

## **SKŁAD JAKOŚCIOWY I ILOŚCIOWY WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W GLEBACH AGLOMERACJI WARSZAWSKIEJ W ZALEŻNOŚCI OD RÓŻNYCH CZYNNIKÓW**

*Marek Kondras, Danuta Czepińska-Kamińska*

Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, Zakład Gleboznawstwa,  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

### **Wstęp**

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do powszechnie obecnych i trwałych w środowisku związków szkodliwych. Ich emisja następuje z przyczyn naturalnych w wyniku pożarów lasów i torfowisk oraz erupcji wulkanów. Duże ich ilości pochodzą ze źródeł antropogenicznych, jak spalanie i przeróbka paliw kopalnych, ścieranie opon i asfaltu, spalanie odpadów komunalnych i przemysłowych. Innym źródłem mogą być zakłady produkujące materiały plastyczne i farbiarskie oraz stosowanie krezolu do impregnacji drewna. W zależności od rodzaju źródła emisji (naturalne lub antropogeniczne) różni badacze stwierdzali różnorodny profil WWA (zawartość i udział) w glebach [DUTKIEWICZ 1988; BOJAKOWSKA, SOKOŁOWSKA 2002].

Rokrocznie wzrasta ilość WWA w środowisku, w tym w glebie, co wiąże się w dużej mierze z rozwojem motoryzacji. W niniejszej pracy podjęto badania nad zróżnicowaniem profilu WWA w glebach przy stacjach paliw w zależności od ich położenia, pory roku i natężenia ruchu samochodowego.

### **Materiał i metody badań**

Badano wierzchnią warstwę (0–20 cm) gleby z wybranych losowo 12 stacji paliw płynnych i ich otoczenia położonych na obszarze aglomeracji warszawskiej, dwukrotnie w ciągu roku (zima, lato) bez powtórzeń. Próbkę glebową zostały pobrane z terenu stacji oraz odległości 5, 10, 15, 20 i 100 metrów. Oznaczono zawartość 13 węglowodorów z listy 16 WWA zalecanych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA): fluoren – Fl, fenantren – Fen, antracen – Ant, fluoranten – Fln, piren – Pir, benzo(a)antracen – BaA, chryzen – Ch, benzo(b)fluoranten – BbF, benzo(k)fluoranten – BkF, benzo(a)piren – BaP, dibenzo(a,h)antracen – DahA, benzo(g,h,i)perylene – Bper, indeno(1,2,3-cd)piren –

IndP. Analizy wykonano w laboratorium IUNG w Puławach metodą chromatografii gazowej, zgodnie z procedurą opisaną przez SMRECIK [1999].

Wyniki analizowano grupując badane obiekty w zależności od położenia stacji na: m – tereny miejskie (7 obiektów) i p – tereny poza miastem (5 obiektów). Następnie te same obiekty pogrupowano według natężenia ruchu samochodowego w sąsiedztwie stacji na: 1 – > 50 000 pojazdów samochodowych na dobę (5 obiektów), 2 – 20 000–50 000 pojazdów samochodowych na dobę (3 obiekty), 3 – < 20 000 pojazdów samochodowych na dobę (4 obiekty).

Stacje paliw położone na terenach miejskich zostały wybrane na terenach o niezawartej zabudowie. Próbkę glebową były pobierane z terenów parków, zieleńców oraz trawników miejskich. Tereny poboru próbek glebowych poza miastem miały charakter użytków rolniczych, bądź były nieużytkami (nie dotyczy próbek glebowych z terenu stacji).

Obliczono średnie arytmetyczne zawartości 13 badanych WWA w glebach dla wszystkich grup stacji paliw, odrębnie dla dwu pór roku oraz dla wszystkich próbek glebowych z uwzględnieniem tylko pory roku. W takim samym układzie obliczono również średnie procentowe udziały poszczególnych węglowodorów z sumy 13 WWA.

## Wyniki i dyskusja

Analiza wyników wskazuje na zróżnicowaną zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w pobranych próbkach glebowych (wartość średniej arytmetycznej) oraz różny udział procentowy poszczególnych węglowodorów w ich sumie (tzw. profil WWA) w zależności od badanych czynników (tab. 1).

