

Urszula SKRĘT, Monika FABIAŃSKA  
Uniwersytet Śląski, Katowice

## WĘGIEL KAMIENNY JAKO ŹRÓDŁO ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W OPADACH ATMOSFERYCZNYCH REJONU SOSNOWCA

**Streszczenie.** Przeprowadzono badania regionalnego rozkładu zanieczyszczeń organicznych w opadach atmosferycznych rejonu Sosnowca. Porównano zawartość ilościową zanieczyszczeń oraz ich skład chemiczny w okresie grzewczym i po jego zakończeniu. Stwierdzono znaczne zróżnicowanie ilościowe zanieczyszczeń organicznych na obszarze rejonu oraz różnice związane z sezonem grzewczym. Podstawowym źródłem substancji organicznych w opadach atmosferycznych jest węgiel spalany w okresie grzewczym w paleniskach prywatnych.

## BITUMINOUS COAL AS A MAIN SOURCE OF ORGANIC POLLUTANTS IN ATMOSPHERIC PRECIPITATION IN THE SOSNOWIEC REGION

**Summary.** Investigation of the regional distribution of organic pollutants in the atmospheric precipitation was carried out in the Sosnowiec region. Quantitative content and chemical composition of organic substances sampled during the central heating season and after it were compared. It was found that the main source of pollutants in the region is wet fine coal combustion in individual house furnaces

### 1. Wprowadzenie

Intensywny rozwój cywilizacji, łącznie z rozwojem przemysłu, spowodował głębokie zmiany w jakości środowiska naturalnego człowieka. Nastąpiło wprowadzenie do środowiska wielu związków chemicznych, które nie pojawiały się w nim wcześniej lub pojawiały w śladowych ilościach. Istnieje kilkanaście ważnych stałych źródeł tych antropogenicznych zanieczyszczeń organicznych, takich jak ruch samochodowy, centralne ogrzewanie, domowe paleniska oraz różnorodne formy przemysłu. Znaczenie mają także źródła akcydentalne, takie

jak pożary lasów, czy wypalanie traw. Wszystkie one mogą być przyczyną emisji do atmosfery licznych substancji, stanowiących zagrożenie dla środowiska i ludzkiego zdrowia, takie jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, heterocykliczne związki azotu, siarki i tlenu oraz związki podstawione, jak fenole, estry, alkohole lub kwasy karboksylowe. Wiele z tych związków to polutanty uniwersalne, które występują w powietrzu, zaadsorbowane na pyłe zawieszonym i sadzy, a także znajdują się w ściekach pokoksownicznych. Pod wpływem światła, ozonu i temperatury podlegają one złożonym reakcjom chemicznym powodując skażenie powietrza, a wraz z opadem atmosferycznym przedostają się do gleb i wód powierzchniowych [1-2].

Wiele szczególnie groźnych związków, cechujących się wysoką mutagennością i kancerogenicznością, pochodzi z niepełnego spalania węgla. Co więcej, ponieważ w Polsce węgiel kamienny pozostaje nadal głównym źródłem energii, stały monitoring poziomu tych substancji stanowi zasadniczą kwestię w ochronie środowiska naturalnego. Przykładowo, emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w Polsce wynosi  $2,56 \text{ kg/km}^2$ , co stanowi wielkość dwukrotnie większą niż w Stanach Zjednoczonych i Szwecji [3].

Chociaż opady atmosferyczne stanowią istotną część środowiska, uczestniczącą w obiegu wód, jak dotąd niewiele wiadomo na temat ich udziału w systemie migracji zanieczyszczeń organicznych. Ze względu na fakt, że są one najważniejszym sposobem przenoszenia pyłu zawieszzonego z atmosfery do gleb i wód gruntowych, można uznać, że ta sama droga transportu dotyczy wszystkich organicznych substancji zaadsorbowanych na pyłe zawieszonym oraz substancji występujących jako organiczne aerozole. Z tego względu uznano za celowe podjęcie badań nad dystrybucją organicznych zanieczyszczeń występujących w opadach. Analiza próbek opadów atmosferycznych pod kątem zanieczyszczeń organicznych, prowadzona w różnych krajach [1, 4-9], wykazała obecność w nich ponad sześciuset związków organicznych. Należy jednak zauważyć, że jedynie bardzo nieliczne publikacje na ten temat dotyczą terenu Polski. Badano zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodach opadowych z terenu Gdańska, Poznania i Wielkopolskiego Parku Narodowego oraz Trójmiasta [3, 10]. Co więcej, najczęstszym obiektem badań jest materiał zaadsorbowany na pyłe zawieszonym, a nie całość opadu atmosferycznego [11-12]. Poniższa praca prezentuje badania opadów dla rejonu Sosnowca i, dla porównania, przyległych miejscowości.

