

KATARZYNA KLIMASZEWSKA<sup>1</sup>, ZBIGNIEW SZPERLIŃSKI<sup>2</sup>

SORPCJA WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW  
AROMATYCZNYCH W OSADACH DENNYCH POCHODZĄCYCH  
Z JEZIORA ZEGRZYŃSKIEGO

THE SORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS  
IN ZEGRZYŃSKIE LAKE

<sup>1</sup> Zakład Higieny Żywności i Żywienia  
Instytut Żywności i Żywienia  
02-903 Warszawa, ul. Powsińska 61/63  
Dyrektor: dr n. med. L. Szponar  
<sup>2</sup> Zakład Chemii Środowiska,  
Wydział Inżynierii Środowiska  
Politechnika Warszawska

*Przedstawiono wyniki badań nad sorpcją wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych pochodzących z Jeziora Zegrzyńskiego. Podano równania izoterm adsorpcji fenantrenu, fluorantenu, pirenu, chryzenu, benzo[a]pirenu w osadach dennych pochodzących z Jeziora Zegrzyńskiego.*

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) należą do jednych z najgroźniejszych zanieczyszczeń środowiska naturalnego, ze względu na właściwości mutagenne i kancerogenne. Powstają głównie w wyniku niecałkowitego spalania paliw organicznych. WWA występują we wszystkich elementach środowiska naturalnego z tym, że największe ich ilości znajdują się w glebach i osadach dennych wód powierzchniowych [1, 7].

Badania dotyczące zachowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku naturalnym mogą niewątpliwie stać się punktem wyjścia do rozpoczęcia działań mających na celu ochronę ludzi i zwierząt przed szkodliwym wpływem tych związków. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad sorpcją WWA w osadach dennych pochodzących z Jeziora Zegrzyńskiego [5].

Sorpcję uważa się za jeden z głównych procesów wpływających na migrację hydrofobowych związków organicznych w ekosystemach wodnych, który w bardzo dużym stopniu przyczynia się do ograniczenia stężeń WWA w wodzie [4, 6].

Pod pojęciem sorpcja rozumie się zarówno adsorpcję, gdy zjawiska łączenia się związku z osadem zachodzą na powierzchni cząstki osadu, jak i absorpcję, gdy związek dostaje się do wnętrza cząstki osadu [8].

WWA, które dostaną się do wód powierzchniowych np. wraz ze spływem powierzchniowym, ze względu na swoją słabą rozpuszczalność w wodzie, ulegają sedymentacji i sorpcji w osadach dennych [10]. Zasorbowane w osadach nie stanowią zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi, jeżeli nie przedostaną się do wody, którą człowiek będzie wykorzystywał dla swoich potrzeb [9]. Można powiedzieć, że osady dennie są pewnego rodzaju pułapkami dla WWA, ograniczającymi szkodliwy wpływ tych związków na człowieka.

Przeprowadzone badania osadów dennych z Jeziora Zegrzyńskiego pozwoliły na wyznaczenie czynników mających wpływ na wielkość sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w tych osadach [5].

## MATERIAŁ I METODY

Badane osady dennie pochodziły z terenu Jeziora Zegrzyńskiego. Materiał pobrany został jesienią 1997 i wiosną 1998 roku.

Pomiary zawartości WWA w osadach dennych prowadzono według następującej kolejności: ekstrakcja powietrznie suchej próby osadów chlorkiem metylenu w aparacie *Soxhleta*, zateżanie ekstraktu w wyparce próżniowej, oczyszczanie zateżonego ekstraktu na kolumnie wypełnionej wysuszonym żelazem krzemionkowym, elucja n-heksanem i chlorkiem metylenu, zateżanie eluatu, analiza GC/MS na aparacie Finnigan MAT [2].

Stężenie WWA w wodzie oznaczano w analogiczny sposób jak wyżej z tym, że zamiast ekstrakcji w aparacie *Soxhleta* prowadzono ekstrakcję w szklanych rozdzielaczach z teflonowymi kranikami.

W osadach dennych pochodzących z Jeziora Zegrzyńskiego oznaczano również zawartość wody, materii organicznej oraz węgla, azotu, siarki, fosforu organicznie związanych, według metodyki stosowanej przy analizie składu chemicznego osadów ściekowych i gleb [3, 8].

