

BADANIA SAMOOCZYSZCZANIA WÓD KOPALNIAŃYCH
Z WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW
AROMATYCZNYCH

BEATA CABAN-PABIAN

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, mine water, suspended matter.

STUDIES ON SELF-PURIFICATION OF MINING WATERS CONTAMINATED
WITH POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

In the paper the results on self-purification of mine waters contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) have been presented. Samples of waters from the „Ziemowit” coal mine have been used. Concentrations of PAHs in the deposits and supernatant waters after selected specific periods of time were evaluated. The quantitative and qualitative analyses of 16 selected PAHs (as recommended by the USEPA) were carried out, as well as investigations on the PAH concentration changes versus time in deposits and supernatant waters. Extension of the sedimentation time resulted in increased concentrations of carcinogenic PAHs in deposits. The observed PAHs concentrations in deposits were high and comparable with these found usually in sewage sludge. During the whole sedimentation process sorption of compounds which are easily bounded on suspension (with $\log k_{ow} > 7$) took place, which led to the decrease of PAH concentration in supernatant waters. The accumulation of PAHs in deposits and their desorption to supernatant waters during the sedimentation process were not significant.

S t r e s z c z e n i e

W artykule przedstawiono wyniki badań samooczyszczania z WWA wód kopalnianych pobranych z KWK „Ziemowit”. Określono zawartość tych mikrozanieczyszczeń w osadzie oraz wodzie nadosadowej po określonym czasie sedimentacji. Dokonano oceny jakościowo-ilościowej zawartości 16 WWA (zgodnie z zaleceniami USEPA – Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych) oraz przeprowadzono badania dynamiki zmian stężeń WWA w osadzie i wodzie nadosadowej. W osadach z wód kopalnianych oraz w wodach nadosadowych wykryto wszystkie 16 WWA. Zawartości WWA w osadach były porównywalne do stężeń występujących w osadach ściekowych. Wyniki badań wskazują, że przez cały czas sedimentacji następowała sorpcja związków związanych z zawiesiną (o $\log k_{ow} > 7$) z wód nadosadowych. Natomiast udział WWA o $\log k_{ow} > 7$ w wodzie nadosadowej malał wraz z wydłużeniem czasu sedimentacji. Stwierdzono także, że kumulacja WWA w osadach kopalnianych w trakcie procesu sedimentacji oraz ich desorpcja do wód nadosadowych miała niewielki zakres.

WPROWADZENIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są mikrozanieczyszczeniami występującymi powszechnie w środowisku naturalnym. Ich obecność została również udokumento-

wana w wodach kopalnianych. Większość węglowodorów stanowi zanieczyszczenie trwałe o zróżnicowanej podatności na przemiany w środowisku. Ze względu na swoje właściwości fizyczno-chemiczne WWA mogą występować w formie rozpuszczonej i zaadsorbowanej na cząstkach stałych. Łatwość sorbowania powoduje, że przeważnie mamy do czynienia z wyraźną przewagą drugiej z wymienionych form, a zawiesina rzeczna może zawierać nawet kilkadziesiąt miligramów WWA w kilogramie suchej masy [2, 5, 6, 11, 15, 17]. Osadniki dołowe stanowią charakterystyczne dla regionów przemysłowych zbiorniki antropogeniczne funkcjonujące jako oczyszczalnie mechaniczne dla wód dołowych z zawiesiny nieorganicznej, jak i organicznej na drodze sedimentacji naturalnej. Wraz z wodami kopalnianymi wprowadzane są do nich między innymi alifatyczne oraz aromatyczne węglowodory [2]. Związki te są trudno rozpuszczalne. Wykazują natomiast duże powinowactwo do zawiesiny, wraz z którą po zaadsorbowaniu się na jej powierzchni opadają na dno i wchodzą w skład osadów sedimentujących w osadniku. Jako związki, w niektórych przypadkach mutagenne i kancerogenne po przedostaniu się do wód powierzchniowych, zanim ulegną rozkładowi, mogą oddziaływać szkodliwie na organizmy żywe [9, 16]. Nie można zapomnieć, że zmagazynowane w sorbentach i osadach mikrozanieczyszczenia na skutek przemian zachodzących w środowisku wodnym mogą być uwalniane do wody powodując jej wtórne zanieczyszczenie. Czynniki umożliwiającymi desorpcję lub uwalnianie tych związków są zjawiska chemiczne i biochemiczne zachodzące w osadach, zmiany składu wody prowadzące do wzrostu rozpuszczalności zdeponowanych WWA oraz wzrost turbulencji wody. WWA są również zdolne do łączenia się z koloidami obecnymi w wodzie i w tej formie mogą być transportowane przez wodę na duże odległości [12].

