

Skład wielopierściovych węglowodorów aromatycznych w glebach strefy oddziaływania Huty Miedzi „Legnica”

Izabela Bojakowska*, Gertruda Sokolowska*

Composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of the “Legnica” copper-works influence zone. *Prz. Geol.*, 50: 1180–1184.

Summary. Due to the lack of total insulation and air-tight sealing of dressing and processing, the copper heat from organic-rich ore concentrates is a source of airborne pollutants including polycyclic aromatic hydrocarbons. The soil samples from the area of the “Legnica” copper-works and their protection zone, the sediment samples from the Pawłówka Stream (receiving copper-works water), and the copper-bearing shale samples from the Polkowice and Lubin mines were analyzed for 17 non-substituent PAHs, i.e., acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(e)pyrene, perylene, indeno(1,2,3-c,d)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(ghi)perylene. The soils within the copper-works and their influence zone contain high concentrations of PAHs reaching about 2.26 ppm, and the Pawłówka Stream sediments even over 8.8 ppm. Of the aryls examined, fluoranthene, pyrene, chrysene, phenanthrene are prevalent both in soils and river sediments. The content of PAHs in the soils of the copper-works influence zone differs from that observed in arable and forest soils and river sediments of Poland. The elevated concentrations of chrysene and phenanthrene can be linked to the high proportion of these compounds in PAHs of the processed copper-bearing shales. The raised levels of pyrene and fluoranthene may be caused by their emission to the environment as a result of hard coal burning by the local heat generating plants. The coals mentioned above are enriched in fluoranthene and pyrene prevailing among the non-substituent PAHs.

Key words: soils, polycyclic aromatic hydrocarbons, copper-works

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne niepodstawione (WWA) są grupą związków organicznych, których występowanie w środowisku jest badane ze względu na rakotwórcze oddziaływanie na organizmy zwierzęce niektórych spośród nich m.in. benzo(a)pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(ah)antracenu i benzo(ghi)perylenu (Cavalieri & Rogan 1998; Maagd & Vethaak, 1998). WWA w niewielkich ilościach są szeroko rozpowszechnione w środowisku; są one naturalnym składnikiem skał bogatych w substancję organiczną — węgla kamiennych i brunatnych, torfów, łupków bitumicznych, rop naftowych (Bojakowska & Sokolowska, 2001a, b; Simoneit & Fetzer, 1996; Wang & Simoneit, 1991). Poliareny te powstają przede wszystkim podczas nie-

całkowitego spalania materii organicznej w naturalnych i antropogenicznych procesach. Intensywny rozwój przemysłu i motoryzacji spowodował znaczny wzrost emisji WWA do środowiska przyrodniczego. Głównym źródłem uruchamiania WWA do środowiska są: spalanie benzyn, spalanie drewna, hutnictwo aluminium oraz wysokotemperaturowe procesy przetwarzania skał bogatych w substancję organiczną (Howsam & Jones, 1998; Næs & Oug, 1997; Miguel i in., 1998; McDonald i in., 2000). Zaobserwowano, 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 drastyczny wzrost zawartości WWA w lodzie powstałym w ostatnich 100 latach, co łączy się z równoczesnym wzrostem eksploatacji i wykorzystania węgla i ropy naftowej (Halsall i in., 1997).

Hutnictwo miedzi, jak każdy przemysł hutniczy, ze względu na niemożność całkowitego odizolowania i hermetyzacji procesów przerobczych (suszenie koncentratów,

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

brykietowanie z dodatkiem koksu i żużla) oraz przetwórczych (wytop kamienia miedziowego, konwertowanie miedzi) jest źródłem emisji zanieczyszczeń do środowiska. Zanieczyszczenie gleb w strefie oddziaływania Huty Miedzi (HM) „Legnica” jest wynikiem długotrwałej emisji zanieczyszczeń przez hutę, zwłaszcza w latach siedemdziesiątych, kiedy emisja pyłów była bardzo wysoka. Jeszcze w 1990 r. emisja pyłów z zakładu przekraczała 6 tys. Mg; w 1995 r. była obniżona blisko 60-krotnie, a w następnym roku — do 22,4 Mg (Baran i in., 1996; Rajczakowska & Filak, 1997). W składzie emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń są obecne nie tylko metale — ołów, miedź czy rtęć, ale także szkodliwe związki z grupy poliarenow. Ich źródłem jest przede wszystkim spalana substancja organiczna, zawarta w przetwarzanych w HM „Legnica” koncentratkach miedziowych, charakteryzujących się 5–8% zawartością węgla organicznego — TOC (łupki miedziowe występujące w złożu zawierają średnio — 8,04% TOC, dolomity — 0,72% TOC, piaskowce — 0,4% TOC; Kucha & Mayer, 1996; Kotarski & Mrowiec, 1996). Badania niepodstawionych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach legnicko-głogowskiego okręgu miedziowego wykazały wyraźnie podwyższoną zawartość tych poliarenow w sąsiedztwie huty (Lis i in., 1999).