Średnia zawartość i średni procentowy udział poszczególnych WWA we wszystkich badanych próbkach glebowych, biorąc pod uwagę tylko porę roku wskazują, że generalnie zawartość większości węglowodorów (wszystkie WWA trzypierścieniowe i czteropierścieniowe z wyjątkiem chryzenu oraz benzo(a)pirenu i dibenzo(a,h)antracenu) w badanych glebach w okresie zimowym jest większa. Szczególnie duże różnice wystąpiły w przypadku pirenu, fluorantenu i benzo(a)pirenu. Sytuację tę można tłumaczyć dodatkową emisją badanych związków ze spalania węgla (sezon grzewczy) oraz powolniejszym procesem degradacji z powodu niskich temperatur. Doniesienia w literaturze na temat sezonowych zmian zawartości WWA w glebach są nieliczne i czasami sprzeczne. Badania MASŁOWSKIEGO [1981] wskazywały na większą zawartość benzo(a)pirenu w glebie w okresie wiosennym i jesiennym w stosunku do miesięcy zimowych i letnich. Według DUTKIEWICZA [1988] najniższy poziom WWA stwierdzono w okresie zimowym, a najwyższy w okresie wiosennym. FRITZ [1983] stwierdził, że zawartość WWA w glebach jest najwyższa zimą, co uzasadniano zwiększoną zawartością tych związków w pyłe atmosferycznym (okres grzewczy). Także badania zawartości WWA w pyłe ulicznym wg SEIFA [1996] wykazały większą zawartość badanych związków w okresach wczesnej wiosny niż latem. W podobny sposób tłumaczono zaobserwowaną przez MIKOŁAJKA i in. [1982/1983] wyższą zawartość WWA w glebach w marcu niż w maju tego samego roku.

Duży wpływ na ogólną wartość średniej arytmetycznej wszystkich węglowodorów w badanych glebach ma natężenie ruchu pojazdów samochodowych. W gle-

Tabela 1; Table 1

Średnie arytmetyczne zawartości poszczególnych WWA i ich procentowe udziały w zależności od natężenia ruchu pojazdów samochodowych, położenia stacji i pory roku

Arithmetic means of particular PAHs contents and their percentage depending on the traffic intensity, localization of petrol station and the season