Prace dotychczasowe dotyczące zawartości i przemian WWA w osadach skupiają się głównie na określeniu stężenia tych mikrozanieczyszczeń w odniesieniu do jednostkowej masy osadu, natomiast niewiele jest prac, które by określały wpływ procesu sorpcji i desorpcji na zawartość tych mikrozanieczyszczeń w fazie stałej i ciekłej. Pełna ocena zagrożenia dla środowiska ze strony zrzutowych wód kopalnianych odprowadzanych z kopalń węgla kamiennego wymaga również przeprowadzenia badań zawartości WWA w osadzie i wodzie nadosadowej „u źródła”, a więc analiz wód pochodzących z poboru w wyrobiskach górniczych, instalacjach przesyłkowych oraz w stawach osadowych.

Celem niniejszej pracy, było określenie zawartości WWA w osadach i cieczach nadosadowych wydzielonych z wód dołowych po określonym czasie sedimentacji. Dodatkowym efektem badań może być próba wyjaśnienia procesu samooczyszczania się wód z tych mikrozanieczyszczeń podczas sedimentacji naturalnej zawiesiny z wód kopalnianych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

MATERIAŁ I PRZEBIEG BADAŃ

Badania wykonano dla wód dołowych pobranych z kopalni „Ziemowit”. Do doświadczeń pobrano wody miernie zasolone pochodzące z dwóch poziomów wydobywczych tj. II (500 m) i III (650 m). Wody te w ilości 17 m³/min (24480 m³/dobę) są odprowadzane do osadnika ziemnego. Próbkę wody pobierano losowo na dopływie wód dołowych do osadnika podczas pracy pomp podających wodę z chodników wodnych na powierzchnię.

Sedymentację zawiesiny z wód przeprowadzono w pojemnikach szklanych o objętości 20 dm³ w temperaturze pokojowej (około 20°C) z dostępem światła. Badania zawartości WWA wykonano w wodzie nadosadowej i osadzie po 1, 15, 24, 38 dniach sedymentacji, a dodatkowo w wodzie nadosadowej po 2 dniach. W osadzie i wodzie nadosadowej analizowano zawartość 16 WWA zalecanych do oznaczenia przez EPA (Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych) zgodnie z opisaną poniżej procedurą.

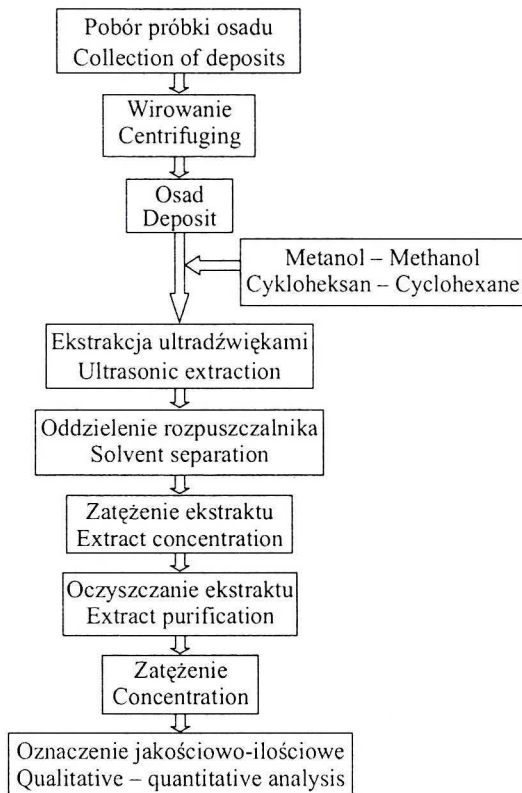
ANALIZA WWA W OSADZIE Z WÓD KOPALNIANYCH

Analityka WWA w osadzie opierała się na wyodrębnieniu tych związków z próbek osadu przez ekstrakcję, a następnie na chromatograficznym rozdzielaniu składników oraz ich oznaczeniu ilościowym i jakościowym metodą chromatografii gazowej ze spektrometrem masowym (GC-MS).