Badania procesu sorpcji prowadzono w tzw. „batch” eksperymencie w warunkach statycznych. Do kolb stożkowych ze szlifem, o pojemności 0,5 litra dodawano jednakowe ilości wody wodociągowej, osadu dennego (ok. 1g), pochodzącego z obszaru Jeziora Zegrzyńskiego oraz WWA w różnych stężeniach, nie przekraczających 50% ich rozpuszczalności w wodzie. Zastłonięte folią aluminiową kolby *Erlenmeyera* wraz z zawartością wytrząsano na wytrząsarce rotacyjnej przez 24 godziny w temperaturze 22°C, po czym naczynia umieszczano w ciemnym pomieszczeniu (celem zminimalizowania fotodegradacji WWA) na 12 godzin, aby poruszony osad opadł na dno naczynia. Po tym czasie wodę z kolb stożkowych zdekantowano do rozdzielaczy i ekstrahowano chlorkiem metylenu.

Znając początkowe stężenia WWA w osadach dennych oraz stężenia równowagowe w fazie wodnej obliczono zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych po przeprowadzonym doświadczeniu.

Wyniki obliczeń naniesiono na wykres. Na osi rzędnych odkładano wartości stężeń WWA w osadzie dennym, po ustaleniu się stanu równowagi. Natomiast na osi odciętych naniesiono stężenia równowagowe WWA w fazie wodnej w ng/l. W ten sposób wyznaczono izotermy adsorpcji WWA w osadach dennych.

Wykresy wykonano w programie Excel, który wyznacza linie trendu metodą najmniejszych kwadratów. Przyjęto że równania linii trendu są równaniami wyznaczanej izotermy adsorpcji. Izotermy adsorpcji wyznaczono dla pięciu WWA sorbowanych w siedmiu typach osadów dennych.

## WYNIKI

W celu zbadania wpływu składu osadów dennych na wielkość sorpcji WWA w pierwszej kolejności należało wykonać badania pozwalające na określenie właściwości i składu chemicznego osadów.

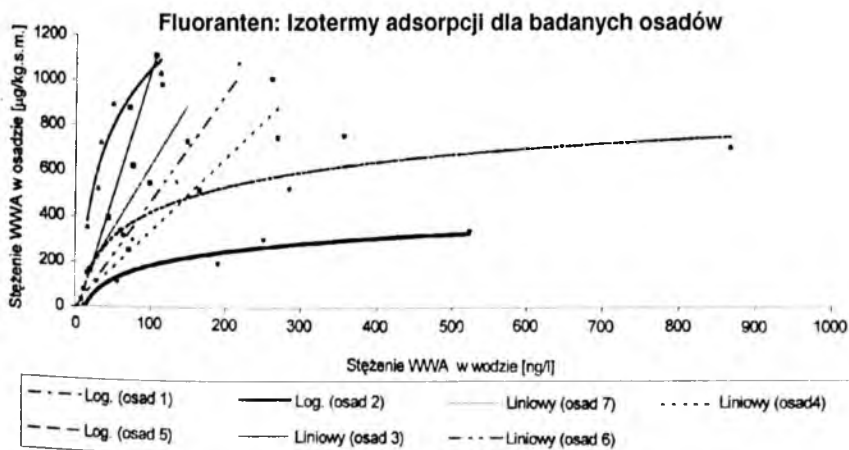
Osady dennie pochodzące z obszaru Jeziora Zegrzyńskiego charakteryzowały się zróżnicowanym składem chemicznym i uziarnieniem.

Zakresy oznaczanych parametrów osadów dennych kształtowały się w następujący sposób: uwodnienie osadów dennych: 26 – 76%, zawartość materii organicznej: 3,4 – 17,8%, zawartość frakcji < 63  $\mu\text{m}$ : 3,4 – 84,3%, zawartość węgla organicznego: 0,46 – 8,96%, zawartość siarki organicznej: 0,04 – 0,66%, zawartość azotu organicznego: 0,04 – 0,66%, zawartość fosforu organicznego: 0,05 – 0,95%.

Zakresy stężeń badanych WWA kształtowały się w następujący sposób: fenantren: 13 – 113  $\mu\text{g/kg}$  s. m., fluoranten: 9 – 333  $\mu\text{g/kg}$  s. m., piren: 8 – 175  $\mu\text{g/kg}$  s. m., chryzen: n.w. – 378  $\mu\text{g/kg}$  s. m., benzo[a]piren: n.w. – 329  $\mu\text{g/kg}$  s. m.

