

## Paradoksy w unormowaniach prawnych dotyczących zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodach

Andrzej J. Witkowski<sup>1</sup>, Kinga Ślósarczyk<sup>1</sup>

**Paradoxes in regulations on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water.** Prz. Geol., 68: 256–262; doi: 10.7306/2020.13

*A b s t r a c t.* The paper provides an analysis of current Polish regulations on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water. The issue was also described in relation to international law. Inconsistency in regulations in terms of definitions of the sum of PAH is highlighted. The influence of PAH concentrations on the classification of water chemical status and the assessment of drinking water quality was analyzed based on the results of concentrations of six PAHs: benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(ah)anthracene, benzo(ghi)perylene and indeno(1,2,3-cd)pyrene. The PAH concentrations were determined in 36 water samples, including 28 samples of spring water and eight samples of snowmelt. The results obtained for most of the samples revealed elevated concentrations of benzo(a)pyrene. The authors underline the fact that a separate assessment of benzo(a)pyrene, the sum of six PAHs, and the sum of four PAHs unveil inconsistency in water quality evaluation. The results also suggest that only benzo(a)pyrene should be considered in the classifications mentioned, since its determination gives the actual view on the water quality in terms of PAH concentrations. The assessments for the sum of six PAHs and four PAHs in accordance with existing regulations indicate higher quality classes, meaning a better water quality in comparison with the concentration of benzo(a)pyrene itself.

**Keywords:** PAHs, water quality, legal requirements

Problem niejednoznaczności w uwzględnianiu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) przy klasyfikowaniu wód w zakresie ich stanu chemicznego był sygnalizowany w Polsce od wielu lat (Witczak, Adamczyk, 1995; Witkowski, 2009, 2017; Witczak i in., 2013). Kwestia ta nie dotyczy tylko samej Polski, gdyż mimo konieczności wdrażania w krajach Unii Europejskiej Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW) i jej licznych aktualizacji problem z WWA nie jest rozwiązywany identycznie we wszystkich krajach (Annex III, 2010). Niejednoznaczność ta dotyczy zarówno wielkości progowych, jak i ilości i rodzaju konkretnych związków zaliczanych do tzw. sumy WWA (Anex III, 2010). Nieco mniej kontrowersji wzbudza problem dopuszczalnych zawartości WWA w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi, chociaż i w tym przypadku są widoczne różnice pomiędzy standardami europejskim a amerykańskim (USEPA, 2012) czy zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2017, 2018).

Zasadniczym celem pracy jest analiza aktualnie obowiązujących w Polsce uregulowań prawnych dotyczących zakresu badań wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodach w odniesieniu do badań monitoringowych i oceny stanu chemicznego oraz przydatności do spożycia. Analiza ta, uwzględniająca także uregulowania międzynarodowe, w oparciu o konkretne wyniki badań zawartości WWA mogłaby dać odpowiedź na istotne pytanie dotyczące zasadności oznaczeń różnych wariantów sum WWA i uwzględnianiu tych sum przy ocenie jakościowej badanych wód. W niniejszym tekście autorzy próbują dać odpowiedź na to pytanie.

Artykuł nie ma na celu przedstawienie zawartości WWA w wodach w konkretnym miejscu i w konkretnych warunkach środowiskowych, a przytaczane wyniki są wykorzystane w aspekcie metodycznym do wykazania celowości lub nie stosowania kryteriów wskazywanych w uregulowa-

niach prawnych do oceny stanu chemicznego wód podziemnych oraz ich przydatności do spożycia przez ludzi.

### MATERIAŁ I METODY

W niniejszym artykule przeprowadzono krytyczny przegląd najnowszych (aktualnych) aktów prawnych (rozporządzeń) dotyczących kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2148), w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. 2019 r. poz. 2147), w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2149), w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294) oraz w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2019 r. poz. 1747). Dokonano także przeglądu międzynarodowych uregulowań dotyczących oceny jakościowej wód oraz ich przydatności do spożycia przez ludzi. Uwzględniono dyrektywy Unii Europejskiej i wynikające z nich akty prawne (Dyrektywy: 1998/83/WE, 2006/118/WE, 2013/39/UE, 2014/80/UE, 2015/1787, 2017/0332; EISB, 2010, 2016), zalecenia Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2017, 2018) oraz wytyczne Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (USEPA, 2012), a także inne międzynarodowe i krajowe uregulowania (IWRA, 2018).

Na podstawie dostępnych wyników badań zawartości WWA w 36 próbkach wody przeprowadzono klasyfikację jakościową wód (podział na 5 klas wg Dz.U. z 2019 r. poz.