Po określonym czasie sedymentacji zawiesiny z wody dołowej pobierano osady i odwirowywano je na wirówce (typu MWP-2) przez 10 minut w zakresie 2500 obr/min. Do badań pobierano 10 g osadu. Ekstrakcję osadów prowadzono w dezintegratorze ultradźwiękowym z wykorzystaniem mieszaniny metanol:cykloheksan (1:5). Próbę poddawano działaniu ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz. Po ekstrakcji rozpuszczalnik oddzielano od prób osadów przez odwirowanie (2500 obr/min, 10 min). Po odwirowaniu ciecz z osadu dekantowano, a osad jednokrotnie przemywano dichlorometanem w ilości 5 cm³. Po czym ciecz łączyła z ekstraktem dichlorometylowym otrzymanym z przemycia osadu i zateżano w wyparce próżniowej. Uzyskaną w ten sposób suchą pozostałość rozpuszczono w 2 cm³ cykloheksanu, a następnie tak przygotowaną próbę poddawano oczyszczaniu na kolumnkach Bakerbond spe*Octadecyl (C₁₈), 3 cm³ (500 mg). Kolumnkę SPE wstępnie kondycjonowano metanolem. Elucję WWA z kolumnki SPE prowadzono dichlorometanem, czterokrotnie wprowadzając go po 3 cm³. Uzyskane ekstrakty zateżano do 0,5 cm³ i poddawano analizie ilościowo-jakościowej na chromatografie gazowej (Fisons model GC 8000/MS 800). Schematyczny sposób przygotowania próbek z osadów do analizy WWA przedstawiono na rysunku 1.

Chromatograficzne oznaczenie WWA polegało na nastrzyknięciu przygotowanej próbki w ilości 0,002 cm³ na kolumnę typu DB-5 o długości 30 m, średnicy 0,25 mm, grubości filmu 1 μm. Gazem nośnym był hel (szybkość przepływu 0,5 cm³ na minutę). Analizy prowadzono w temperaturze 280°C. Programy temperaturowe pieca kolumny dobrano analizując mieszaniny wzorcowe. Dla WWA były one następujące: 60°C/min, grzanie 40°C/min do 120°C, 5°C/min do 280°C.

Stężenie 16 wzorców WWA wynosiło 4 μg/cm³, do nastrzyknięcia wzorce rozcieńczano do 20 ng/cm³. Na kolumnie następowało rozdzielanie mieszaniny związków na poszczególne jony fragmentacyjne. Interpretacja wyników analiz GC-MS polegała na porównaniu czasów retencji oraz widm masowych substancji obecnych w badanej próbce z czasami retencji i widmami wzorców. Porównywano ponadto widma masowe rejestrowane dla kolejnych pików chromatogramu z widmami wzorców. Czasy retencji wzorców WWA przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 1. Procedura przygotowania próbek z osadów do oznaczeń WWA
Samples preparation procedure from deposits for PAHs

Tabela 1. Czasy retencji wzorcowych WWA
Retention times of standard PAHs

Nazwa WWA Compound	Czas retencji [min] Retention time [min]
Naftalen - Naphthalene	9,95
Acenaftylen - Acenaphthalene	16,72
Acenaften - Acenaphthene	17,6
Fluoren - Fluorene	20,09
Fenantren - Phenanthrene	25,0
Antracen - Anthracene	25,23
Fluoranten - Fluoranthene	31,46
Piren - Pyrene	32,46
Benzo(a)antracen - Benzo(a)anthracene	39,89
Chryzen - Chrysene	40,24
Benzo(b)fluoranten - Benzo(b)fluoranthene	51,77
Benzo(k)fluoranten - Benzo(k)fluoranthene	52,07
Benzo(a)piren - Benzo(a)pyrene	56,6
Indeno(1,2,3-cd)piren - Indeno(1,2,3-d)pyrene	80,89
Dibenzo(a,h)antracen - Dibenzo(a,h)anthracene	81,9
Benzo(g,h,i)perylene - Benzo(g,h,i)perylene	88,10

Stężenia WWA w osadach zostały odniesione do ich suchej masy. Analizowano 16 związków z grupy WWA, tj. naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen.

