

ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W GLEBACH MIASTA LUBLINA OBJĘTYCH WPŁYWEM ZANIECZYSZCZEŃ MOTORYZACYJNYCH

S. Baran, P. Oleszczuk

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego AR
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin,
e-mail: patol@consus.ar.lublin.pl

Streszczenie. Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w środowisku stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Jednym z ich głównych źródeł jest transport. Emitowane przez tą działalność WWA przedostają się do środowiska skażając powietrze, a w konsekwencji również gleby. W pracy poddano analizie gleby z Lublina podlegające intensywnemu oddziaływaniu transportu. Oznaczone zawartości WWA, w zależności od miejsca poboru próbek, wahały się od 888,8 µg/kg do 3791,5 µg/kg. Otrzymane wyniki wskazują, że poziom zanieczyszczenia analizowanych gleb jest wysoki. Próbkę analizowano techniką HPLC z detekcją UV.

Słowa kluczowe: WWA, zanieczyszczenia gleb, HPLC-UV, analiza gleb.

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) należą do zanieczyszczeń, które ze względu na swoje właściwości mutagenne i kancerogenne, stwarzają poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi [16, 19]. Za najbardziej kancerogenne z grupy WWA uważa się: benzo[k]fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[a]piren, benzo[a]antracen, dibenz[ah]antracen oraz indeno[1,2,3-cd]piren.

Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) zaleca oznaczenie 16 WWA z ponad 200 występujących w przyrodzie [19].

Bogactwo źródeł powstawania WWA, oraz ich duże rozproszenie przyczynia się, do zanieczyszczenia wszystkich elementów środowiska (wody, gleby, osady denne) [19], a także żywności [13] oraz odpadów, a szczególnie osadów ściekowych [1].

Jednym ze źródeł, które mają istotny wpływ na obecność WWA w środowisku jest transport. Ciągły wzrost liczby samochodów podwyższa znacznie wspomniane zagrożenie środowiska. Ocenia się, że w Stanach Zjednoczonych transport stanowi 36% całkowitej emisji WWA do środowiska [19]. Wśród różnego rodzaju środków transportu najwyższy udział mają samochody osobowe. Wild i Jones [19] dokonali porównania udziału różnych środków transportu na poziom emitowanych przez nie węglowodorów. Ocenili, że w Wielkiej Brytanii co roku w wyniku emisji zanieczyszczeń przez samochody osobowe do środowiska przedostaje się około 60 t WWA, zaś przez ciężarówki i autobusy 19,2 t. Inne środki transportu (kolej, lotnictwo) stanowią niewielki udział (1,04 t). W Stanach Zjednoczonych sama tylko emisja benzo[a]pirenu przez ciężarówki i autobusy szacowana jest na 12 ton/rok, a przez samochody osobowe 10 ton/rok [16].

Najwyższy udział w globalnym zanieczyszczeniu WWA stanowią węglowodory niskomolekularne (2-4 pierścieniowe) – około 70%, a przede wszystkim fenantren i fluoranten.

Na poziom emisji WWA mają wpływ zarówno cechy konstrukcyjne silnika, jak również sposób prowadzenia samochodu i zużycie oleju. Istotny jest także rodzaj stosowanego paliwa (np. benzyna ołowiowa czy bezołowiowa). Badania prowadzone przez Westerholma i wsp. [18] wykazały istotne różnice w emisji WWA z pojazdów zużywających benzynę ołowiową i bezołowiową. W ocenie wpływu rodzaju silnika samochodu (Diesel czy benzynowy) istnieją rozbieżne dane.

Poza bezpośrednim oddziaływaniem pojazdów poprzez emisję z silników, istnieją również pośrednie oddziaływania związane z eksploatacją samochodu, do których zalicza się m.in.: ścieranie opon samochodowych [2] oraz przeprowadzanie prac remontowych na drogach. Opony bardzo często zawierają sadzę jako wypełnienie, która w czasie procesu ścierania emitowana jest do środowiska z zawartymi na niej WWA. Szacuje się, że w wyniku tego procesu jednostkowa emisja wynosi 0,005 mg benzo[a]pirenu na każdy przejechany kilometr [2].