<sup>1</sup> Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; [andrzej.witkowski@us.edu.pl](mailto:andrzej.witkowski@us.edu.pl)

2148), opierając się na zawartości benzo(a)pirenu oraz oddzielnie – na zawartości sumy konkretnych węglowodorów, wynikającej z analizowanych rozporządzeń. W tym kontekście uwzględniono sumę sześciu składników: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(ah)antracenu, benzo(ghi)perylenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu (Dz.U. z 2019 r. poz. 2148) oraz w celach porównawczych, sumę tylko czterech składników: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu (analogicznie jak w unormowaniach dla wód przeznaczonych do spożycia). Przeprowadzono także ocenę badanych wód w odniesieniu do wymagań jakościowych, jakie powinna spełniać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi, biorąc pod uwagę zawartość w niej WWA. Ocenę przeprowadzono, uwzględniając oddzielnie benzo(a)piren oraz oddzielnie sumę czterech związków (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene i indeno(1,2,3-cd)piren), a także biorąc pod uwagę zarówno benzo(a)piren, jak i sumę 4 WWA (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294).

Ocenę jakościową przeprowadzono dla 28 próbek wody z Cieszyńskich Źródeł Tufowych (Rózkowski i in., 2019; Ślósarczyk i in., 2019) oraz 8 próbek wód roztopowych z Sosnowca (Witkowski i in., 2017). Oznaczenia zawartości WWA w wodach z tych źródeł wykonano w laboratorium Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk w Zabrze, z zastosowaniem metody chromatografii gazowej – spektrometrii mas (GC-MS). Z kolei oznaczenia WWA w wodach roztopowych wykonało akredytowane laboratorium firmy JARS S.A. (Mysłowice) metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną/spektrofotometryczną (HPLC-FLD/UV). Badania te zostały wykonane w 2017 r. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

### ANALIZA OBOWIĄZUJĄCYCH W POLSCE ROZPORZĄDZEŃ DOTYCZĄCYCH JAKOŚCI WÓD

Analizę aktualnych uregulowań prawnych, w kontekście występowania w wodach WWA, przeprowadzono dla pięciu rozporządzeń, w tym trzech dotyczących stanu chemicznego wód podziemnych i powierzchniowych oraz ich monitoringu, a dwóch – jakości wody przeznaczonej do spożycia.

W Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dn. 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2148) jako jeden z elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych wymieniony jest benzo(a)piren oraz, jako oddzielny element, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne obejmujące sumę sześciu związków: benzo(a)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylenu, dibenzo(ah)antracenu oraz indeno(1,2,3-cd)pirenu. Dla wód I klasy (bardzo dobrej jakości) wartością graniczną benzo(a)pirenu jest  $0,00001 \text{ mg/dm}^3$ , a sumy 6 WWA  $0,0001 \text{ mg/dm}^3$ . Dla wód klasy III (zadowalającej jakości) wartości graniczne, będące jednocześnie wartościami progowymi dla dobrego stanu chemicznego, są trzy razy większe i wynoszą odpowiednio  $0,00003$  i  $0,0003 \text{ mg/dm}^3$ .

W Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dn. 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji

stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2149), w kontekście klasyfikacji stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych w załączniku 14 – w grupie wskaźników chemicznych charakteryzujących występowanie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (substancje priorytetowe w dziedzinie polityki wodnej), wymieniono grupę WWA, w tym benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene i indeno(1,2,3-cd)piren. Nie wspomina się tu o sumie WWA, ale uznaje się, że kluczową rolę w tej ocenie odgrywa benzo(a)piren, dla którego maksymalne dopuszczalne stężenie w wodzie (*maximum allowable concentration environmental quality standards*; MAC-EQS) dla dobrego stanu chemicznego (klasa I) określona jest na  $0,27 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  (dla cieków naturalnych i jezior) oraz  $0,027 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  (dla wód przejściowych i przybrzeżnych). W objaśnieniach (punkt 14) do wspomnianego załącznika 14 tego rozporządzenia, w kontekście oceny stanu chemicznego wód powierzchniowych pojawia się dosyć istotne stwierdzenie, że dla grupy substancji priorytetowych *wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)* środowiskowe normy jakości dla flory wodnej lub fauny wodnej i odpowiadające im średnioroczne środowiskowe normy jakości w wodzie (AA-EQS) odnoszą się do stężenia benzo(a)pirenu i są oparte na jego toksyczności. W objaśnieniu tym znajduje się bardzo ważna sugestia, że *występowanie benzo(a)pirenu można uznać za wskaźnik występowania innych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), dlatego do celów porównań ze środowiskowymi normami jakości dla flory wodnej lub fauny wodnej lub odpowiadających im AA-EQS w wodzie wystarczy monitorować benzo(a)piren.*

W Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dn. 9 października 2019 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2147) w zakresie diagnostycznego monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych jako nieobowiązkowe elementy fizykochemiczne wymieniono benzo(a)piren i WWA rozumiane jako suma sześciu związków: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(ghi)perylenu oraz indeno(1,2,3-cd)pirenu. Czyli analogicznie, jak w rozporządzeniu w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2148). Z kolei w zakresie monitoringu diagnostycznego jednolitych części wód powierzchniowych w grupie wskaźników chemicznych charakteryzujących występowanie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (substancje priorytetowe w dziedzinie polityki wodnej) w tabeli 1. rozporządzenia wymieniono WWA (bez bardziej precyzyjnego określenia). Podobnie w tabeli 2 w analizowanym rozporządzeniu, dotyczącej monitoringu osadów dennych, w grupie wskaźników wymieniono także jedynie WWA.

W objaśnieniach (punkt 39) do tabeli 1 tego rozporządzenia, w kontekście monitoringu wód powierzchniowych, znajduje się, analogicznie jak w rozporządzeniu dotyczącym klasyfikacji stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2149), sugestia, że do celów porównań ze środowiskowymi normami jakości dla flory wodnej lub fauny wodnej lub odpowiadających im AA-EQS w wodzie wystarczy monitorować benzo(a)piren.

**Tab. 1.** Zawartości benzo(a)pirenu i sum WWA w badanych wodach (**A** – wody ze źródeł; **B** – wody roztopowe)  
**Table 1.** Concentrations of benzo(a)pyrene and the sums of PAHs in water samples (**A** – spring water; **B** – snowmelt)

Parametr / Parameter	Jednostka Unit	Numer próby / Sample No.													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	µg/dm <sup>3</sup>	<0,008	<b>0,019</b>	<b>0,0140</b>	<0,008	<b>0,017</b>	<b>0,014</b>	<b>0,015</b>	<b>0,0305</b>	<b>0,0333</b>	<b>0,0282</b>	<b>0,0240</b>	<b>0,0242</b>	<b>0,0178</b>	<b>0,0293</b>
Suma 4 WWA <sup>1</sup> (bez benzo(a)pirenu) The sum of 4PAHs (excluding benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	0,02	<b>0,1048</b>	0,091	0,02	<b>0,1066</b>	0,0741	0,0908	0,086	<b>0,1443</b>	0,0645	0,0973	0,0666	0,0705	<b>0,1385</b>
Suma 6 WWA <sup>2</sup> (z benzo(a)pirenem) The sum of 6PAHs (including benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	0,0241	0,1239	0,1051	0,0241	0,1237	0,0882	0,1059	0,118	0,1846	0,0991	0,1306	0,0923	0,0916	0,1693
Parametr / Parameter	Jednostka Unit	Numer próby / Sample No.													
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	µg/dm <sup>3</sup>	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
Suma 4 WWA <sup>1</sup> (bez benzo(a)pirenu) The sum of 4PAHs (excluding benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	<b>0,0280</b>	<b>0,0281</b>	<0,008	<0,008	<0,008	<b>0,0205</b>	<b>0,0220</b>	<b>0,0155</b>	<b>0,0184</b>	<b>0,0152</b>	<b>0,0159</b>	<b>0,0209</b>	<b>0,0388</b>	<b>0,0455</b>
Suma 6 WWA <sup>2</sup> (z benzo(a)pirenem) The sum of 6PAHs (including benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	0,057	0,033	0,037	0,0553	0,0535	0,069	0,0477	0,0871	0,0841	0,0871	0,075	0,09899	0,08602	<b>0,10037</b>
Suma 6 WWA <sup>2</sup> (z benzo(a)pirenem) The sum of 6PAHs (including benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	0,0865	0,0694	0,0425	0,0608	0,059	0,091	0,0712	0,1458	0,1461	0,1453	0,1352	0,16529	0,16742	0,18897

<sup>1</sup> Suma 4 WWA: benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren (wg Dz.U. 2017 poz. 2294).  
 The sum of 4PAHs: benzo(b)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene (acc. to Dz.U. 2017 poz. 2294).

<sup>2</sup> Suma 6 WWA: benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(ah)anthracen (wg Dz.U. 2019 poz. 2148).  
 The sum of 6PAHs: benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(ah)anthracene (acc. to Dz.U. 2019 poz. 2148).