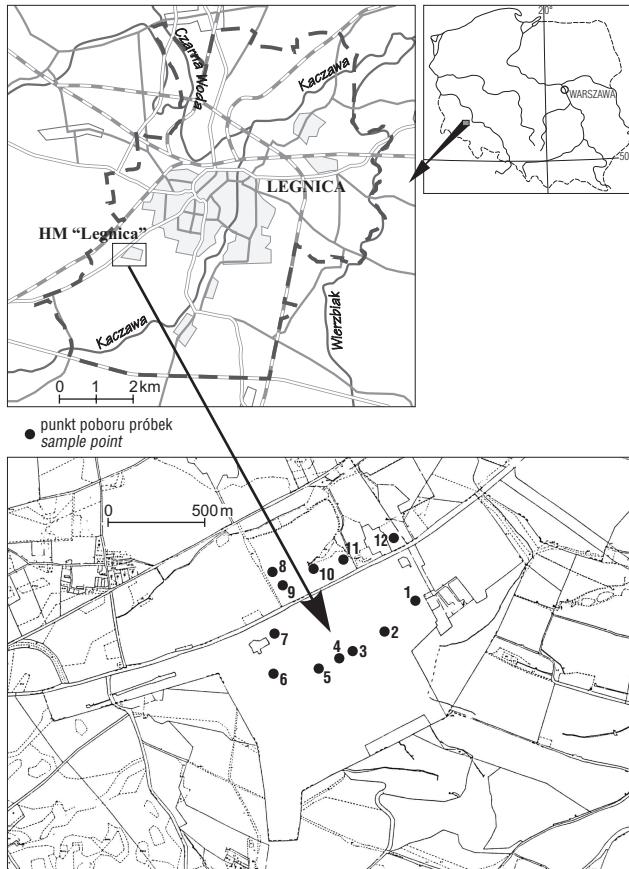
Przeważająca ilość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wyemitowanych do atmosfery, ze względu na niskie ciśnienie par większości tych związków, jest natychmiast kondensowana i adsorbowana na powierzchni cząstek; najczęściej są one związane z cząstkami o wielkości 0,5–1,0 μm (Zheng & Fang, 2000). Usuwane z atmosfery WWA docierające na powierzchnię ziemi wraz

z suchymi i mokrymi opadami i są zatrzymywane przede wszystkim w warstwie próchnicznej, ze względu na ich bardzo małą rozpuszczalność oraz podatność na wymywanie, a tylko w niewielkim stopniu przemieszczają się w głąb profilu glebowego (Miroń, 1997). Zawartość i skład mieszaniny WWA w glebie jest wypadkową depozycji tych związków z atmosfery i procesów przebiegających w glebie: powstawania nowych związków w wyniku rozkładu szczątków organicznych, mikrobiologicznej degradacji związków WWA, sorpcji, fotoutleniania oraz ulatniania się związków o niższych masach cząsteczkowych (Neilson & Allard, 1998; Miroń, 1997).

Zakres i metody badań

Huta Miedzi „Legnica” jest zlokalizowana w południowo-zachodniej części miasta. Występujące tutaj gleby, powstałe na utworach lessopodobnych, charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością frakcji spławalnych oraz odczynem obojętnym lub zasadowym, typowym dla obszarów miejskich i przemysłowych (Lis i in., 1999). Do badań pobrano 7 próbek gleb z terenu huty wzdłuż linii o przebiegu NE-SW (przy wydziale elektrorefinacji miedzi, obok wydziału metalurgicznego, w sąsiedztwie fabryki kwasu siarkowego, obok zakładu doświadczalnego metalurgii metali kolorowych oraz z terenu przy lokomotywni), 5 próbek gleb ze strefy ochronnej oraz jedną próbkę osadu z potoku Pawłówka, który jest odbiornikiem ścieków z huty, do którego jest wnoszony także spływ powierzchniowy ze strefy oddziaływania huty (ryc. 1). Badaniami objęto także sześć próbek łupków miedzionośnych z kopalni Polkowice i Lubin.