W wyniku słabej rozpuszczalności w wodzie, niskiej prężności pary oraz aromatycznemu charakterowi, związki z tej grupy wykazują duże powinowactwo do powierzchni ciał stałych [12]. Podczas spalania paliwa w silniku samochodowym powstają cząstki stałe (sadza, popioły lotne), na których adsorbują się WWA [20]. W przypadku małych cząstek (poniżej $1\mu\text{m}$), czas ich przebywania w powietrzu jest długi, w wyniku czego mogą być przenoszone na znaczne odległości, stanowiąc zagrożenie dla obszarów znacznie oddalonych od źródeł emisji. Cząstki większe, tj. powyżej $5\mu\text{m}$, charakteryzują się małą mobilnością, w związku z tym opadają w pobliżu miejsc ich wytworzenia [15].

W literaturze polskiej można zauważyć coraz większe zainteresowanie grupą wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Głównie analizowanym w niej problemem jest występowanie WWA w glebach terenów rolniczych [6, 8-10]. Niewiele jest natomiast informacji na temat zawartości WWA w miejscach intensywnie zanieczyszczonych, do których zaliczyć można tereny miast i okolice: stacji benzynowych, tras komunikacyjnych o dużym natężeniu ruchu, lotnisk, itp. [3-5, 7, 14].

W pracy oznaczono stężenie 16 WWA w próbkach gleb pochodzących z terenu miasta Lublina, narażonych na zróżnicowane oddziaływanie środków transportu.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Próbki gleb pobrane zostały z warstwy 0-25 cm, w drugiej połowie marca 2001 roku. Pobierano je z trzech punktów i mieszano w celu uzyskania próbki średniej. W Tab. 1 podano charakterystykę miejsc poboru prób z uwzględnieniem możliwych źródeł zanieczyszczenia.

Glebę (20 g) wysuszone i rozdrobniono, następnie ekstrahowano w wannie ultradźwiękowej dwoma porcjami dichlorometanu ($2 \times 40\text{ cm}^3$). Otrzymany ekstrakt odwirowano, odparowano i oczyszczono techniką SPE (kolumnienki C_{18} Oktadecyl, J.T. Baker). Analizę ilościową i jakościową przeprowadzono na chromatografii cieczowym z detekcją UV. Rozdział węglowodorów wykonano przy długości fali 254 nm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl: woda (80 : 20), przepływ ustalono na $1\text{ cm}^3/\text{min}$. Dokładny opis metody przedstawiono w pracy Barana i Oleszczuka[1].

Odczynniki: Acetonitryl, metanol, dichlorometan, 2-propanol (przeznaczone do oznaczeń chromatograficznych – grade for HPLC). Zestaw wzorcowy 16 WWA w acetonitrylu (Promochem).

Aparatura: Łaźnia ultradźwiękowa (Polsonic, Polska), wirówka laboratoryjna (Centrifuge MPW-340), zestaw HPLC składający się z: pompy Spectra Series P100 (Thermo Separation Products), detektor Spectra Series UV100 (Thermo Separation Products), kolumny Spherisorb-PAH (Schambeck SFD GmbH, Niemcy).

Tabela 1. Charakterystyka miejsc pobrania próbek

Table 1. Characteristic of sampling sites

Oznaczenie	Obiekt	Źródło zanieczyszczenia
A	Skrzyżowanie w okolicy dużego supermarketu	Samochody osobowe, autobusy miejskie
B	Ruchliwa ulica w centrum miasta	Samochody osobowe, autobusy miejskie, częściowo ogrzewanie mieszkań
C	Park miejski (Park Saski)	Samochody osobowe, autobusy miejskie, ogrzewanie mieszkań
D	Droga wyjazdowa (Lublin-Warszawa)	Samochody osobowe i ciężarowe, autobusy międzymiastowe, częściowo ogrzewanie mieszkań
E	Droga wyjazdowa (Lublin-Zamość)	Samochody osobowe i ciężarowe, autobusy międzymiastowe

WYNIKI I DYSKUSJA

Analizowane próbki glebowe we wszystkich przypadkach charakteryzowały się podwyższonym poziomem WWA (Tab. 2). Biorąc pod uwagę klasyfikację proponowaną przez Maliszewską-Kordybach [9, 10], gleby te należą do gleb zanieczyszczonych, za wyjątkiem gleby pochodzącej z parku, którą według powyższej klasyfikacji należy zaliczyć do zanieczyszczonej w niewielkim stopniu. Skład poszczególnych WWA (Tab. 2) jest bardzo zbliżony.