Wyniki zapisane pogrubioną czcionką oznaczają wartości powyżej dopuszczalnych stężeń dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi (wg Dz.U. 2017 poz. 2294).  
 The results in bold refer to concentrations above threshold values for drinking water (acc. to Dz.U. 2017 poz. 2294).

W przypadku wyników poniżej granicy oznaczalności do obliczenia sumy przyjęto potęgę wartości granicy oznaczalności.  
 In case of concentrations above the limit of determination (LOD), halves of LOD values were used for calculations.

Parametr / Parameter	Jednostka Unit	Numer próby / Sample No.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	µg/dm <sup>3</sup>	<b>0,019</b>	0,0027	<b>0,024</b>	<b>0,034</b>	<b>0,023</b>	<b>0,033</b>	<b>0,022</b>	<b>0,014</b>
Suma 4 WWA <sup>1</sup> (bez benzo(a)pirenu) The sum of 4PAHs (excluding benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	0,0763	0,019	0,091	<b>0,127</b>	0,095	<b>0,12</b>	0,089	0,066
Suma 6 WWA <sup>2</sup> (z benzo(a)pirenem) The sum of 6PAHs (including benzo(a)pyrene)	µg/dm <sup>3</sup>	0,0978	0,0242	0,118	0,164	0,12	0,156	0,114	0,082

**Tab. 2.** Klasy jakości wód z uwzględnieniem benzo(a)pirenu i sum WWA w badanych wodach  
**Table 2.** Water quality classes with regard to benzo(a)pyrene and the sums of PAHs in water samples

Parametr Parameter	Numer próby / Sample No.																		
	Wody ze źródeł / Spring water																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
A	I	II	II	I	II	II	IV	IV	III	III	III	II	III	III	III	III	I	I	
B	I	II	II	I	II	I	II	II	I	II	I	I	II	II	I	I	I	I	
C	I	II	II	I	II	II	IV	IV	III	III	III	II	III	III	III	III	I	I	
D	I	II	I	I	II	I	I	II	I	I	I	I	II	II	I	I	I	I	
Parametr Parameter	Numer próby / Sample No.																		
	Wody ze źródeł / Spring water																		
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
A	I	III	III	II	II	II	III	IV	IV	IV	II	I	III	IV	III	III	IV	III	II
B	I	I	I	II	II	II	II	II	II	II	I	I	II	II	II	II	II	II	I
C	I	III	III	II	II	II	III	IV	IV	IV	II	I	III	IV	III	III	IV	III	II
D	I	I	I	I	I	I	I	I	II	II	I	I	I	II	II	I	II	I	I

Uwzględnione kryteria / Criteria included

A – tylko benzo(a)piren / only benzo(a)pyrene

B – suma 6 WWA (benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen), wg Dz.U. 2019 poz. 2148 / the sum of 6PAHs (benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene), acc. to Dz.U. 2019 poz. 2148

C – benzo(a)piren i suma 6 WWA / benzo(a)pyrene and the sum of 6PAHs

D – suma 4 WWA (benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylen, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren), z uwzględnieniem wartości granicznych analogicznych jak dla 6 WWA / the sum of 4PAHs (benzo(b)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene), acc. to Dz.U. 2017 poz. 2294

Klasy jakości wód (wg Dz.U. 2019 poz. 2148) / Water quality classes (acc. to Dz.U. 2019 poz. 2148)

I – wody bardzo dobrej jakości / very good water quality

II – wody dobrej jakości / good water quality

III – wody zadowalającej jakości / satisfactory water quality

IV – wody niezadowalającej jakości / unsatisfactory water quality

V – wody złej jakości / poor water quality

Stan chemiczny (wg Dz.U. 2019 poz. 2148) / Chemical status (acc. to Dz.U. 2019 poz. 2148)

dobry stan chemiczny / good chemical status

słaby stan chemiczny / poor chemical status



W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dn. 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294) jest wymieniony oddzielnie benzo(a)piren oraz suma WWA oznaczająca sumę stężeń czterech składników: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen i indeno(1,2,3-cd)pirenu. Według tego rozporządzenia w wodach przeznaczonych do spożycia zawartość benzo(a)pirenu nie powinna przekraczać  $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , natomiast zawartość sumy wymienionych 4 WWA powinna być mniejsza od  $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Z kolei w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dn. 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2019 r. poz. 1747) wymieniono wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) bez jakiegokolwiek informacji, czego te badania mają dotyczyć, czy to ma być suma 4 czy 6 składników. Według tego rozporządzenia dla wody kategorii A1 (wody wymagające prostego uzdatnienia fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji) wartością graniczną jest  $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , natomiast dla kategorii A3 (wody wymagające wysokosprawnego uzdatnienia fizycznego i chemicznego lub metod biologicznych) –  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

W Unii Europejskiej (w tym w Polsce) do oceny przydatności wód do spożycia, z punktu widzenia zawartości WWA, uwzględnia się dwa kryteria, tj. zawartość samego benzo(a)pirenu, oraz sumy 4 WWA (benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen i indeno(1,2,3-cd)pirenu).