## 2. Cele badań

Celem przedstawianych badań była analiza dystrybucji związków organicznych w opadach atmosferycznych pod kątem:

- identyfikacji głównych źródeł zanieczyszczeń organicznych znajdujących w opadach;
- rozkładu przestrzennego i sezonowego zanieczyszczeń organicznych w rejonie Sosnowca.

## 3. Część doświadczalna

### 3.1. Pobór próbek opadów

Próbki opadów atmosferycznych (deszczu i śniegu) do badań sezonowej zmienności zawartości zanieczyszczeń organicznych zostały pobrane w okresie od sierpnia 2002 do maja 2003 roku na stanowisku poboru próbek opadów przy Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego (Sosnowiec). Próbki o obj. około 2-3 dm<sup>3</sup> zbierano do szklanych pojemników za pomocą leja metalowego i zabezpieczano przed przypadkowym zanieczyszczeniem. Próbki opadów atmosferycznych (deszczu i śniegu) do badań regionalnego rozkładu organicznych zanieczyszczeń opadów atmosferycznych zostały pobrane na terenie Sosnowca i przyległych miejscowości (rys. 1) w kilkunastu punktach poboru w okresie grzewczym (marzec-kwiecień 2003) oraz po jego zakończeniu (kwiecień-maj 2003). Porównawczo pobrano w taki sam sposób również próbki opadów z Katowic (3 punkty poboru), Zabrze (2 punkty poboru), Tych (1 punkt poboru) oraz Chrzanowa (3 punkty poboru).

### 3.2. Procedura wyodrębniania zanieczyszczeń organicznych z opadów

Organiczne zanieczyszczenia wyodrębniano z fazy wodnej metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Do analizy pobierano ok. 400 cm<sup>3</sup> próbki opadu dodając 70 cm<sup>3</sup> izopropanolu w celu stabilizacji próbki i zwiększenia powinowactwa do fazy stacjonarnej. Stosowano do rozdzielu kolumny SPE BAKERBOND o obj. 6 cm<sup>3</sup> z 3 g chemicznie związanej fazy oktadecylosilanowej (C<sub>18</sub>). Warunki kondycjonowania były następujące: 3 cm<sup>3</sup> metanolu, następnie 3 cm<sup>3</sup> wody dejonizowanej do HPLC. Prędkość przepływu próbki opadu:

8-10 cm<sup>3</sup>/min. Substancje organiczne eluowano z kolumn kilkoma porcjami chlorku metylenu i odparowano dla ilościowego oznaczenia zawartości zanieczyszczeń (rys. 1).



Rys. 1. Rozkład przestrzenny zanieczyszczeń organicznych w opadach rejonu Sosnowca  
Fig. 1. Spatial distribution of organic pollutants in precipitation of the Sosnowiec region

### 3.3. Chromatografia gazowa - spektrometria mas

Skład chemiczny wydzielonych zanieczyszczeń organicznych badano metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Chromatograf gazowy (Agilent Techn.), wyposażony w kolumnę HP-5 (60 m x 0,25 mm), pokrytą filmem fazy stacjonarnej 0,25 μm, współpracował ze spektrometrem mas pracującym w trybie pełnego skanu (EI, 70 eV) i rejestrującym widma masowe w zakresie mas od 50 do 650 da. Program temperaturowy: 50 °C (izotermicznie przez 2 min), do 175 °C z gradientem temp. 10 °C/min, do 225 °C z gradientem temp. 6 °C/min, do 300 °C z gradientem temp. 4 °C/min, końcowa temperatura izotermiczna: 300 °C (20 min). Gaz nośny - hel. Dane zbierano i opracowano przy pomocy programów Hewlett Packard Chemstation. Związki identyfikowano za pomocą ich widm masowych, interpretując dane MS i porównując czasy retencji do czasów retencji związków wzorcowych i danych literaturowych [13].