Dominującymi węglowodorami we wszystkich przypadkach były: naftalen, fluoren, fenantren, fluoranten i piren. Stanowiły one około 70% wszystkich oznaczanych w pracy WWA. Są to węglowodory 2-4 pierścieniowe, których obecność w środowisku, jak wskazują niektóre prace [16, 19, 22] związana jest z ich emisją ze środków transportu.

Najwyższym stężeniem sumy WWA charakteryzowały się obszary A i B. Poziom ich zanieczyszczenia był bardzo zbliżony (A – 3971,5 µg/kg, B – 3039,8 µg/kg),

również podobnie przedstawiał się skład poszczególnych węglowodorów (Rys. 1), z wyjątkiem fluorenu, fenantrenu, pirenu i benzo[a]antracenu. Większy udział benzo[a]antracenu może być tłumaczony zwiększoną emisją z domów jednorodzinnych opalanych węglem, co potwierdzają inne badania [17]. Bardzo podobny do obszaru A i B był procentowy udział poszczególnych węglowodorów w glebach wzdłuż trasy Lublin – Warszawa (D). Może to sugerować jednakowe źródło pochodzenia.

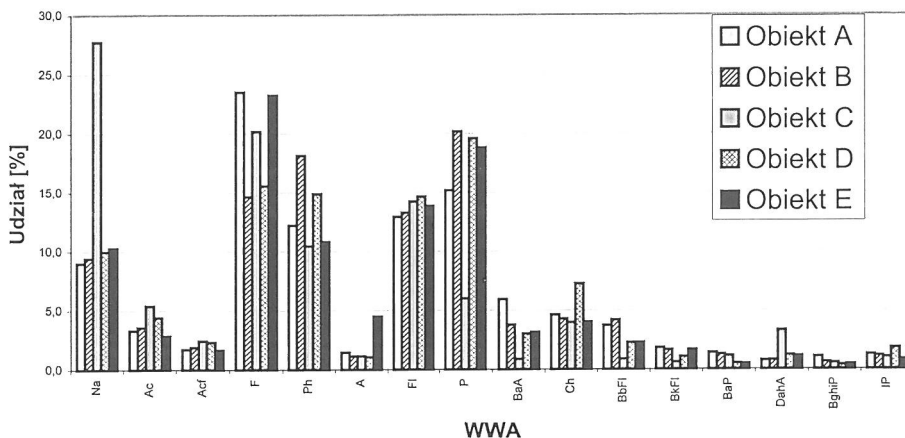
Tabela 2. Zawartość WWA w glebach Lublina [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

Table 2. The content of PAH in Lublin soils [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

WWA	Obszar				
	A	B	C	D	E
Naftalen (Na)	341,6	286,3	246,6	161,3	142,0
Acenaftalen (Ac)	126,0	108,8	48,0	71,3	39,5
Acenaften (Ace)	65,1	57,8	21,6	37,5	23,0
Fluoren (F)	891,8	445,4	179,4	251,3	321,0
Fenantren (Ph)	463,4	551,5	93,0	240,0	149,5
Antracen (A)	55,3	34,7	10,2	17,3	62,0
Fluoranten (Fl)	490,7	403,9	126,6	236,3	191,5
Piren (P)	575,4	612,7	53,4	315,8	259,5
Benzo[a]antracen (BaA)	225,4	114,9	7,8	48,8	43,5
Chryzen (Ch)	175,7	129,9	35,4	117,0	55,5
Benzo[b]fluoranten (BbF)	141,4	127,2	7,8	36,8	31,5
Benzo[k]fluoranten (BkF)	69,3	50,3	5,4	17,3	23,0
Benzo[a]piren (BaP)	53,2	38,8	10,2	8,3	6,5
Dibenz[ah]antracen (DahA)	28,7	23,8	29,4	19,5	15,5
Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)	40,6	19,0	4,8	6,0	6,0
Indeno[1,2,3-cd]piren (IP)	47,9	34,9	9,2	29,3	11,5
Σ WWA	3791,5	3039,8	888,8	1613,3	1381,0