W USA uwzględnia się jedynie sam benzo(a)piren, którego zawartość nie powinna przekraczać  $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (USEPA, 2012). Zalecenia WHO również uwzględniają tylko benzo(a)piren, którego zawartość nie powinna przekraczać  $0,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (WHO, 2017).

Przy określaniu stanu chemicznego wód podziemnych bierze się również pod uwagę benzo(a)piren oraz/lub sumę WWA. W Polsce do określenia stanu chemicznego wód podziemnych bierze się pod uwagę osobno zawartość benzo(a)pirenu i osobno sumę 6 WWA (benzo(a)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, dibenzo(ah)antracenu, benzo(ghi)perylen oraz indeno(1,2,3-cd)pirenu). W innych krajach Unii Europejskiej kryteria te są niestety dosyć zróżnicowane. Dotyczy to przede wszystkim kwestii sum WWA, przy obliczaniu których są uwzględniane inne związki (Witczak i in., 2013). We Francji Szwecji i Finlandii w sumie tej są uwzględniane cztery związki: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen oraz indeno(1,2,3-cd)piren (analogicznie jak w przypadku wód przeznaczonych do spożycia). W Irlandii jest to sześć związków, w tym cztery analogiczne, jak np. we Francji oraz dodatkowo antracenu i naftalenu. W Austrii jest to także sześć związków, w tym: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen oraz indeno(1,2,3-cd)piren, a także benzo(a)piren i fluorantenu.

W niektórych krajach wartości progowe są określone indywidualnie dla różnych związków i nie uwzględnia się wówczas sum WWA. Przykładem mogą być tu Czechy, gdzie indywidualnie wartości wyznaczono dla benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)pirenu oraz benzo(a)pirenu, fluorantenu i naftalenu. Z kolei we Włoszech wartości te określono indywidualnie dla 6 WWA: benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)pirenu, benzo(a)pirenu

oraz dibenzo(ah)antracenu (analogicznie jak w polskiej sumie 6 WWA).

W niektórych krajach nie uwzględnia się samego benzo(a)pirenu, a tylko sumę WWA (Austria).

Przegląd stosowanych w Europie kryteriów dotyczących oceny stanu chemicznego wód wskazuje na ich duże zróżnicowanie. Jednak jedynie w przypadku Polski uwzględniono zarówno indywidualne wartości dla benzo(a)pirenu, jak i sumę 6 WWA, w której skład wchodzi również benzo(a)piren. Przy ocenie stanu chemicznego wód podziemnych sumę WWA, w której znalazł się także benzo(a)piren, uwzględnia się także w Austrii, w tym jednak przypadku przy ocenie nie uwzględnia się samego benzo(a)pirenu. Zdaniem autorów stosowane w Polsce kryterium oceny jakości wód podziemnych uwzględniającym występowanie w nich WWA jest co najmniej dyskusyjne (Witkowski, 2017).

## WYNIKI BADAŃ

Analiza wyników oznaczeń WWA zestawionych w tabeli 1 wskazuje na bardzo częste występowanie podwyższonych zawartości benzo(a)pirenu oraz rzadziej obliczanych sum. Zawartość benzo(a)pirenu w wodach źródeł wahała się w szerokim zakresie od  $<0,008 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  do  $0,0455 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , natomiast w wodach roztopowych zmienność była mniejsza (od  $0,014$  do  $0,034 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Zawartość uwzględnianych innych pięciu związków: (benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, dibenzo(ah)antracenu, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)pirenu), była także zróżnicowana. Maksymalna wielkość stężeń analizowanych 6 WWA w wodach ze źródeł była bardzo zbliżona, wahając się od  $0,041 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  dla indeno(1,2,3-cd)pirenu do  $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  dla benzo(b)fluorantenu. Maksymalne stężenia tych związków w wodach roztopowych były bardziej zróżnicowane, zmieniając się w zakresie od  $<0,005 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  dla benzo(ghi)perylen, benzo(k)fluorantenu i dibenzo(ah)antracenu do  $0,046 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  dla benzo(k)fluorantenu. W każdej analizowanej próbce wód roztopowych zawartość dibenzo(ah)antracenu była poniżej granic jego oznaczalności ( $<0,005 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ).