Badania nad sorpcją WWA w osadach dennych przeprowadzono z pięcioma wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Były to: fenantren, fluoranten, piren, chryzen i benzo[a]piren.

Dokonując wyboru tych pięciu związków kierowano się dwoma aspektami. Po pierwsze fenantren, fluoranten, piren, chryzen i benzo[a]piren są szeroko rozpowszechnione w osadach dennych rzek i jezior. Po drugie są one przedstawicielami wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o różnej ilości pierścieni benzenowych w cząsteczce: od trzech do pięciu. Taki wybór pozwolił na przebadanie zachowania się w środowisku związków charakteryzujących się różną toksycznością i właściwościami fizyczno-chemicznymi.



Ryc. 1. Izotermie adsorpcji fluorantenu w osadach z Jeziora Zegrzyńskiego  
Isotherms of fluoranthene adsorption in aquatic sediments from Zegrzyńskie Lake

Tabela I. Równania izoterm adsorpcji WWA w osadach dennych z Jeziora Zegrzyńskiego  
Equations of isotherms of PAH's adsorption in adequate sediments from Zegrzyńskie Lake

Równania izoterm adsorpcji [y = f(x)] dla poszczególnych związków					
Nr	Fenantren	Fluoranten	Piren	Chryzen	Benzo[a]piren
1	247,20lnx-290,40	367,40ln(x)-638,94	327,82ln(x)-655,58	20,79x + 296,97	23,70x + 155,24
2	62,11lnx-68,41	94,48ln(x)-244,39	86,54ln(x)-196,07	3,14x-21,14	8,99x-12,62
3	6,11x-182,25	11,02x-63,48	11,08x-64,21	14,28x-82,32	22,67x-111,32
4	219,81lnx-197,58	3,28x-12,42	4,10x-7,18	9,46x-14,35	67,07x-43,23
5	220,05lnx-341,87	165,34ln(x)-337,66	167,11ln(x)-365,95	9,01x-51,29	17,79x <sup>1,43</sup>
6	b.d.	4,73x-2,91	3,87x-46,96	10,58x-53,92	19,79x-65,09
7	6,59x-57,06	5,51x-73,48	6,71x-74,23	20,31x-76,07	51,57x-57,83

x – stężenie równowagowe [ng/l],

y – stężenie WWA w osadach dennych [μg/kg s.m.],

b.d. – brak danych

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu wyznaczono izotermy adsorpcji wybranych WWA w badanych osadach dennych. Przykładowe izotermy adsorpcji fluorantenu przedstawiono na rycinie 1. Natomiast równania izoterm adsorpcji zamieszczono w tabeli I.

## DYSKUSJA

Kształt izoterm adsorpcji świadczy o mechanizmie procesu sorpcji, natomiast nachylenie krzywych o wielkości kumulacji WWA w osadach dennych – im większe nachylenie tym większa kumulacja związków w osadach (większy współczynnik podziału związku między fazę stałą i wodną –  $K_p$ ).

Analiza wyznaczonych izoterm adsorpcji pozwoliła na wysnucie wniosków na temat tego jak przebiega proces sorpcji WWA w osadach dennych o różnym składzie. Ustalono, że skład chemiczny i uziarnienie osadów dennych mają wpływ na poziom sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach pochodzących z obszaru Jeziora Zegrzyńskiego. Zauważono, że w osadach o dużej zawartości materii organicznej występuje większa kumulacja fluorantenu, pirenu i chryzenu niż w osadach o małej zawartości materii organicznej. Wynik ten potwierdzają doniesienia literaturowe [4, 6], z których wynika, że osady denne o dużej zawartości materii organicznej mają wysoką zdolność do sorbowania hydrofobowych związków organicznych.

Na wielkość kumulacji fluorantenu i pirenu w osadach dennych w bardzo dużym stopniu wpływała również zawartość węgla, fosforu i azotu organicznego obecnych w osadach dennych. Na poziom sorpcji tych związków duży wpływ miało także stężenie WWA w osadach dennych, rozumiane jako tło. Natomiast zawartość frakcji  $< 63 \mu\text{m}$  i wielkość powierzchni właściwej miała mniejszy wpływ na poziom sorpcji lepiej rozpuszczalnych w wodzie WWA.