Oznaczona zawartość WWA w glebach na tym obszarze wyniosła 1613,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ i była mniejsza odpowiednio o 57% i 46%, niż w obszarze A i B. Należy sądzić, że około 50% niższe stężenie WWA w glebach obszaru D, narażonego na oddziaływanie pojazdów w zbliżonym stopniu jak obszarów A i B, wynika stąd, że jest to teren otwarty a powstające cząstki pyłów i gazów mogą w większym stopniu być podatne na działanie prądów powietrznych, przeno-

szących je na większe odległości. Tłumaczy to także mniejszy udział benzo[a]pirenu i benzo[ghi]peryleny, które jak sugeruje Świetlik i in. [17], emitowane są na bardzo drobnych cząstkach pyłu i mogą być efektywnie przenoszone na znaczne odległości.



Rys. 1. Udział procentowy poszczególnych WVA w glebach badanych obszarów.

Fig. 1. Composition (%) individual PAHs in the soils under investigation.

Charakterystyka danych uzyskanych na obszarze D jest zbliżona do obszaru E. Pewne różnice wynikają najprawdopodobniej z nieznacznie mniejszego niż na obszarze D ruchu pojazdów.

Zaobserwowane stosunkowo wysokie stężenie WVA w glebie parku miejskiego (888,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$) można częściowo tłumaczyć tym, że w okresie pobierania próbek drzewostan był ubogi w liście i nie pełnił roli ochronnej. Obszar ten, leżący w centrum miasta, narażony jest na intensywne zanieczyszczenia motoryzacyjne i urbanizacyjne, przy jednocześnie spowolnionym poprzez drzewostan ruchu powietrza.

W polskiej literaturze niewiele jest informacji na temat zanieczyszczenia gleb przez WVA, na terenach podlegających oddziaływaniu transportu. Istniejące prace [7,11,22] opisują jedynie niewielką liczbę węglowodorów (ok. 5-6). Stężenie oznaczanych przez Kluska i Kroszczyńskiego [7] pięciu WVA było znacznie wyższe, niż w niniejszych badaniach. Stwierdzili oni bardzo wysokie zawartości pirenu i naftalenu. Stężenie pozostałych wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych (antracen, chryzen, benzo[a] antracen) było w znacznym stopniu uzależnione od pory roku i wahało się w bardzo szerokich granicach. Również wysokie stężenia WWA w glebach ogródków działkowych podlegających wpływowi transportu oznaczyli Mikołajek i in. [11]. Stężenie sześciu WWA wyniosło w tych badaniach ok. 4500 µg/kg. W przypadku pirenu i fluorantenu, stwierdzili ilości zbliżone do wartości uzyskanych w niniejszej pracy, jednak stężenia pozostałych węglowodorów były kilkakrotnie wyższe.

WNIOSKI

1. Głównym źródłem zanieczyszczenia badanych gleb przez WWA był transport, na co wskazują dominujące 2-4 pierścieniowe węglowodory.
2. Gleby miasta Lublina, w porównaniu do innych miast Polski i świata, są w niższym stopniu zanieczyszczone przez WWA.
3. Poziom zawartości WWA w glebie zależny jest od natężenia ruchu pojazdów oraz możliwości ruchu powietrza atmosferycznego. Wysokie zawartości odnotowano w glebach w pobliżu ulic o dużym nasileniu ruchu pojazdów samochodowych przy jednoczesnym ograniczeniu ruchu powietrza atmosferycznego (gęsta zabudowa, zadrzewienie). Na terenach otwartych zanieczyszczenia WWA, emitowane przez pojazdy samochodowe, rozprzestrzeniane są na większe odległości, o czym świadczy ich niższa zawartość w glebach.
4. Trwałość WWA w glebach może sprzyjać ich akumulacji, co wskazuje na potrzebę monitoringu ich zawartości w glebach Lublina objętych intensywnym wpływem ruchu pojazdów samochodowych.