Maksymalne wartości sum 4 WWA oraz 6 WWA były zmienne w stosunkowo wąskich granicach (od  $0,127$  do  $0,1443 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  dla 4 WWA i od  $0,164$  do  $0,18897 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  dla 6 WWA). Niższe wartości tych przedziałów odnoszą się do wód roztopowych.

Uwzględniając zawartości benzo(a)pirenu oraz sumy 6 WWA (Dz.U. z 2019 r. poz. 2148), analizowane wody należą do różnych klas jakości (klasy I, II, III i IV) (tab. 2). Zawartość benzo(a)pirenu w sześciu przypadkach klasyfikowała badane wody jako niezadowolającej jakości (klasa IV) oraz w dwunastu przypadkach jako wody zadowolającej jakości (klasa III). Biorąc pod uwagę samą sumę 6 WWA, badane wody były zaliczane jedynie do bardzo dobrej (16 próbek) i dobrej jakości (20 próbek). Z kolei uwzględniając przy klasyfikacji zarówno zawartość benzo(a)pirenu, jak i sumę 6 WWA, wydzielone klasy jakości były identyczne jak w przypadku uwzględniania jedynie samego benzo(a)pirenu. W tabeli 2 umieszczono także wartości sum 4 WWA (benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)perylen oraz indeno(1,2,3-cd)piren – identycznie jak w unormowaniach dla wód do spożycia). Zakładając, że zawartość tych 4 WWA decydowałaby o klasie wód, to ich jakość byłaby zdecydowanie lepsza (wody klasy I – 30 próbek i klasy II – 6 próbek). Analiza

danych zawartych w tabeli 2 wskazuje, że o klasie badanej wody oraz zakwalifikowaniu jej do dobrego lub słabego stanu chemicznego decyduje zawartość benzo(a)pirenu. Sumy WWA (zarówno czterech, jak i sześciu) klasyfikują wody do znacznie niższych klas, wskazując na ich lepszą jakość.

Analizując kwestie zawartości WWA w kontekście unormowań prawnych dotyczących wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294) (tab. 1 i 3), również zauważamy istotne różnice w ich klasyfikacji w zależności od zastosowanego kryterium. Uwzględniając jedynie zawartość benzo(a)pirenu stwierdzamy, iż na 36 badanych próbach jedynie w 6 przypadkach (w tym 5 prób wód ze źródeł i 1 próba wód roztopowych) wody te są przydatne do spożycia. Przy uwzględnianiu jedynie sumy 4 WWA woda była przydatna do spożycia już w 29 próbach, a nieprzydatna – jedynie w 7 przypadkach. W tych 29 próbkach znajdowało się także 6 wspomnianych, w których zawartość benzo(a)pirenu spełniała wymogi dla wód do spożycia (tab. 3). Z kolei uwzględniając i benzo(a)piren, i sumę 4 WWA, sytuacja jest identyczna jak w przypadku brania pod uwagę samego benzo(a)pirenu, i jedynie w tych samych 6 próbkach badane wody są przydatne do spożycia. (tab. 1 i 3).

## WNIOSKI

Z analizy aktualnych polskich i zagranicznych uregulowań prawnych dotyczących zawartości w wodach WWA wynika, iż w kwestii wód przeznaczonych do spożycia uregulowania polskie nie odbiegają od uregulowań unijnych i innych państw europejskich. Do oceny przydatności wód do spożycia uregulowania unijne (w tym polskie) sugerują uwzględnianie zawartości benzo(a)pirenu ( $<0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ )

oraz sumy 4 WWA (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylen i indeno(1,2,3-cd)piren) ( $<0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ). Uwzględniając wyniki badań zestawione w tabelach 1 i 3, można stwierdzić, że oznaczenia jedynie benzo(a)pirenu mogą być wystarczające z punktu widzenia zawartości WWA w wodach przeznaczonych do spożycia. W tej ocenie jtylko benzo(a)piren jest uwzględniany w uregulowaniach w USA oraz sugerowany przez WHO.