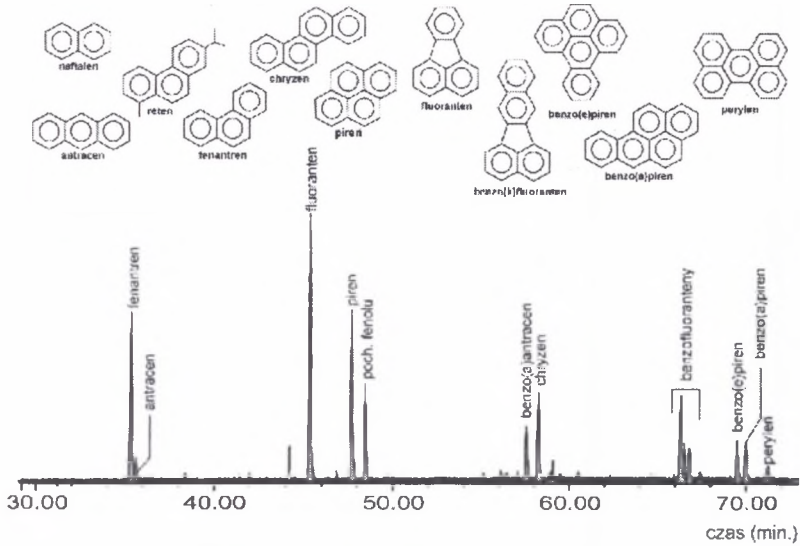
## 4. Wyniki i ich dyskusja

### 4.1. Związki występujące w opadach rejonu Sosnowca

Zidentyfikowano w próbkach opadów kilkanaście zróżnicowanych grup związków, w tym *n*-alkany występujące w przedziale *n*-C<sub>15</sub> - *n*-C<sub>28</sub>, izoalkany, alkilocykloheksany oraz metyloalkilocykloheksany, acykliczne izoterpeny (np. pristan, fitan, farnezan), liczne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) o trzech, czterech i pięciu skondensowanych pierścieniach aromatycznych. Wśród tych ostatnich znaleziono: reten, fenanren, antracen, fluoranten, chryzen, piren, cztery lub trzy różne benzo fluoranteny (dystrybucja uzależniona od próbki), benzo(e)piren, benzo(a)piren oraz perylen (rys. 2). Nie stwierdzono obecności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o większej niż pięć liczbie pierścieni skondensowanych. Większości tych związków towarzyszą w próbkach ich pochodne alkilowe, posiadające od jednego do pięciu atomów węgla w podstawniku.

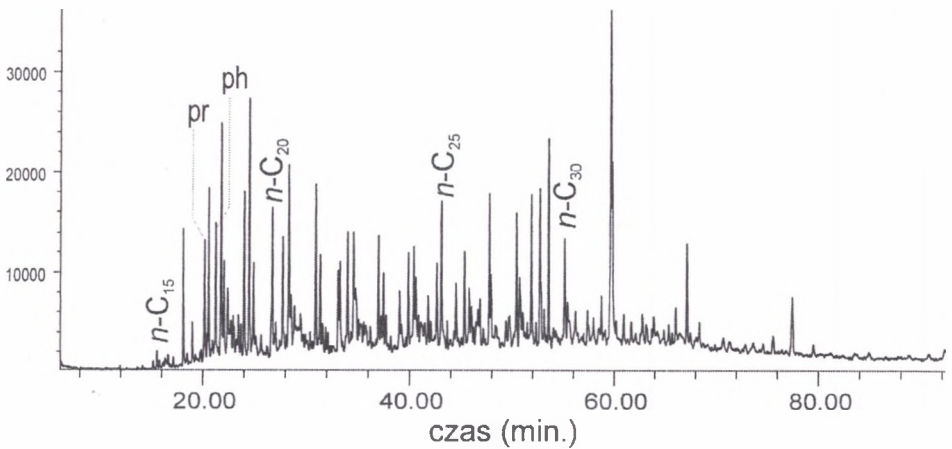
### 4.2. Regionalne zróżnicowanie ilości i składu chemicznego zanieczyszczeń organicznych w opadach atmosferycznych