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczono w ekstraktach dichlorometanowych uzyskanych z próbek gleb, łupków i osadu przy użyciu aparatu SOXTEC, metodą ekstrakcji ciecz-ciało stałe. Ekstrakty po odsiarczeniu przy użyciu miedzi zatężano w aparacie TurboVap (technika ze spiralnym nadmuchem azotu). Analizy chromatograficzne wykonano przy użyciu chromatografu gazowego (5890II) z detektorem spektrometrem mas (5971) GC/MSD firmy Hewlett-Packard. Rozdzielenie oznaczanych związków wykonano na niepolarniej kolumnie kapilarnej HP-5MS (długość 25 m, średnica 0,20 mm, film 0,33 μm (5%)-difenyl-(95%)-dimetylopolisiloksanu) stosując przyrost 10°C/min w zakresie temperatur 70°C–200°C i przyrost 2,5°C/min w zakresie temperatur 200°C–300°C oraz z detektorem spektrometrem mas pracującym w temperaturze 280°C, w trybie SIM. Analizy wykonano metodą wzorca zewnętrznego z zastosowaniem certyfikowanych standardów: mieszanki PM-612 firmy ULTRA Scientific oraz czystych substancji benzo[e]pirenu i perylenu firmy Promochem. W uzyskanych ekstraktach oznaczono zawartość 17 związków (15 z nich znajduje się na tzw. „liście” WWA zalecanych przez US EPA (*United States Environmental Protection Agency*) do oznaczania w środowisku przyrodniczym): acenaftylenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(ghi)perylenu; oraz benzo(e)pirenu i perylenu. Pierwszy z nich wykazuje właściwości rakotwórcze, a drugi, ze względu na to, że



Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek gleb
Fig. 1. Location of sampling sites

Tab. 1. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych
Table 1. Polycyclic aromatic hydrocarbon contents

Węglowódor	Gleby n=12	Łupki miedziowe n=6	Osad Pawłowski n=1
	ppm		
Acenaftylen (Ace)	0,001–0,019 0,010	<0,001–0,003 0,002	0,111
Acenaften (Acf)	0,002–0,022 0,014	<0,001–0,007 0,002	0,216
Fluoren (Fl)	0,003–0,034 0,022	<0,001–0,207 0,039	0,36
Fenantren (Fen)	0,044–0,506 0,235	0,714–2,837 1,708	1,471
Antracen (Ant)	0,01–0,158 0,046	<0,001–0,005 0,003	0,329
Fluoranten (Flu)	0,054–1,115 0,365	0,023–0,442 0,175	1,289
Piren (Pir)	0,042–0,824 0,276	0,065–0,233 0,172	0,959
Benz[<i>a</i>]antracen (BaA)	0,028–0,573 0,164	0,01–0,355 0,109	0,507
Chryzen (Ch)	0,058–0,629 0,269	0,94–3,892 1,999	0,799
Benzo[<i>b</i>]fluoranten (BbF)	0,036–0,481 0,191	0,08–2,808 0,906	0,528
Benzo[<i>k</i>]fluoranten (BkF)	0,019–0,302 0,106	0,004–0,316 0,101	0,242
Benzo[<i>e</i>]piren (BeP)	0,033–0,349 0,144	0,597–1,615 1,154	0,388
Benzo[<i>a</i>]piren (BaP)	0,019–0,477 0,138	0,041–0,161 0,115	0,381
Perylen (Per)	0,005–0,123 0,032	0,022–0,049 0,033	0,091
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]piren (IndP)	0,02–0,336 0,118	<0,005–0,24 0,078	0,268
Dibenz[<i>ah</i>]antracen (DahA)	0,005–0,07 0,025	0,036–0,251 0,121	0,066
Benzo[<i>ghi</i>]perylene (Bper)	0,022–0,297 0,111	0,087–0,333 0,218	0,285
Suma WWA	0,401–6,081 2,266	2,630–11,601 6,938	8,29

minimalna zawartość – maksymalna zawartość

średnia

n — liczba próbek

jest uważany za poliaren pochodzący tylko ze źródeł naturalnych.