PIŚMIENNICTWO

1. **Baran S., Oleszczuk P.:** Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach i odpadach organicznych metodą HPLC-UV. *Acta Agrophysica*, 48, 7-16, 2001.
2. **Bąkowski W., Bodzek D.:** Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w naturalnym środowisku człowieka - pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowanie emisji w Polsce. *Archiw. Ochr. Środ.*, 3/4, 197-215, 1988.
3. **Benner B.A., Grodon G.E., Wise S.A.:** Mobile source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon: A roadway tunnel study. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1269-1277, 1989.

4. **Butler J.D., Crossley P.:** An appraisal of relative airborne suburban concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons monitored indoors and outdoors. *Sci. Total Environ.*, 11, 53-55, 1979.
5. **Jones K.C., Grimmer G., Jacob J., Johnston A.E.:** Changes in the polynuclear and aromatic hydrocarbons content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site of the UK. *Sci. Total Environ.*, 78, 117-130, 1989.
6. **Jones K.C., Stratford J.A., Tidridge P.:** Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: Long term changes in profile distribution. *Environ. Pollut.*, 56, 337-351, 1989.
7. **Kluska M., Kroszczyński W.:** Zawartość niektórych policyklicznych węglowodorów aromatycznych w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu. *Chemia i Inż. Ekol.*, 7, 263-573, 2000.
8. **Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B.:** Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach użytkowanych rolniczo na terenie woj. Lubelskiego. *Rocz. Glebozn.*, 48, 1/2, 95-110, 1997.
9. **Maliszewska-Kordybach B.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland - preliminary proposals for the criteria for the evaluation of the level of soils pollution. *Appl. Geochem.*, 11, 121-127, 1996.
10. **Maliszewska-Kordybach B.:** Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA, na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. *Archiw. Ochr. Środ.*, 24, 79-92, 1998.
11. **Mikołajek A., Brandys J., Lipniak M.:** Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie pracowniczych ogródków działkowych na terenie miasta Krakowa. *Roczn. PZH*, 2, 125-132, 1985.
12. **Namieśnik J. (red.):** Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, WNT, Warszawa 1998.
13. **Oleszczuk P.:** Zanieczyszczenie żywności przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (przyjęte do druku w *Archiw. Ochr. Środ.*).
14. **Pathirana S., Connell D.W., Vowles P.D.:** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Urban Roadway system. *Ecotox. Environ. Safe.*, 28, 256-269, 1994.
15. **Sheu H.L., Lee W.J., Lin S.J., Fang G.C., Chang H.C., You W.C.:** Particle-bound PAH content in ambient air. *Environ. Pollut.*, 96, 369-382, 1997.
16. **Sims R.C., Overcash M.R.:** Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Resid. Rev.*, 88, 1-66, 1983.
17. **Świetlik R., Kowalczyk D., Dojlido R.:** Zanieczyszczenie gleby WWA w otoczeniu Elektrociepłowni "Radom". *Ochr. Środ.*, 69, 21-24, 1998.
18. **Westerholm R.N.:** Effect of fuel polycyclic aromatic hydrocarbons and other mutagenic substances from a gasoline-fuelled automobile. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 925-930, 1988.

19. **Wild S.R., Jones K.C.:** Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 88, 91-108, 1995.
20. **Windsor J.G.Jr., Hites R.A.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soil. *Geochim. Acta*, 43, 27-33, 1979.
21. **Yang S.Y.N., Connell D.W., Hawker D.W., Kayal S.I.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, soil and vegetation in the vicinity of an urban roadway. *Sci. Total Environ.*, 102, 229-240, 1991.
22. **Zerbe J., Sobczyński T., Siepak J.:** Zanieczyszczenie gleby w ogrodach działkowych metalami ciężkimi i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. *Przyroda i Człowiek*, 5, 133-141, 1995.

PAH CONTENT IN LUBLIN SOILS DUE TO THE URBAN ROADWAY SYSTEM

S. Baran, P. Oleszczuk

Institute of Soil Science and Environmental Management, University of Agriculture
Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
patol@consus.ar.lublin.pl

Summary. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environment create a serious health hazard. Transportation is one of the main PAH sources. PAHs are emitted by vehicles; they are transported to air and then to soils. In this research the soil from Lublin with a lot of traffic have been analysed. Quantitative determination was from 888,8 to 3791,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The results indicate that contamination of the analysed soil is high. Soil samples have been analysed with HPLC-UV method.

Key words: PAH, contaminated soil, HPLC-UV, soil analysis.