Stwierdzono istnienie znacznego regionalnego zróżnicowania w rozkładzie zawartości zanieczyszczeń organicznych w opadach (rys. 1). Zaskakującym faktem jest to, iż próbki zawierające największe ilości związków organicznych pochodzą z powszechnie uważanych za stosunkowo mało narażone na emisję dzielnic domów jednorodzinnych (np. Zabrze 5,2 mg/dm<sup>3</sup>, Sosnowiec-Rudna 5,4 mg/dm<sup>3</sup>, Chrzanów 5,6 mg/dm<sup>3</sup> substancji organicznych), a nie z tych części miasta, w których występuje intensywny ruch samochodowy (np. Katowice-Centrum - 2,4 mg/dm<sup>3</sup>) lub zakłady przemysłu ciężkiego, podejrzewane o najwyższy poziom emisji (np. Zabrze okolice koksowni jedynie 2,4 mg/dm<sup>3</sup> w sezonie grzewczym i zaledwie 0,8 mg/dm<sup>3</sup> poza sezonem). Taki rozkład ilościowy zanieczyszczeń wskazuje na znaczący udział niskich emitorów w emisji zanieczyszczeń organicznych na badanym terenie. Do tych emitorów należą przede wszystkim prywatne paleniska domowe. Co więcej, obecność takich związków, jak reten, pristan, fitan, występowanie serii *n*-alkanów o niewielkiej przewodzie związków o nieparzystej ilości atomów węgla w cząsteczce (rys. 3) oraz typ dystrybucji lekkich węglowodorów aromatycznych wskazują, że znaczna część substancji organicznej pochodzi z węgla spalane go w tym regionie, a podobnego w charakterystyce geochemicznej do węgla wydobywanych w okolicznych kopalniach [14-15].



Rys. 2. Wybrane typowe węglowodory aromatyczne występujące w opadach rejonu Sosnowca (zbiórny chromatogram jonowy  $m/z = 178, 202, 228$  i  $252$ )

Fig. 2. Selected aromatic hydrocarbons occurring in the precipitation of the Sosnowiec region (collective ion chromatogram  $m/z = 178, 202, 228$  and  $252$ )



Rys. 3. Dystrybucja związków pochodzących z węgla kamiennego spalane go w rejonie Sosnowca (chromatogram jonowy  $m/z = 71$ )

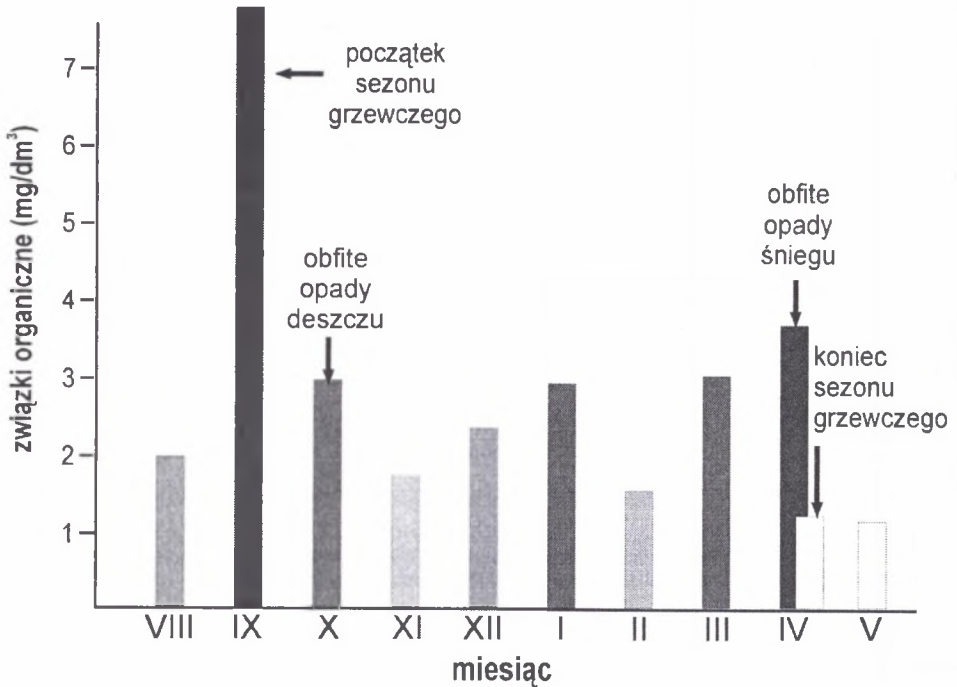
Fig. 3. Distribution of compounds derived from coal combusted in the Sosnowiec region (ion chromatogram  $m/z = 71$ )