W próbkach gleb i osadu zawartość węgla organicznego (parametr sumaryczny TOC) oznaczono metodą kulometrycznego miareczkowania przy użyciu aparatu COULOMAT 702 CS/LI firmy Ströhlein. Próbki przygotowane 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 badań

Gleby. Zawartość sumy oznaczonych WWA w zbadanych glebach wynosiła od 0,401 ppm do 6,081 ppm (tab. 1). Próbki pobrane ze strefy ochronnej wykazywały mniejszą zmienność zawartości ΣWWA niż próbki pobrane na terenie zakładu. Próbki ze strefy ochronnej zawierały od 1,26 ppm do 3,06 ppm ΣWWA (średnio 2,05 ppm), przy zawartości węgla organicznego w zakresie 1,54% do

3,11% (wartość WWA/TOC wynosiła 0,81 x 10⁻⁴–1,09 x 10⁻⁴). Próbki gleb pobrane na terenie zakładu charakteryzowały się dużo większym zróżnicowaniem zawartości sumy zbadanych WWA i wahały się w zakresie od 0,40 ppm do 6,08 ppm (średnio 2,42 ppm) i zawierały węgiel organiczny w ilościach od 0,73% do 2,36%; wartości WWA/TOC wykazują dużą rozpiętość od 0,48 x 10⁻⁴ do 6,99 x 10⁻⁴.

Zawartości WWA stwierdzone we wszystkich zbadanych próbkach gleb były wyższe od zawartości obserwowanych w niezanieczyszczonych glebach wynoszących zazwyczaj poniżej 0,200 ppm (Maliszewska-Kordybach & Terelak, 1996; Bojakowska & Sokołowska, 1998). Próbki gleb pobrane z strefy ochronnej huty, ze względu na zawarte w nich ilości WWA, według zaleceń opracowanych przez IUNG dla gruntów użytkowanych rolniczo określić można jako zanieczyszczone (Kabata-Pendias i in., 1995). Podobnie też według przepisów kanadyjskich dla gleb użytkowanych rolniczo zawartość poszczególnych związków WWA przekracza dopuszczalną dla nich zawartość — 0,1 ppm (Canadian Council ..., 1999). Jednakże w próbkach gleb pobranych w strefie ochronnej huty jak i w próbkach z terenu zakładu nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości poszczególnych związków WWA dotyczących gruntów przeznaczonych pod zabudowę mieszkaniową i parki, a tym bardziej nie przekraczają dopuszczalnych jeszcze wyższych zawartości tych związków w gruntach przeznaczonych pod obiekty handlowe i przemysłowe.

W składzie oznaczonych węglowodorów w glebach dominują: fluoranten, piren, chryzen oraz fenantren. 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 jednocześnie niższą zawartością fenantrenu niż próbki gleb ze strefy ochronnej (tab. 2).

Stężenie i wzajemne stosunki ilościowe poszczególnych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach strefy oddziaływania huty są uwarunkowane wieloma czynnikami, z których najważniejszym jest depozycja z atmosfery poliarenowych wyemitowanych przez zakład; przez wiele lat dominującym źródłem WWA była emisja z pieców szybowych, emitujących ponad 60% pyłów pochodzących z huty. Podczas wytopu miedzi w piecach szybowych następuje spalanie substancji organicznej zawartej w koncentracji miedziowej oraz dodanego koksu jako paliwa uzupełniającego. Powstające i emitowane gazy szybowe zawierają związki bitumiczne i smoły kondensujące w szerokim zakresie temperatur 450–700°C oraz porwane drobne cząstki uszkodzonych brykietów. Źródłami emisji WWA do środowiska są także operacje towarzyszące procesom technologicznym, takie jak transport, przesypywanie i suszenie koncentratów, brykietowanie, załadowywanie pieców szybowych oraz zagospodarowanie