Poziom sorpcji chryzenu w dużym stopniu zależny był od zawartości materii organicznej, węgla, fosforu i azotu organicznego w osadzie a także od wielkości powierzchni właściwej osadu dennego, zawartości frakcji  $63 \mu\text{m}$  i (w mniejszym stopniu) od tła.

W przypadku benzo[a]pirenu i fenantrenu stwierdzono duży wpływ zawartości siarki organicznie związanej na stopień kumulacji tych związków w osadach.

Ustalenie powyższych wniosków było możliwe dzięki przeprowadzeniu analizy korelacji badanych składników osadów dennych z wielkością kumulacji WWA w tych osadach. Analizę przeprowadzono przy założeniu liniowej korelacji.

Przeprowadzone badania pokazały, że w przypadku badanych osadów dennych, pochodzących z obszaru Jeziora Zegrzyńskiego nie można zastosować uniwersalnego współczynnika podziału danego związku między materię organiczną i fazę wodną ( $K_{om} = K_p/f_{om}$ ). Stosowanie tego współczynnika zaproponowali Karickhoff i Means [4, 6] twierdząc, że dla danego organicznego związku hydrofobowego jego sorpcją w osadach dennych lub glebie zależna jest głównie od zawartości materii organicznej w sorbencie. W wyniku przeprowadzonych badań zauważyli oni, że iloraz współczynnika podziału związku między fazę stałą i wodną ( $K_p$ ) i zawartości materii organicznej w sorbencie ( $f_{om}$ ) ma wartość stałą dla danego związku, niezależną od tego w jakim sorbencie został on zasorbowany.

Analiza wyników uzyskanych w niniejszej pracy wskazuje, że dla badanych WWA, sorbowanych w osadach dennych pochodzących z obszaru Jeziora Zegrzyńskiego po-

ziom sorpcji zależy nie tylko od zawartości materii organicznej w tych osadach i dlatego nie można zastosować współczynnika zaproponowanego przez *Karickhoffa* i *Meansa*.

Zachowanie fenantrenu i benzo[a]pirenu, w przypadku których poziom sorpcji w niewielkim stopniu zależny był od zawartości materii organicznej w osadach dennych a wielkość kumulacji skorelowana była z zawartością siarki organicznie związanej obecnej w osadzie można wytłumaczyć po przeanalizowaniu pochodzenia siarki organicznej. Źródłem siarki organicznie związanej w badanych osadach mogą być nie tylko z substancje humusowe ale również resztki obumarłych roślin i zwierząt a także przedostające się do wód powierzchniowych ścieki, zawierające substancje powierzchniowo czynne i fekalia. Występowanie większej kumulacji fenantrenu i benzo[a]pirenu w osadach o dużej zawartości siarki organicznej w porównaniu do osadów o małej jej zawartości może mieć dwie przyczyny:

1. Związki te mogą ulegać przemianom chemicznym lub biochemicznym, co będzie się przejawiało występowaniem niższych stężeń oznaczanych w wodzie WWA (w fazie wodnej będą występować pochodne tych związków).
2. Związki te będą się łączyć z obumarzonymi szczątkami roślin i zwierząt (bogatymi w siarkę), które nie zostały przetworzone w substancje humusowe.

Pozostałe, badane WWA mają więcej od fenantrenu pierścieni benzenowych w cząsteczce, co może powodować ich większą odporność na uleganie reakcjom biochemicznym w osadach o dużej zawartości siarki organicznej. Jeśli zaś chodzi o łączenie się z materią organiczną zawierającą duże ilości siarki organicznie związanej to fluoranten, piren i chryzen wykazując niższy współczynnik podziału n-oktanol – woda niż BaP, będą przenikać przez błony komórkowe gorzej od benzo[a]pirenu. I tym można tłumaczyć brak zależności wielkości współczynników podziału fluorantenu, pirenu i chryzenu od zawartości siarki organicznej w osadach dennych. Lepszą kumulację tych związków w osadach o dużej zawartości organicznego węgla, fosforu i azotu można tłumaczyć dużym powinowactwem tych WWA do substancji humusowych, zawierających w swojej cząsteczce atomy węgla, fosforu i azotu, obecnych w osadach dennych.