Związek Compound	Ruch samochodowy Traffic						Położenie stacji Station localization				Razem Summary	
	zima; winter			lato; summer			zima; winter		lato; summer		zima winter	lato summer
	1*	2*	3*	1*	2*	3*	m*	p*	m*	p*		
Średnie arytmetyczne poszczególnych węglowodorów ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Arithmetic means of particular PAHs contents ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )												
Fl	12,8	12,6	9,1	14,6	5,9	8,4	10,8	12,7	13,4	6,2	11,6	10,4
Fen	169,8	143,9	118,4	217,2	59,5	78,1	145,9	148,8	184,3	95,7	147,0	131,4
Ant	33,2	24,9	24,8	43,5	11,2	21,4	29,4	27,0	39,8	11,6	28,5	28,0
Fln	358,5	230,0	237,4	263,5	117,9	97,3	305,1	261,9	232,2	87,0	288,2	171,7
Pir	339,3	217,6	249,9	237,6	97,4	106,2	292,8	262,3	218,4	75,3	280,8	158,8
BaA	282,6	141,6	132,3	248,0	61,5	75,9	238,6	139,8	208,3	54,2	200,0	144,0
Ch	306,9	163,9	152,6	406,2	86,6	121,9	260,9	162,7	334,4	87,8	222,5	231,5
BbF	328,8	227,1	187,4	516,0	121,0	164,3	295,2	201,7	428,9	119,7	258,6	300,0
BkF	263,4	129,7	105,6	332,1	53,8	114,3	216,4	123,7	280,8	62,8	180,1	189,9
BaP	338,8	202,5	140,9	426,9	78,2	111,3	280,4	182,4	342,7	83,1	242,1	234,5
IndP	238,0	177,1	129,3	403,0	42,0	78,4	211,3	152,6	309,3	58,1	188,3	204,7
DahA	41,1	35,6	23,2	42,3	9,5	17,5	35,9	31,1	35,4	12,5	34,0	25,9
BPer	210,0	182,3	136,2	374,1	44,2	69,4	197,1	152,4	299,8	58,0	179,6	190,0
$\Sigma$ WWA	87696	32115	36238	105758	14199	25558	105851	50198	122305	23210	156049	145515
Średni procentowy udział poszczególnych węglowodorów w sumie 13 WWA Average percentage of particular PAHs in total 13												
Fl	0,4	0,7	0,6	0,4	0,8	0,8	0,4	0,7	0,5	0,8	1,0	1,0
Fen	6,0	7,6	7,1	6,2	7,5	7,3	5,8	8,0	6,3	7,4	7,5	7,6
Ant	1,1	1,3	1,5	1,2	1,4	2,0	1,2	1,5	1,4	1,5	1,5	1,5
Fln	12,5	12,2	14,4	7,6	14,9	9,4	12,1	14	8,0	11,2	13,3	10,5
Pir	11,7	11,5	15,2	6,7	12,3	10,0	11,6	14,1	7,5	9,7	12,1	9,4
BaA	9,8	7,5	8,0	7,1	7,8	7,1	9,5	7,5	7,1	7,1	8,0	7,8
Ch	10,5	8,7	9,3	11,5	11,1	11,4	10,4	8,7	11,5	11,1	10,0	11,9
BbF	11,3	12,0	11,4	14,6	15,3	15,4	11,7	10,9	14,7	15,5	11,6	14,5
BkF	8,2	6,9	6,4	9,4	6,8	10,7	8,6	6,7	9,6	8,1	7,3	8,4
BaP	11,6	10,7	8,6	12,1	10,0	10,4	11,1	9,8	11,8	10,8	9,7	10,1
IndP	8,2	9,4	7,8	11,4	5,3	7,4	8,4	8,2	10,6	7,6	8,1	7,8
DahA	1,4	1,8	1,4	1,2	1,2	1,6	1,4	1,7	1,2	1,6	1,7	1,6
BPer	7,3	9,7	8,3	10,6	5,6	6,5	7,8	8,2	9,8	7,6	8,2	7,9
3**	7,5	9,6	9,2	7,8	9,7	10,1	7,4	10,2	8,2	9,7	10,0	10,1
4**	44,5	39,9	46,9	32,9	46,1	37,9	43,6	44,3	34,1	39,1	43,4	39,6
5**	32,5	31,4	27,8	37,3	33,3	38,1	32,8	29,1	37,3	36,0	30,3	34,6
6**	15,5	19,1	16,1	22,0	10,9	13,9	16,2	16,4	20,4	15,2	16,3	15,7

m stacje na terenach miejskich; stations on urban terrains

p stacje na terenach poza miejskich; stations of suburban areas

\* poziom natężenia pojazdów samochodowych; intensity of car traffic: 1 - > 50000, 2 - 50000-20000, 3 - < 20000

\*\* sumaryczny udział procentowy WWA o liczbie pierścieni (3, 4, 5, 6); total PAHs percentage of cycle numbers (3, 4, 5, 6)

$\Sigma$  WWA globalna suma 13 WWA we wszystkich próbach glebowych z danej grupy; total sum of PAHs in all soil samples for given group

bach położonych przy trasach o dużym natężeniu ruchu średnie zawartości wszystkich badanych związków są wyraźnie wyższe niż przy trasach o średnim i małym natężeniu. Tendencje te potwierdzają wyniki innych autorów [BARAN, OLESZCZUK 2001].

W glebach przy stacjach położonych przy trasach o dużym natężeniu ruchu samochodowego i przy stacjach miejskich w sezonie letnim dominującymi WWA są: benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren, chryzen i indeno(1,2,3-cd)piren. Zimą przy tych stacjach oprócz benzo(a)pirenu najwięcej jest fluorantenu i pirenu.

W przypadku podziału na stacje miejskie i poza miejskie notuje się większe zawartości WWA w glebach pierwszych obiektów. Stwierdzono przy tym bardzo dużą różnicę w wartości średnich arytmetycznych poszczególnych węglowodorów w okresie letnim w zależności od położenia obiektu. Ponadto zauważono wyraźną tendencję w występowaniu węglowodorów z poszczególnych grup. Na terenach poza miejskich w obu porach roku jest więcej węglowodorów 3–4 pierścieniowych. Z kolei na terenach miejskich stwierdzono większy procentowy udział węglowodorów 5–6 pierścieniowych niż poza miastem (tab. 1).