Ponieważ prywatne paleniska domowe wykorzystują do celów grzewczych w przeważającej mierze mokry miął węglowy jako najtańszy typ opału, można uznać, że powyższe związki pochodzą z niepełnego spalania tego paliwa [2, 16]. Niekompletne utlenienie węgla szczególnie sprzyja emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o większej ilości skondensowanych pierścieni, takich jak benzofluoranteny i benzopireny. Związki te występują w wyższych stężeniach w opadach pobranych w tych rejonach, gdzie jest najwięcej prywatnych palenisk domowych (rys. 3).

#### **4.3. Sezonowa zmienność zawartości i składu zanieczyszczeń organicznych opadów atmosferycznych**

Zanieczyszczenia organiczne opadów atmosferycznych, pobranych w okolicy siedziby Wydziału Nauk o Ziemi (Sosnowiec), w znaczący sposób zmieniają się w czasie zarówno pod względem ilości, jak i składu chemicznego (rys. 4). Początek okresu grzewczego we wrześniu zaznaczył się gwałtownym wzrostem zawartości substancji organicznych emitowanych do atmosfery. Jak wspomniano wyżej, w składzie tych zanieczyszczeń dominowały produkty pochodzące ze spalania mokrego miału węglowego. Można uznać, że w okresie od połowy września do połowy kwietnia zasadniczymi emitarami były: kotłownia usytuowana w pobliżu punktu poboru opadów oraz pobliska dzielnica domów prywatnych ogrzewanych przez paleniska domowe.

Obfite opady w październiku i listopadzie spowodowały znaczne zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń w opadach pobranych w tym czasie (rys. 4). Jeśli chodzi o transport zanieczyszczeń do gleby, śnieg wydaje się być szczególnie efektywną formą opadu. Pobrane próbki śniegu cechuje szczególnie wysoka zawartość pyłów zawieszonych wymytych z powietrza, a zatem zawierały one również bardzo wysokie stężenia zanieczyszczeń organicznych. Szczególnie zwracają tu uwagę obfite opady śniegu z początku kwietnia. Ze względu na zaawansowaną wegetację w okresie poboru, próbki te zawierały serię kwasów tłuszczowych: kwas laurynowy ( $C_{12}$ ), myrystylowy ( $C_{14}$ ), palmitynowy ( $C_{16}$ ), stearynowy ( $C_{18}$ ) i nienasycony kwas oleinowy ( $C_{18}$ ), najprawdopodobniej pochodzące z pyłku pobliskich drzew. Wysoka zawartość tych związków jest również odpowiedzialna za wysoką zawartość substancji organicznych w opadach poza sezonem grzewczym na terenie Zagórza.



Rys. 4. Sezonowa dystrybucja zanieczyszczeń organicznych w opadach atmosferycznych rejonu Sosnowca  
 Fig. 4. Seasonal distribution of organic pollutants in atmospheric precipitation of the Sosnowiec region

## 5. Wnioski

- Głównym źródłem antropogenicznych zanieczyszczeń opadów atmosferycznych w rejonie Sosnowca jest centralne ogrzewanie i prywatne paleniska domowe. Związki organiczne znalezione w opadach wskazują na prywatne paleniska domowe jako ważne źródło emisji substancji organicznych, ze względu na wykorzystywanie mokrego mialu węglowego jako dominującego paliwa.
- Sezonowe zmiany zawartości zanieczyszczeń organicznych w opadach wskazują na związek wartości stężenia ze spalaniem węgla w okresie grzewczym. Dystrybucja przestrzenna jest związana z występowaniem emitorów niskich, którymi są przede wszystkim prywatne paleniska domowe.