ANALIZA WWA W WODZIE NADOSADOWEJ

Do wydzielenia ekstraktu zastosowano metodę ekstrakcji periodycznej przy użyciu dichlorometanu jako rozpuszczalnika. Trzy litry wody kopalnianej przepuszczano przez kolumnkę Bakerbond spe*Octadecyl (C_{18}), 3 cm^3 (500 mg) z prędkością 3–4 krople na sekundę. Kolumnkę wcześniej kondycjonowano metanolem. Elucję WWA z kolumnek przeprowadzono dichlorometanem, czterokrotnie wprowadzając go po 1 cm^3 . Uzyskane ekstrakty zateżano do objętości $0,5\text{ cm}^3$ i poddawano analizie ilościowo-jakościowej na chromatografii gazowym sprzężonym z spektrometrem masowym. Warunki oznaczenia WWA na chromatografii jak w przypadku analizy WWA w osadzie z wód kopalnianych.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zawartość WWA w osadzie z wód dołowych przedstawiono w tabeli 2. W osadzie pobranym po dobie sedymentacji z wód kopalnianych wykryto wszystkie 16 WWA podawane przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (EPA). Sumaryczna zawartość WWA wynosiła $1072\text{ }\mu\text{g/kg s.m.o.}$, w tym $306\text{ }\mu\text{g/kg s.m.o.}$ (tj. 28,5% w ogólnej sumie WWA) stanowiły WWA rakotwórcze takie jak: benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen. Porównując stężenia poszczególnych węglowodorów do sumarycznej zawartości WWA w osadzie po pierwszej dobie sedymentacji zaobserwowano, że dominującą frakcją WWA były związki 3 i 4 pierścieniowe (Tab. 2).

W 1. jak i w 15. dobie sedymentacji osadu z wody kopalnianej najsilniej zaznaczyły swoją obecność fenantren i piren. Po 15. dobie zawartość tych związków spadła, natomiast dominującym związkiem stał się indeno(1,2,3-cd)piren i benzo(a)antracen. Przeprowadzone badania w wodzie kopalnianej nadosadowej wykazały, że fenantren stanowił w nich również jeden z dominujących związków (Tab. 3). Spostrzeżenie o dominacji było zgodne z doniesieniami literaturowymi, które wskazują na ten związek jako jeden z bardziej opornych na przemiany biochemiczne [8, 13]. W innych pracach [4] stwierdzono, że mikroorganizmy obecne w wodach kopalnianych nie biorą udziału w procesach rozkładu obecnych tam zanieczyszczeń organicznych. Wyniki naszej pracy wskazują, że fenantren w wodach kopalnianych nie ulega również rozkładowi abiotycznemu.

Porównując sumę stężeń 16 WWA w osadach po określonym dniu sedymentacji można zauważyć, że sorpcja WWA z wody kopalnianej do osadu najintensywniej przebiegała w pierwszym okresie sedymentacji tj. pierwszych 15 dni. Wzrost ogólnej zawartości WWA w osadzie po 15 dniach sedymentacji jest najprawdopodobniej związany z udziałem poszczególnych frakcji granulometrycznych w procesie sedymentacji zawiesiny z wód dołowych. Jak wykazały wcześniejsze badania [3] sedymentacja zawiesin z wód przebiega z równocze-

sną sedymentacją ziaren klas o rozmiarach większych od 3 μm i koagulacją cząstek najdrobniejszych. Skoagulowane cząstki o średnicy < 3 μm charakteryzują się większą powierzchnią właściwą, a więc lepszymi własnościami sorpcyjnymi, zatem wzrost zawartości WWA w osadach w ciągu 15 dni sedymentacji może być spowodowany koagulacją kolidów. Po 24 dniach zaobserwowano spadek zawartości WWA w osadach oraz równoczesny spadek ich stężenia w wodach nadosadowych. Świadczy to o tym, że obniżenie stężenia WWA w osadach nie nastąpiło na skutek procesów desorpcji tych związków do wody okołoosadowej, lecz było spowodowane procesami abiotycznej lub biotycznej degradacji oraz sorpcji i tworzenia się „bond residues” co zmniejsza ilość ekstrahowanych (a więc i oznaczonych) WWA. Ustalenie mechanizmów rozkładu WWA w osadach i wodach nadosadowych z wód kopalnianych wymaga dalszych szczegółowych badań. Na podstawie dotychczas prowadzonych doświadczeń można jedynie przypuszczać, że przetrzymywanie wód dołowych w osadnikach lub lagunach w celu usunięcia zawiesin nie powinno prowadzić do kumulowania się WWA na cząstkach stałych.