W kwestii oceny stanu jakościowego wód podziemnych kryteria te są jednak różnicowane zarówno z uwagi na uwzględniane parametry, jak i ich wartości progowe. Z analizy przytoczonych wyników badań (tab. 2) wynika, że stosowanie aktualnych kryteriów oceny stanu jakościowego wód podziemnych daje zróżnicowane wyniki i jest raczej niespójne z większością zagranicznych uregulowań. Z tego względu autorzy proponują ich korektę. Dotyczy to przede wszystkim stosowanej do takiej oceny sumy 6 WWA w połączeniu z osobnym uwzględnianiem benzo(a)pirenu. Analiza przedstawionych wyników badań wskazuje, że o zakwalifikowaniu wody do danej klasy jakości decyduje zawartość benzo(a)pirenu. Obliczana suma 6 WWA klasyfikuje wody do niższych klas, sugerując ich lepszą jakość. W tej sytuacji w celu określenia rzeczywistego stanu chemicznego badanych wód wystarczające jest jedynie badanie zawartości samego benzo(a)pirenu. Jest to zgodne ze stwierdzeniami zawartymi w objaśnieniach do polskich rozporządzeń dotyczących klasyfikacji stanu i monitoringu wód powierzchniowych (Dz.U. z 2019 r. poz. 2149; Dz.U. z 2019 r. poz. 2147), w których sugeruje się, że występowanie benzo(a)pirenu można uznać za wskaźnik występowania innych WWA i w wodzie wystarczy monitorować benzo(a)piren.

**Tab. 3.** Ocena spełnienia przez wody aktualnych wymagań dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi wg kryterium zawartości WWA

**Table 3.** The assessment of fulfilment of the current requirements on PAH concentrations for drinking water in case of collected samples

	Parametr / Parameter	Numer próby / Sample No.																	
		Wody ze źródeł / Spring water																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
A	benzo(a)piren <i>benzo(a)pyrene</i>																		
B	suma 4 WWA (bez benzo(a)pirenu) <i>the sum of 4PAHs (excluding benzo(a)pyrene)</i>																		
C	benzo(a)piren i suma 4 WWA <i>benzo(a)pyrene and the sum of 4PAHs</i>																		
	Parametr / Parameter	Numer próby / Sample No.																	
		Wody ze źródeł / Spring water										Wody roztopowe / Snowmelt							
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	1	2	3	4	5	6	7	8
A	benzo(a)piren <i>benzo(a)pyrene</i>																		
B	suma 4 WWA (bez benzo(a)pirenu) <i>the sum of 4PAHs (excluding benzo(a)pyrene)</i>																		
C	benzo(a)piren i suma 4 WWA <i>benzo(a)pyrene and the sum of 4PAHs</i>																		

■ Wody o zawartości WWA powyżej dopuszczalnych stężeń dla wód przeznaczonych do spożycia (wg Dz.U. z 2017 r. poz. 2294)  
*Water samples with PAHs concentrations above threshold values for drinking water (acc to Dz.U. 2017 poz. 2294)*

Uwzględnione kryteria / Criteria included:

A – tylko benzo(a)piren / *only benzo(a)pyrene*

B – suma 4 WWA (benzo(b)fluoranten, benzo(ghi)perylen, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren), wg Dz.U. z 2017 r. poz. 2294 / *the sum of 4PAHs (benzo(b)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, benzo(k)fluoranthene, indeno(1,2,3-cd)pyrene), acc. to Dz.U. 2017 poz. 2294*

C – zawartość benzo(a)pirenu i sumy 4 WWA / *benzo(a)pyrene and the sum of 4PAH*

Uwzględnianie w Polsce w klasyfikacji jakościowej wód sumy 6 WWA jest bardzo problematyczne. Wynika to przede wszystkim z faktu określania stanu jakościowego na podstawie zawartości zarówno benzo(a)pirenu, jak i sumy 6 WWA, w której znajduje się także benzo(a)pirenu. Jeżeli uwzględnia się oddzielnie benzo(a)piren, to raczej nie powinno się go brać ponownie pod uwagę w sumie WWA. Zdaniem autorów, z uwagi na generalnie niską zawartość w wodach dibenzo(ah)antracenu, oznaczanie tego związku we wspomnianej sumie 6 WWA jest także problematyczne. Związek ten nie znajduje się zarówno na unijnej (Dyrektywa 2013/39/UE), jak i krajowej (Dz.U. z 2019 r. poz. 528; Dz.U. z 2019 r. poz. 2149) liście substancji priorytetowych w dziedzinie gospodarki wodnej. Nie ma go także w unormowaniach krajowych dotyczących wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294), unijnych (Dyrektywa 2017/0332), amerykańskich (USEPA, 2012) i Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2017).