W okresie letnim wystąpiły dużo większe różnice średnich zawartości WWA pomiędzy glebami przy stacjach miejskich i poza miejskich, niż w okresie zimowym. Może to być spowodowane tym, że większość badanych obszarów poza miejskich to tereny rolnicze. Znaczny spadek zawartości wszystkich badanych węglowodorów w glebach w okresie letnim na obszarach położonych poza miastem wiąże się prawdopodobnie z uprawą rolniczą tych gleb. Dzięki uprawie i nawożeniu procesy glebowe, zwłaszcza rozkład materii organicznej, przebiegają intensywniej, toteż gleby one odznaczają się dużym dynamizmem. Prowadzone dotychczas badania wskazują na związki między zawartością i jakością materii organicznej w glebach a zawartością i szybkością rozkładu WWA [MALISZEWSKA-KORDYBACH 1998; KONDRAS, CZEPIŃSKA-KAMIŃSKA 2004]. Badane w niniejszej pracy gleby z terenów rolniczych charakteryzują się także mniejszą zawartością metali ciężkich w porównaniu do gleb miejskich [KONDRAS 2003], co także może mieć wpływ na szybkość biodegradacji węglowodorów [MALISZEWSKA-KORDYBACH, SMREČZAK 2000]. Trudno jednak jednoznacznie odpowiedzieć co dokładnie dzieje się z tymi węglowodorami i czy nie są w pewnych ilościach pobierane przez rośliny uprawne [BRADLEY i in. 1994; FRIES 1995; DELSCHEN 1999], czy są przemieszczane do wód podskórnych, czy ulegają dużo szybszej biodegradacji niżby miało to miejsce na terenach o innym sposobie gospodarowania.

Mało jest jednak doniesień w literaturze podejmujących tę tematykę w warunkach niekontrolowanych. Badania TERYTZE i in. [1998] wykazały podobne tendencje w wartościach median dla poszczególnych węglowodorów jak w pracy autorów w zależności od sposobu użytkowania terenu. Terytze stwierdził bardzo duże różnice w średnich zawartościach WWA między terenami przemysłowymi a rolniczymi. Nie uwzględnił on jednak pór roku, dlatego też analiza porównawcza z badaniami autorów nie może być pełna. Dotychczasowe badania tego typu były przeprowadzane przeważnie w warunkach kontrolowanych [MALACHOWSKA-JUTSZ i in. 1998; MALISZEWSKA-KORDYBACH 1998], co także ogranicza porównanie wyników niniejszych badań. Idąc w tym kierunku należałoby prowadzić dalsze badania na temat wpływu nawożenia, liczby i jakości mikroorganizmów glebowych, zawartości składników pokarmowych i metali ciężkich oraz wielkości możliwego poboru WWA przez rośliny na ich zawartość w glebach.

## Wnioski

1. Skład jakościowy WWA zmienia się w ciągu roku. W okresie zimowym najczęściej największy udział ma fluoranten i piren, a w okresie letnim benzo(b)fluoranten i chryzen.
2. Gleby przy stacjach położonych na terenach miejskich gromadzą więcej WWA niż poza miastem, szczególnie w okresie lata.
3. Wzrost natężenia ruchu samochodowego powoduje wzrost zawartości WWA, przy tym w glebach o większym zanieczyszczeniu dominują WWA o większej liczbie pierścieni.

