*Acta Agrophysica, 2001, 56, 21-29*

# 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. Próbki 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.

---

Praca wykonana została w ramach projektu badawczego Nr P06H 062 20

Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) zaleca oznaczanie 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 1μm), 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 μm, 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) wysuszono i rozdrobniono, następnie ekstrahowano w wannie ultradźwiękowej dwoma porcjami dichlorometanu (2 x 40 $cm^3$). Otrzymany ekstrakt odwirowano, odparowano i oczyszczono techniką SPE (kolumienki $C_{18}$ Oktadecyl, J.T. Baker). Analizę ilościową i jakościową przeprowadzono na chromatografie cieczowym z detekcją UV. Rozdział węglowodorów wykonano przy długości fali 254 nm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina aceotnitryl: woda (80 : 20), przepływ ustalono na 1 $cm^3$/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.

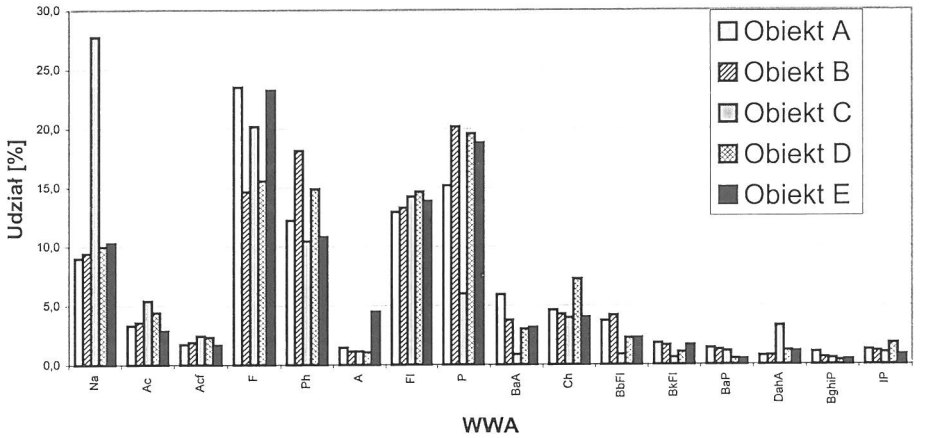
**Tabela 2.** Zawartość WWA w glebach Lublina [μg/kg]

**Table 2.** The content of PAH in Lublin soils [μg/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]perylen (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 μg/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]perylenu, 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 WWA 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 WWA w glebie parku miejskiego (888,8 μg/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 WWA, 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 WWA było znacznie wyższe, niż w niniejszych badaniach. Stwierdzili oni bardzo wysokie zawartości pirenu i naftalenu. Stężenie pozostałych wielo-pierścieniowych

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 μg/kg. The results indicate that contamination of the analysed soil is high. Soil samples have been analysed with HPLC-UV method.

Keywords: PAH, contaminated soil, HPLC-UV, soil analysis.