Tabela 2. Zmiany zawartości WWA w osadzie z wód kopalnianych pobranych na wlocie do osadnika
Changes of PAHs concentration in deposit from mining waters taken from the inlet of the sedimentation tank

WWA PAHs	Liczba pierścieni w cząsteczce Rings number in molecule	Masa cząsteczkowa Molecular weight	Stężenie WWA w osadzie po określonym dniu sedymentacji w [$\mu\text{g}/\text{kg s.m.o}$] Concentration of PAHs in the deposit after specific time of sedimentation [$\mu\text{g}/\text{kgd.m.}$]			
			1 dzień 1 day	15 dni 15 days	24 dni 24 days	38 dni 38 days
Naftalen – Naphthalene	2	128	68	58	4	3
Acenaftylen – Acenaphthalene	3	152	16	n.w.	n.w.	n.w.
Acenaften – Acenaphthene	3	154	65	46	n.w.	n.w.
Fluoren – Fluorene	3	166	84	101	n.w.	2
Fenantren – Phenanthrene	3	178	303	333	21	11
Antraceni – Anthracene	3	178	47	88	9	4
Fluoranten – Fluoranthene	4	202	12	124	23	9
Piren – Pyrene	4	202	171	157	6	11
Benzo(a)antraceni Benzo(a)anthracene	4	228	54	152	27	24
Chryzeni – Chrysene	4	228	57	44	13	3
Benzo(b)fluoranten Benzo(b)fluoranthene	5	252	69	85	33	16
Benzo(k)fluoranten Benzo(k)fluoranthene	5	252	22	39	25	8
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	5	252	25	62	24	7
Indeno(1,2,3-cd)piren Indeno(1,2,3-cd)pyrene	5	278	36	34	31	19
Dibenzo(a,h)antraceni Dibenzo(a,h)anthracene	6	276	19	31	14	11
Benzo(g,h,i)perylene Benzo(g,h,i)perylene	6	276	24	40	21	10
Suma WWA – Total PAHs	–	–	1072	1394	251	138
Suma WWA rakovotwórczych Total carcinogenic PAHs	–	–	306	487	188	98

n.w. – nie wykryto, not detected

Tabela 3. Zmiany zawartości WWA w wodzie kopalnianej (nadosadowej) pobranej ą wlocie do osadnika
Changes of PAHs concentration in mining water (supernatant) taken from the inlet of the sedimentation tank

WWA PAHs	Liczba pierścieni w cząsteczce Rings number in molecule	Masa cząsteczkowa Molecular weight	Stężenie WWA w wodzie nadosadowej po określonym dniu odstania w [ng/dm ³] Concentration of PAHs in supernatant waters after specific sedimentation time [ng/dm ³]				
			1 dzień 1 day	2 dni 2 days	15 dni 15 days	24 dni 24 days	38 dni 38 days
Naftalen – Naphthalene	2	128	2,6	1,6	4,0	0,5	3,7
Acenaftylen – Acenaphthene	3	152	n.w.	0,9	2,4	n.w.	n.w.
Acenaften – Acenaphthene	3	154	4,6	n.w.	5,3	1,0	n.w.
Fluoren – Fluorene	3	166	4,0	2,9	4,6	0,5	1,2
Fenantren – Phenanthrene	3	178	13,2	7,9	9,3	0,7	1,3
Antracen – Anthracene	3	178	3,4	1,5	1,1	0,4	0,5
Fluoranten – Fluoranthene	4	202	2,9	2,9	n.w.	0,5	0,4
Piren – Pyrene	4	202	2,8	1,8	n.w.	0,3	0,3
Benzo(a)antracen Benzo(a)anthracene	4	228	2,2	2,7	3,3	0,3	0,3
Chryzen – Chrysene	4	228	1,8	2,2	1,7	0,2	0,2
Benzo(b)fluoranten Benzo(b)fluoranthene	5	252	2,6	3,7	1,2	1,0	0,7
Benzo(k)fluoranten Benzo(k)fluoranthene	5	252	1,5	2,3	0,8	0,7	0,4
Benzo(a)piren Benzo(a)pyrene	5	252	1,4	3,6	1,1	0,5	0,4
Indeno(1,2,3-cd)piren Indeno(1,2,3-cd)pyrene	5	278	2,1	3,8	0,9	0,5	0,1
Dibenzo(a,h)antracen Dibenzo(a,h)anthracene	6	276	1,7	3,1	0,8	0,4	0,5
Benzo(g,h,i)perylene Benzo(g,h,i)perylene	6	276	1,9	4,2	0,9	0,5	0,6
Suma WWA – Total PAHs	–	–	48,6	45,1	37,4	8,0	10,6
Suma WWA rakotwórczych Total carcinogenic PAHs	–	–	15,1	25,6	10,7	4,1	3,2

