bełchatów” power plant showed the relatively low PAHs/TOC ratio (0.20×10^{-4}). In the remaining sites, PAHs/TOC ratio was higher, usually exceeding 1×10^{-4} . The PAHs/TOC ratio may be a useful index for assessing the degree of soil pollution.

The conducted studies showed diversity of PAH spectrum in soils near different pollution sources. The analysis of PAH may provide information about the origin of PAH sources. The PAH spectrum of soils around power plant contains such unsubstituted polyarenes as fluoranthene and pyrene; soils near brown coal-fired power plant are featured by a relative increase of perylene compared to other hydrocarbons observed. On the other hand, the PAH spectrum of the soils collected near of hard coal-fired power plant is charac-

terized by a great share of benzo(b)fluoranthene, chrysene and benzo(a)pyrene. Furthermore, PAH soil spectrum close to hard coal-fired power plant, and in gasworks area and coking plant sites, are more similar to that in hard coal, which are distinguished by relatively high contents of fluoranthene, pyrene, benzo(b)fluoranthene. Moreover, in the copper smelter area an increase of phenanthrene and chrysene (prevailing PAH compounds in copper-bearing shales) is recorded in spectrum of the PAH. A considerable share of phenanthrene in soils collected near the rectifying column is undoubtedly connected with that in unsubstituted PAH in crude oils. The results obtained allows to assume that the PAH spectrum in soils near industrial plants depends to some extent on the types PAH occurring in the processed raw materials.