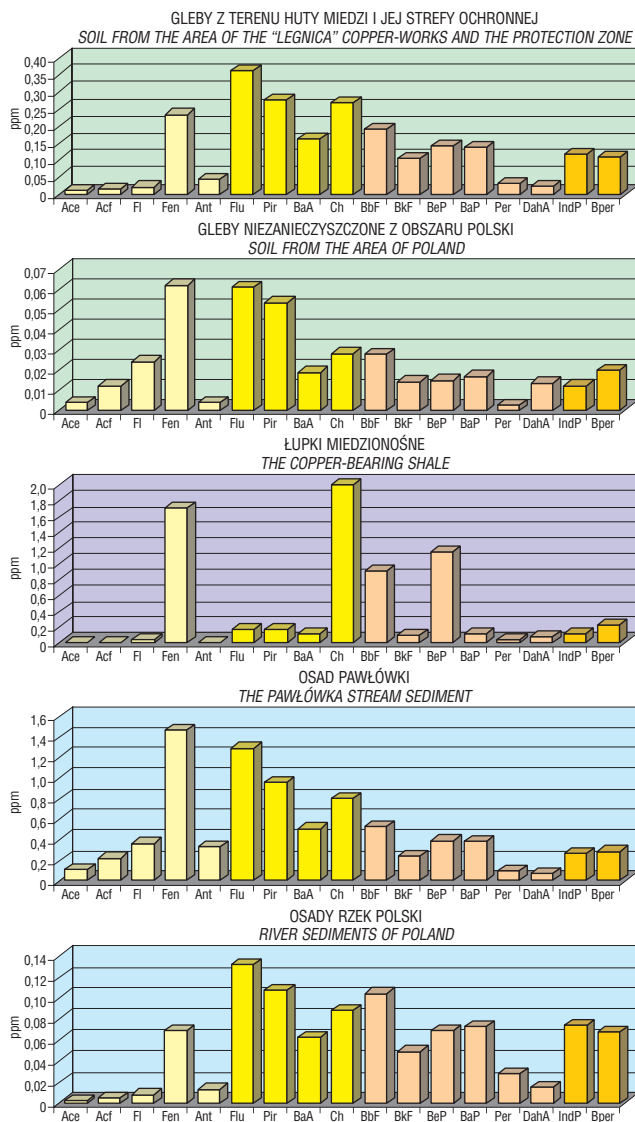
odpadów, jak również działająca na terenie huty elektrowni spalająca pył węglowy.

Osad z rzeki Pawłówki. Zbadana próbka osadów z potoku zawierała 8,29 ppm sumy oznaczonych WWA i jest to zawartość znacznie wyższa od zawartości obserwowanych w osadach rzecznych Polski, wynoszących średnio — 0,855 ppm; jest ona porównywalna z zawartością WWA w osadach zanieczyszczonych rzek (Bojakowska i in., 2000). Spośród oznaczonych poliarenowych fenantren o zawartości 1,471 ppm oraz czteropierścieniowe węglowodory aromatyczne: fluoranten — 1,289 ppm, piren — 0,959 ppm i chryzen — 0,799 ppm. Wzajemne stosunki poszczególnych związków WWA („fingerprints”) obecnych w osadach Pawłówki są różne od obserwowanych w innych rzekach Polski (ryc. 2).

W składzie WWA osadów z rzeki Pawłówki największy udział mają: fenantren > fluoranten > piren > chryzen, podczas gdy w osadach rzek (badania monitoringowe osadów wodnych Polski) największy udział mają: fluoranten > benzo(b)fluoranten > piren > chryzen (ryc. 2). Porównanie „profilu” WWA w glebach ze strefy oddziaływania huty z „profilem” WWA osadu Pawłówki wykazuje, że względ-

ny udział poszczególnych węglowodórów jest podobny z wyjątkiem fenantrenu, który dominuje w składzie WWA osadu. Wyższa zawartość fenantrenu w osadach Pawłówki może być spowodowana łatwiejszym ulatnianiem i degradacją tego związku z gleb niż z osadu, a także przenikaniem do rzeki wraz ze splywem powierzchniowym i ściekami burzowymi fenantrenu zawartego w pyłach koncentratów miedziowych wprowadzonych do środowiska podczas prac transportowych i przeładunkowych na terenie zakładu. Źródłem fenantrenu może być także przenikanie do potoku produktów ropopochodnych, które charakteryzują się dużą zawartością tego węglowodoru (np. ropy naftowej ze złóż karpacczych zawierają 102,4 ppm fenantrenu — Bojakowska & Sokołowska, 2001).