n.w. – nie wykryto, not detected

Zauważono także, że w osadzie poddanym dłuższej sedymentacji tj. 24 i 38 dni zawartość węglowodorów 5 i 6 pierścieniowych wzrosła z 18,2% do 59,1% w stosunku do sumy całkowitej zawartości WWA w osadzie. Równocześnie nastąpił spadek koncentracji 2 i 3 pierścieniowych WWA z 54,4% do 14,2%, którą stwierdzono w 38 dniu sedymentacji, co świadczy o tym, że degradacji uległy przede wszystkim związki o mniejszej liczbie pierścieni w cząsteczce. Natomiast zawartość węglowodorów 4 pierścieniowych utrzymywała się mniej więcej na jednakowym poziomie przez cały okres badań. Równocześnie zaobserwowano, że w wodach nadosadowych nastąpił spadek zawartości 2 i 3 pierścieniowych. Może to świadczyć o tym, że zaszły procesy rozkładu WWA, ponieważ jednak nie prowadzono równoległe szczegółowych badań trudno stwierdzić czy są to procesy biotyczne czy abiotyczne.

Sumaryczna zawartość WWA o charakterze rakotwórczym tj.: benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, indeno(1,2,3-cd)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylene była wyższa w próbkach osadu pobranego w 3 i 4 tygodniu odstania wody kopalnianej, niż w próbkach pobranych bezpośrednio w 1 dobie

i po 15 dniach sedymentacji. W próbce osadu składowanej przez okres 4 tygodnie suma WWA o charakterze rakotwórczym wynosiła 98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.o., co stanowi 71% ogólnej sumy WWA. Jednakże najwyższą koncentrację WWA o charakterze kancerogennym (188 $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.m.o) zanotowano w osadzie pobranym po 24 dniach odstania wody dołowej, i była ona o 46,5% wyższa niż w osadzie pobranym po 1 dobie sedymentacji. W osadzie tym stwierdzono także najwyższe stężenie benzeno(a)pirenu w stosunku do całkowitej sumy WWA.

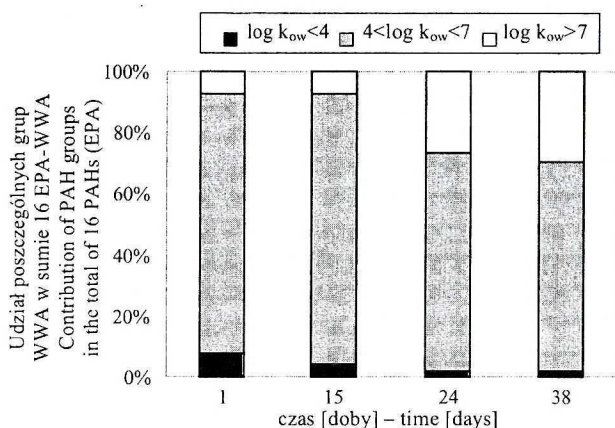
Tendencję związków chemicznych do kumulowania się w osadach określić można na podstawie wartości $\log k_{ow}$ (k_{ow} współczynnik podziału oktanol-woda) [10, 14, 18]. Właściwości związków chemicznych w zależności od wartości tego współczynnika zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości WWA w zależności od $\log k_{ow}$ [8]
Properties of PAHs related to $\log k_{ow}$ [8]