W osadach dennych, mogących różnić się tak wieloma parametrami może wystąpić nakładanie się wpływu różnych czynników na wielkość współczynników podziału wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych między fazę stałą i wodną.

#### WNIOSKI

Stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczone w osadach dennych pochodzących z obszaru Jeziora Zegrzyńskiego nie są zbyt wysokie w porównaniu z powszechnie występującymi stężeniami notowanymi w osadach dennych wód powierzchniowych.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie kumulowane są w osadach dennych wód powierzchniowych. Wielkość kumulacji tych związków zależna jest od składu chemicznego i uziarnienia osadów oraz od właściwości fizyczno – chemicznych WWA. Poziom sorpcji WWA w osadach dennych zależy od zawartości substancji humusowych, organicznych związków siarki, fosforu i azotu, tworzących materię organiczną osadów dennych oraz od rozpuszczalności WWA w wodzie i wartości współczynnika podziału n-oktanol – woda.

Wyznaczanie izoterm adsorpcji jest bardzo pomocne przy ocenie własności sorpcyjnych osadów dennych. Równania ww. izoterm mogą być wykorzystywane przy przewidywaniu zachowania się danych związków w osadach o znanym składzie, jednak powinny być one weryfikowane w przypadku stosowania ich dla różnych zbiorników wodnych.

K. Klimaszewska, Z. Szperliński

## THE SORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN ZEGRZYŃSKIE LAKE

### Summary

The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic sediments from Zegrzyńskie Lake was examined. Batch experiment was performed in order to determine sorption efficiency in different kinds of sediments from Zegrzyńskie Lake. Five polycyclic aromatic hydrocarbons (phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene benzo[a]pyrene) were chosen to this experiment and sorption process was examined on seven sediments of different properties. Chosen hydrocarbons are of different structure of molecule and different chemical and physical properties. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic sediments and in water phase were measured in the following order: extraction with dichloromethane, concentration on rotary evaporator, silica gel clean up, n-hexane elution, concentration on rotary evaporator and in vials, GC/MS analysis. Chemical composition of aquatic sediments were examined using methods for sewage sludge and soils analysis. In every sediment concentrations of PAHs, organic matter and organic: carbon, phosphorus, nitrogen and sulphur were measured. Also fractional analysis of sediments was made. Isotherms of sorption were measured for these sediments and compounds. Equations of these isotherms were performed and were used in order to find relationships between sorption efficiency and sediments composition. Depending on sediment properties and composition different concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons were found in solid phase. Sediments of high quantities of organic matter and small particles were the best sorbents for PAHs. Fluoranthene, pyrene and chrysene were efficiently sorbed in sediments of high concentration of organic matter. And efficiency of phenanthrene and benzo[a]pyrene sorption were better in sediments with high quantity of organic sulphur.

### PIŚMIENNICTWO

1. Bąkowski W., Bodzek D.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w naturalnym środowisku człowieka. Pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowanie emisji w Polsce. Arch. Ochr. Środ. 1988, 3-4, 195-215.
2. Bodzek D., Janoszka B.: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Derivatives in Sewage Sludges in Upper Silesia. Vom. Wasser. 1995, 84, 19-33.
3. Gajkowska L., Guberski S., Gutowski W., Mamak Z., Szperliński Z.: Laboratoryjne badania wody, ścieków i osadów ściekowych cz.2, PWN, Warszawa 1990.
4. Karickhoff S., Brown D., Scott T.: Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. Water Res. 1979, 13, 241-248.
5. Klimaszewska K. Ocena własności sorpcyjnych osadów dennych jako czynnika ograniczającego migrację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodach powierzchniowych. Politechnika Warszawska, Warszawa 1998. Rozprawa doktorska.
6. Means J., Wood S., Hassett J., Banwart W.: Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. Environ. Sci. Technol. 1980, 14, 1524-1528.
7. Miroń M.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. IGO, Katowice 1995.

8. *Ostrowska A., Gawliński S, Szczubiałka Z.*: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog, IOŚ, Warszawa 1991.
9. *Schwarzenbach R.P.*: Environmental Organic Chemistry. Wiley & Sons, New York 1993.
10. *Voice T., Weber W.*: Sorption of Hydrophobic Compounds by Sediments, Soils and Suspended Solids. Water Res., 1983, 17, 1433–1441.

Otrzymano: 1999.07.21