Łupki miedziowe. Zawartość sumy wszystkich oznaczonych wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w zbadanych cechsztyńskich łupkach bitumicznych mieściła się w zakresie od 2,63 do 11,60 ppm, a średnia ich zawartość wynosiła 6,94 ppm. Skład WWA występujących w łupkach miedziowych jest zupełnie odmienny od składu WWA w zbadanych glebach (ryc. 2). Z trójpierścieniowych węglowodórów aromatycznych w łupkach bitumicznych praktycznie obecny był jedynie fenantren (tab. 1). Spośród czteropierścieniowych węglowodórów aromatycznych dominującym węglowodorem jest chryzen (1,99 ppm), którego zawartość kilkanaście



Ryc. 2. Średnie zawartości wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych w różnych osadach

Fig. 2. Average polycyclic aromatic hydrocarbon contents in different sediments

Tab. 2. Procentowy udział zbadanych węglowodórów w składzie WWA

Table 2. Percentage share of determined hydrocarbons in PAH composition (%)

Węglowodór	Gleby z terenu huty	Gleby ze strefy ochronnej
Acenaftalen (Ace)	0,1–0,9	0,6–0,9
Acenaften (Acf)	0,4	0,7
Fluoreny (Fl)	0,2–1,4	0,7–1,1
Fenantren (Fen)	0,6	0,8
Antracen (Ant)	0,5–1,9	1,1–1,8
Fluoranten (Flu)	0,9	1,3
Piren (Pir)	5,8–13,6	12,2–14,9
Benz[a]antracen (BaA)	9,1	13,2
Chryzen (Ch)	1,2–3,1	1,0–2,4
Benzo[b]fluoranten (BbF)	2,0	1,3
Benzo[k]fluoranten (BkF)	12,4–18,3	14,0–17,1
Benzo[e]piren (BeP)	14,8	15,5
Benzo[a]piren (BaP)	9,2–14,9	10,0–12,7
Perylen (Per)	11,5	11,0
Indeno[1,2,3-cd]piren (IndP)	5,3–9,4	5,6–7,9
Dibenz[ah]antracen (DahA)	7,0	6,3
	9,4–17,0	8,9–11,5
	12,9	10,7
	6,9–10,5	7,7–9,4
	8,8	8,6
	3,5–5,9	4,3–4,8
	4,8	4,5
	4,4–8,6	5,1–7,4
	6,8	6,5
	3,0–7,8	5,5–6,8
	5,4	6,0
	0,7–2,0	1,1–1,7
	1,2	1,4
	3,0–6,4	5,0–6,5
	5,1	5,4
	0,6–1,6	1,0–1,3
	1,2	1,1

minimalna zawartość–maksymalna zawartość
średnia

razy przewyższała zawartość innych węglowodorów. Z grupy pięciopierścieniowych węglowodorów aromatycznych najwięcej było benzo(e)pirenu (1,15ppm). Skład WWA łupków miedzionośnych jest całkowicie różny od składu WWA gleb i osadów; dominuje w nim chryzen (39%), fenantren (25%), benzo(e)piren (17%) i benzo(b)fluoranten (13%), natomiast udział fluorantenu, głównego składnika WWA w osadzie i glebach, jest dużo niższy.

Podwyższone zawartości chryzenu i fenantrenu w glebach w sąsiedztwie huty oraz w osadzie z Pawłówki mogą być związane z wysoką zawartością tych węglowodorów w w przerabianych łupkach miedziośnych; podwyższona zawartość pirenu i fluorantenu może być następstwem emisji tych związków przez zakładową elektrociepłownię opalaną węglem kamiennym (w składzie niepodstawionych WWA występujących w węglach kamiennych dominuje fluoranten i piren — Bojakowska & Sokołowska, 2001).

Podsumowanie

Gleby na terenie Huty Miedzi „Legnica” oraz w strefie jej oddziaływania zawierają znacznie podwyższone zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych — średnio 2,26 ppm, dziesięciokrotnie więcej niż wynoszą ich stężenia w niezanieczyszczonych glebach, lecz nie przekraczają one dopuszczalnych zawartości tych związków w gruntach przeznaczonych pod zabudowę mieszkaniową i parki lub przeznaczonych pod obiekty handlowe i przemysłowe.

W glebach, w składzie zbadanych związków dominują: fluoranten, piren, chryzen i fenantren. Gleby pobrane na terenie huty charakteryzują się wyższą zawartością czteropierścieniowego chryzenu i mniejszą zawartością trójpierścieniowego fenantrenu w porównaniu do gleb strefy ochronnej huty.