Uwzględniając te sugestie, wydaje się, że jeżeli w ogóle brać pod uwagę sumę WWA, to bardziej celowe byłoby oznaczanie sumy 4 WWA (analogicznie jak w przypadku wód pitnych). Wyznaczanie tej sumy dawałoby pojęcie o ilości zawartych w wodzie, oprócz benzo(a)pirenu, innych czterech istotnych WWA (benzo(b)fluoranten, benzo(k)-fluoranten, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren), a jednocześnie byłoby to zgodne z unormowaniami dotyczącymi wód pitnych. Podczas oceny stanu chemicznego wód zawartość benzo(a)pirenu oraz sumy wymienionych wyżej 4 WWA jest uwzględniana w wielu krajach europejskich (Francja, Finlandia, Szwecja). W innych, oprócz tych 4 WWA, bierze się pod uwagę dodatkowo inne, takie jak fluoranten, antracen czy naftalen.

Autorzy składają podziękowania Recenzentom za wnikliwe i cenne uwagi umożliwiające podniesienie poziomu merytorycznego pracy.

## LITERATURA

ANNEX III to the Commission Staff Working Document accompanying the Report from the Commission in accordance with Article 3.7 of the Groundwater Directive 2006/118/EC on the establishment of groundwater threshold values. Information on the Groundwater Threshold Values of the Member States, 2010.

DYREKTYWA 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu. Dz.U. UE L 372, 27.12.2006.

DYREKTYWA Komisji 2014/80/UE z dnia 20 czerwca 2014 r. zmieniająca załącznik II do dyrektywy 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu. Dz.U. UE L 182, 21.6.2014.

DYREKTYWA Komisji (UE) 2015/1787 z dnia 6 października 2015 r. zmieniająca załączniki II oraz III do dyrektywy Rady 98/83/WE w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. UE L 260, 7.10.2015.

DYREKTYWA Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. Dz.U. UE L 226, 24.08.2013.

DYREKTYWA Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Wniosek z dnia 1.02.2018, 2017/0332(COD).

DYREKTYWA Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. UE L 330, 5.12.1998.

IWRA 2018 – Developing a Global Compendium on Water Quality Guidelines. International Water Resources Association.

EISB 2010 – European Communities Environmental Objectives (Groundwater) Regulations 2010. The electronic Irish Statute Book, S.I. No. 9/2010.

EISB 2016 – European Communities Environmental Objectives (Groundwater) Regulations 2016. The electronic Irish Statute Book, S.I. No. 366/2016.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 1 marca 2019 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych. Dz.U. z 2019 r. poz. 528.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Dz.U. z 2019 r. poz. 1747.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 9 października 2019 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych. Dz.U. z 2019 r. poz. 2147.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz.U. z 2019 r. poz. 2149.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych. Dz.U. z 2019 r. poz. 2148.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. z 2017 r. poz. 2294.

RÓŻKOWSKI J., RUBIN H., RUBIN K., SIWEK P., ŚLÓSARCZYK K. 2019 – Chemical composition and water quality of the Cieszyn Tufa Springs (Southern Poland). Geochemical conditions and anthropogenic hazards. 19<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM, Geoconference on Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining, 30.06.–06.07.2019, Albena, Bulgaria. Conf. Proc., 19 (1.2): 105–112.

ŚLÓSARCZYK K., JAKÓBCZYK-KARPIERZ S., RUBIN H., RÓŻKOWSKI J., MAGIERA T. 2019 – Seasonal variation in contamination and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Cieszyn Tufa Springs water (Southern Poland). 19<sup>th</sup> International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM, Geoconference on Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining, 30.06.–06.07.2019, Albena, Bulgaria. Conf. Proc., 19 (1.2): 469–476.

USEPA 2012 – 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. US Environmental Protection Agency. Publication EPA 822-S-12-001.

WHO 2017 – Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum. World Health Organization.

WHO 2018 – A global overview of national regulations and standards for drinking-water quality. World Health Organization.

WITCZAK S., ADAMCZYK A. 1995 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T.2. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

WITKOWSKI A.J. 2009 – Uwagi o monitoringu wód podziemnych dla składowisk odpadów komunalnych. Biul. Państw. Inst. Geol., 436: 535–546.

WITKOWSKI A.J. 2017 – Monitoring składowisk odpadów komunalnych w Polsce – wymagania prawne a rzeczywistość. Hydrogeologia, 1 (1): 49–56.

WITKOWSKI A.J., JAKÓBCZYK-KARPIERZ S., GRABALA D., WRÓBEL J. 201 – Contamination of urban snow in the area of Faculty of Earth Sciences, Sosnowiec, Poland. [W:] 44<sup>th</sup> Annual Congress of the International Association of Hydrogeologists (IAH) Book of Abstracts, 25–29.09.2017, Dubrovnik, Croatia: 243.