Nazwa substancji Compound name	Log k_{ow}	Zachowanie się związku w roztworze wodnym Compound behaviour in water solution
Naftalen – Naphthalene Acenaftylen – Acenaphthalene	$\log k_{ow} < 4$	Rozpuszczalne Soluble
Acenaften – Acenaphthene Fluoren – Fluorene Fenantren – Phenanthrene Antracen – Anthracene Fluoranten – Fluoranthene Piren – Pyrene Benzo(a)antracen – Benzo(a)anthracene Chryzen – Chrysene Benzo(b)fluoranten – Benzo(b)fluoranthene Benzo(k)fluoranten – Benzo(k)fluoranthene Benzo(a)piren – Benzo(a)pyrene	$4 < \log k_{ow} < 7$	Rozpuszczalne lub sorbu- jące się na zawieszinie Soluble or sorbed on suspension
Indeno(1,2,3-cd)piren – Indeno(1,2,3-cd)pyrene Dibenzo(a,h)antracen – Dibenzo(a,h)anthracene Benzo(g,h,i)perylene – Benzo(g,h,i)perylene	$\log k_{ow} > 7$	Łatwo sorbujące się na zawieszinie Easily sorbed on suspen- sion

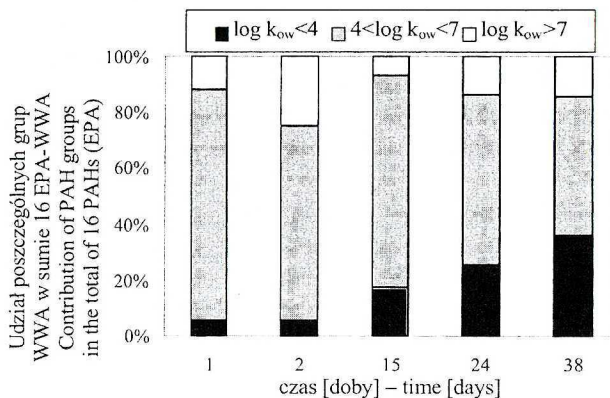
Udział grup WWA wydzielonych na podstawie powyższej klasyfikacji [10] z 16 WWA zalecanych do oznaczenia przez EPA w sumie tych związków przedstawiono na rysunku 2 i 3.

Jak widać na rysunku 2 wraz z wydłużeniem czasu sedymentacji prób wody dołowej wzrasta zawartość w fazie stałej związków związanych z zawiesziną ($\log k_{ow} > 7$). Świadczyć to może o tym, że przez cały czas następowała sorpcja tych związków z wód nadoosadowych, w których udział WWA o $\log k_{ow} > 7$ malał wraz z wydłużeniem czasu sedymentacji. Przeprowadzone badania wskazują, że kumulacja WWA w osadach wydzielonych z wód kopalnianych miała niewielki zakres. W osadach występowały przede wszystkim WWA rakotwórcze, natomiast w wodzie nadosadowej związki te miały niższy udział (stanowiły około 45% w ogólnej sumie oznaczonych WWA). Jednak związki rakotwórcze w wodzie nadosadowej są łatwiej przyswajalne przez organizmy żywe, dlatego po zrzucie wód kopalnianych do wód powierzchniowych mogą stanowić poważne zagrożenie, mimo że występują w niższych stężeniach niż w zawieszinie wód dołowych.



Rys. 2. Udział WWA o różnych wartościach $\log k_{ow}$ w ogólnej zawartości WWA w osadzie z wód kopalnianych w zależności od czasu sedymentacji

Contribution of PAHs with different $\log k_{ow}$ in the overall PAH concentration in deposits in relation to the sedimentation time



Rys. 3. Udział WWA o różnych wartościach $\log k_{ow}$ w ogólnej zawartości WWA w wodzie kopalnianej (nadosadowej) w zależności od czasu sedymentacji

Contribution of PAHs with different $\log k_{ow}$ in the overall PAH concentration in supernatant waters in relation to the sedimentation time