W następstwie emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych do środowiska przez Hutę Miedzi „Legnica” gleby w jej sąsiedztwie charakteryzują się względnie wyższym udziałem fluorantenu, pirenu, chryzenu i fenantrenu w składzie oznaczonych WWA w porównaniu do gleb z terenów rolnych i leśnych Polski. Podwyższone zawartości chryzenu i fenantrenu mogą być związane z wysokim udziałem tych związków w składzie WWA przetwarzanych łupków miedziośnych, natomiast podwyższona zawartość pirenu i fluorantenu może być spowodowana emisją WWA w wyniku spalania węgla przez zakładową elektrociepłownię.

Pracę wykonano w ramach grantu KBN — projekt badawczy nr 9 T12B1519.

Literatura

BARAN R., FILAK A., GAWDIS S., HAJDUKIEWICZ A., KASTRAU E., KWASIŃSKI D., LANTECKA B., NIED WIECKA W., PENDOLSKI R., PIOTROWSKI J., RAJZAKOWSKA W., SAŁACKA L., SIWICKA I. & STRZELEC Ł. 1996 — Raport o stanie środowiska województwa legnickiego w 1995 r. Bibl. Monit. Środ. BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 1998 — Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach leśnych. Prz. Geol., 46: 1083–1085.

BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 2001a — Polycyclic hydrocarbons in hard coals from Poland. Geol. Quart., 45: 87–92.
BOJAKOWSKA I. & SOKOŁOWSKA G. 2001b — Polycyclic hydrocarbons in crude oils from Poland. Geol. Quart., 45: 81–86.
BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T. & SOKOŁOWSKA G. 2000 — Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych Polski w latach 1998–1999. Bibl. Monit. Środ.
Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) 1999 — Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian Sediment
CAVALIERI E. & ROGAN E. 1998 — Mechanisms of tumor initiation by polycyclic aromatic hydrocarbons in mammals. [In:] PAHs and related compounds. Biology. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg: 81–117.
HALSALL C., BARRIE 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 art atmosphere. Environ. Sc. Technol., 31: 3593–3599.
HOWSAM M. & JONES K. 1998 — Sources of PAHs in the environment. [In:] PAHs and related compounds. Chemistry. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg: 137–174.
JONES K., STRATFORD J., WATERHOUSE K. & VOGT N. 1989 — Organic Contaminants in Welsh Soils: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Environ. Sc. Technol., 23: 540–550.
LIS J., PASIECZNA A., BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T., FRANKOWSKI Z., PASŁAWSKI P., POPIOLEK E., SOKOŁOWSKA G., STRZELECKI R. & WOŁKOWICZ S. 1999 — Atlas geochemiczny Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Państw. Inst. Geol. MALISZEWSKA-KORDYBACH B. & TERELAK H. 1996 — Evaluation of the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from rural region of Poland (Lublin Province). II Inter. Sym. Exhib. Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, Warsaw: 81–83.
KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA -TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A. & PIETRUCH Cz. 1995 — Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Bibl. Monit. Środ., PIOŚ.
KOTARSKI J. & MROWIEC J. 1996 — Hutnictwo. [In:] Monografia KGHM Polska Miedź S.A.: 915–930.
KUCHA H., MAYER W. 1996 — Geochemia. [In:] Monografia KGHM Polska Miedź S.A.: 237–250.
de MAAGD P. & VETHAAK A. 1998 — Biotransformation of PAHs and their carcinogenic effects in fish. [In:] PAHs and related compounds. Biology. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg: 265–309.
MCDONALD J., ZIELINSKA B., FUJITA E., SAGEBIEL J., CHOW J. & WATSON J. 2000 — Fine particle and gaseous emission rates from residential wood combustion. Environ. Sc. Technol., 34: 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. Sc. Technol., 32: 450–455.
MIRON M. 1997 — Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. IGO. Katowice
NEILSON A. & ALLARD A. 1998–1998 — Microbial metabolism of PAHs and heteroarens. [In:] PAHs and related compounds. Biology. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg: 1–80.
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. Sc. Technol., 31: 1253–1258.
RAJZAKOWSKA W. & FILAK A. 1997 — Emisja. [In:] Raport o stanie środowiska województwa legnickiego w roku 1996. Bibl. Monit. Środ.
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: 1065–1077.
WANG T., SIMONEIT B. 1991 — Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. Fuel, 70: 819–827.
ZHENG M. & FANG M. 2000 — Particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. Water, Air and Soil Poll., 117: 175–189.