## Literatura

- BARAN S., OLESZCZUK 2001. Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach miasta Lublina objętych wpływem zanieczyszczeń motoryzacyjnych. *Acta Agrophysica* 56: 21–29.
- BOJAKOWSKA I., SOKOŁOWSKA G. 2002. Skład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach strefy oddziaływania Huty Miedzi „Legnica”. *Przegląd Geol.* 50(12): 1180–1184.
- BRADLEY L.J., MAGEE B.H., ALLEN S.L. 1994. Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in New England urban soils. *J. Soil Contamin.* 3: 349–361.
- DELSCHEN T., HEMBROCK-HEGER A., LEISNER-SABER J., SOPCZAK D. 1999. Verhalten von PAK im System Boden/Pflanze. PAK-Belastung von Kulturpflanzen über Luft/Bodenpfad: UWSF-Z. *Umweltchem. Okotox* 11(2): 79–87.
- DUTKIEWICZ T. 1988. WWA w środowisku przyrodniczym: 39–42.
- FRIES G. 1995. Transport of organic environmental contaminants to animal products. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 141: 71–109.
- FRTZ W. 1983. Investigations on the behavior of BaP in soil and migration from soil into crops. *Zentrabl. für Mikrobiol.* 138: 605–616.
- KONDRAS M. 2003. Ocena wpływu stacji paliw na środowisko glebowe w okolicach Warszawy. Praca doktorska, SGGW, Warszawa.
- KONDRAS M., CZĘPIŃSKA-KAMIŃSKA D. 2004. Dependence of the polycyclic aromatic hydrocarbon content on selected properties of soils in the vicinity of petrol stations. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 8: 735–741.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1998. Zależność między właściwościami gleb i zawartością w nich WWA; na przykładzie gleb z terenu użytków rolnych w województwie lubelskim. *Arch. Ochrony Środowiska* 24: 79–91.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B., SMREZAK B. 2000. Wpływ Zn, Pb i Cd na trwałość WWA w glebie piaszczystej. V Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Biotechnologia środowiskowa”, Ustroń-Jaszowiec, 10–12 XII 1997, Z. 3: 5–18.
- MALACHOWSKA-JUTSZ A., MIKSCH K., PRZTSTAŚ W. 1998. Wpływ ryzosfery na stopień usunięcia WWA, węglowodorów ropopochodnych TPH oraz frakcji ciężkich z gleby

*narażonej na długotrwałe działanie tych związków. Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne „Bioremediacja gruntów”. Wisła-Bukowa, 8–11 XII 1998: 157–170.*

**MASŁOWSKI J. 1981.** *Badanie dynamiki stężeń benzo(a)pirenu w glebie. Praca doktorska, IKS, Katowice.*

**MIKOŁAJEK A., BRANDYS J., LIPNIAK M., KWIEK J. 1982/1983.** *Wstępne badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie i pile opadowym aglomeracji krakowskiej. Fol. Med. Crac. 24: 229–241.*

**TERTYZE K., BAULKE N., BOHMER W., MULLER J. 1998.** *Einschätzung der Konzentrationsprofile polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden des Biosphärenreservates Spreewald. UWSF-Z. Umweltchem. Okotox. 10(6): 326–332.*

**SEIF P. 1996.** *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Strassenstaub. Umweltbundesamt. 2 ss. (informacja z 25 VIII 1997) <<http://www.ubavic.gv.at>>.*

**SMREZAK B. 1999.** *Rozkład niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie i ich oddziaływanie na wybrane rośliny. Praca doktorska. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy.*

**Słowa kluczowe:** wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), zanieczyszczenie gleb, stacje paliw, skład WWA w glebach

### Streszczenie

Badano gleby z okolic stacji paliw na terenie aglomeracji warszawskiej. Oznaczono 13 WWA z listy 16 zalecanych przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska. W badanych glebach stwierdzono inne stosunki jakościowe i ilościowe w profilu WWA w zależności od wybranych czynników, jak: intensywność ruchu pojazdów samochodowych, sposób użytkowania terenu oraz pora roku. Wystąpiły różnice w procentowym udziale poszczególnych węglowodorów w zależności od stopnia zanieczyszczenia gleby przez WWA.

### QUALITATIVE AND QUANTITATIVE COMPOSITION OF PAHs IN SOILS OF THE WARSAW AGGLOMERATION AS DEPENDED ON DIFFERENT FACTORS

*Marek Kondras, Danuta Czępińska-Kamińska*  
Department of Soil Environment Sciences,  
Warsaw Agricultural University, Warszawa

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), soil contamination, petrol station, composition of PAH in soils

### Summary

The study was focused on soils collected from the vicinity of petrol stations in the Warsaw agglomeration. The contents of 13 hydrocarbons from the list of

16 PAHs recommended by the US Environment Protection Agency were determined. Differences in the qualitative and quantitative hydrocarbons' profile were observed in studied soils in relation to selected factors such as: the traffic intensity on studied area, the kind of land use and seasons. The percentage shares of particular hydrocarbons were different depending on the PAHs pollution level of soil samples.

Dr Marek **Kondras**  
Katedra Nauk o Środowisku Glebowym  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego  
ul. Nowoursynowska 159  
02-766 WARSZAWA  
e-mail: kondras@delta.sggw.waw.pl