WNIOSKI

Przeprowadzone badania osadów z wód kopalnianych i wód nadosadowych po procesie sedymentacji naturalnej pozwalają na sformułowanie poniższych wniosków:

1. WWA wodach kopalnianych występują w znacznej przewadze w formie zaadsorbowanej na zawieszinie wód kopalnianych.
2. Wraz z wydłużeniem czasu sedymentacji w zawieszinie wzrasta zawartość WWA zaliczanych do rakotwórczym [1, 7], takich jak: benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene.
3. Oznaczone w osadzie z wód kopalnianych zawartości WWA są porównywalne z uzyskiwanymi dla osadów ściekowych.

4. Kumulacja WWA w osadach w trakcie procesu sedymentacji oraz ich desorpcja do wód nadosadowych ma niewielki zakres.

REFERENCES

- [1] Bodzek D.: *Występowanie i oznaczanie w osadach ściekowych wybranych toksycznych mikrozanieczyszczeń organicznych – wykorzystanie osadów ściekowych – techniczne i prawne uwarunkowania*, Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Częstochowa 1996, 45–57.
- [2] Girczys J., B. Caban-Pabian: *Zanieczyszczenia olejowe i koloidalne wód kopalnianych*, Wiadomości Górnicze, **4**, 180–185 (1999).
- [3] Girczys J., B. Caban-Pabian, A. Świech: *Ocena pracy osadnika zrzutowych wód kopalnianych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, **4**, 95–105 (2001).
- [4] Grzybowski K., E. Zając, E. Waszkiewicz: *Zespoły bakteryjne w wodach kopalnianych*, Komunikat GIG, **370**, 99–104 (1965).
- [5] Harrison R. M., R. Perryt, R. A. Wellings: *Review paper polynuclear aromatic hydrocarbons in raw, potable and waste waters*, Public Health Engineering, Water Research, **9**, 331–346 (1975).
- [6] Janoszka B., W. Bąkowski, D. Bodzek: *Występowanie i oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych*, Ochrona Środowiska, **1-4**, 39–44 (1994).
- [7] Janoszka B.: *Występowanie i oznaczanie WWA i ich pochodnych w wybranych osadach ściekowych*, Praca doktorska, Gliwice 1995.
- [8] Korte N.: *A Guide for the Technical Evaluation of Environmental Data*, Technomic Publishing Comp., Lancaster USA 1999.
- [9] Kostecki M., M. Czaplicka, A. Węglarz: *Wybrane związki organiczne (BTEX, WWA) w osadach dennych antropogenicznego zbiornika wodnego Dzierżno Duże (woj. Śląskie)*, Archiwum Ochrony Środowiska, **4**, 95–108 (2000).
- [10] *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1993.
- [11] Szymański K., I. Siebielska: *Analityczne aspekty oceny jakości zanieczyszczonych wód podziemnych*, Ochrona Środowiska, **1**, 15–18 (2000).
- [12] Świdarska-Bróz M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Skrypt Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [13] Włodarczyk-Makuła M., M. Janosz-Rajczyk, E. Wiśniewska, A. Zarębska, A. Zgrzebna: *Badania zawartości WWA w osadach ściekowych*, Ochrona Środowiska, **4**, 15–19 (2000).
- [14] Włodarczyk-Makuła M., E. Wiśniewska, M. Janosz-Rajczyk: *WWA w osadach ściekowych poddawanych odwadnianiu*, Materiały XII Konferencji Naukowo-Technicznej nt. Osady ściekowe. Problem aktualny, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 330–337 (2001).
- [15] Wolska L., K. Galer, T. Górecki, J. Namieśnik: *Surface water preparation procedure for chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls*, Talanta, **50**, 985–999 (1999).
- [16] Zander M.: *Polycyclic aromatic and heteroaromatic hydrocarbons*, The Handbook of environmental chemistry P.A. Antropogenic Compounds, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980.
- [17] Zerbe J.: *Zanieczyszczenia środowiska wodnego węglowodorami i ich pochodnymi*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Instytut Inżynierii Środowiska i Zasobów Naturalnych, Instytut Inżynierii Środowiska, Warszawa, **5**, 5–17 (1993).
- [18] Zieliński S.: *Skażenia chemiczne w środowisku*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.