## LITERATURA

1. Manoli E., Samara C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 6, 417-428, 1999.
2. Simoneit B.R.T.: Biomarker PAHs in the environment, in: *The Handbook of Environmental Chemistry*, t. 3, PAHs and Related Compounds, 176-221, 1998.
3. Walna B., Siepak J., Gramowska H., Buszewska T.: Temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation of Poznań and its vicinity (Poland). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 79 (1), 15-24, 2000.
4. Kawamura K., Kaplan I.R.: Compositional change of organic matter in rainwater during precipitation events. *Atmospheric Environment* 20, 527-535, 1986.
5. Kiss G., Gelencser A., Krivatsy Z., Hlavay J.: Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation and sediment samples collected at Lake Balaton. *Journal of Chromatography A* 774, 349-361, 1997.
6. Kiss G., Varga-Puchony Z., Hlavay J.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 725, 261-272, 1996.
7. Levens K., Behnert S., Prie B., Svoboda M., Winkeler H.D., Zietlow J.: Organic compounds in precipitation. *Chemosphere* 21, 1037-1061, 1990.
8. Chevreuil M., Garmouma M., Teil M.J., Chesterikoff A.: Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban-rural stations of the Paris area. *Science of the Total Environment* 182, 25-37, 1996.
9. Stribel T., Daub J., Herrmann R.: A sampling device for measuring physical and chemical characteristics of urban street runoff. *Science of the Total Environment* 146/147, 515-523, 1994.
10. Gryniewicz M., Polkowska Ż. Namieśnik J.: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk precipitation and runoff waters in an urban region (Poland). *Atmospheric Environment* 36, 361-369, 2002.
11. Janoszka B., Bodzek D., Szotek A., Warzecha L.: HPLC and TLC identification of nitrogen-containing polynuclear aromatic compounds in airborne particulate matter, *Acta Chromatographica* 7, 149-158, 1997.
12. Warzecha L., Janoszka B., Stróżyk M., Bodzek D.: HPLC determination of azaarenes in environmental organic extracts, *Acta Chromatographica* 10, 132-146, 2000.
13. *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Wiley, New York, 2000.
14. Smółka D.: *Badania geochemiczno-mineralogiczne popiołów lotnych z wybranych elektrociepłowni, rozprawa doktorska, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi*, 1998.
15. Fabiańska M., Bzowska G., Matuszewska A., Racka M., Skręt U.: Gas chromatography-mass spectrometry in geochemical investigation of organic matter of the Grodziec Beds (Upper Carboniferous); Upper Silesian Coal Basin, Poland, *Chemie der Erde (Geochemistry)* 63, 63-91, 2003.
16. Standley L.J.: Preliminary correlation of organic molecular traces in residual wood smoke with source of fuel, *Atm. Environm.* 24B, 67-73, 1990.

## Abstract

Investigation of the regional distribution of organic pollutants in the atmospheric precipitation was carried out in the Sosnowiec region. Regionally precipitation was sampled during the central heating season and after it the various Sosnowiec districts and in nearby towns (Będzin, Dąbrowa Górnicza, Katowice, Zabrze, Tychy, Chrzanów). Seasonal variability of was investigated at the sampling point near Faculty of Earth Sciences (University of Silesia) in Sosnowiec. Organic substances were separated with solid phase extraction (SPE) using octadecylsilane columns and analyzed with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Quantitative content and chemical composition of organic substances sampled were compared. Several compound groups were identified such as *n*-alkanes, isoprenoids, aromatic hydrocarbons with three to five condensed aromatic rings and their alkyl derivatives with 1-5 carbon atoms.

It was found that the dominating source of pollutants in the Sosnowiec region are fossil fuels combusted in the central heating season. Amount of organic pollutants increases significantly from September to April. Incomplete combustion of the coal commonly used in the region left its finger-print seen on ion chromatograms such as a type of *n*-alkane distribution or retene presence. Fatty acids found in the April-May samples come from vegetation growing near the sampling point.

The type of organic substances occurring in atmospheric precipitation indicates that the highest pollution levels show these parts of the region where small individual house furnaces dominate. Since they predominantly use wet fine coal as a cheapest type of fuel which is burned incompletely in these conditions, they also belong to the most important emitters of organic pollutants.