Acta Agrophysica, 2002, 73, 7-16

ZANIECZYSZCZENIE ROŚLIN (*Salix Viminalis*) PRZEZ WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA) NA OBSZARZE O UMIARKOWANEJ ANTROPOPRESJI

S. Baran, P. Oleszczuk, T. Milczarek

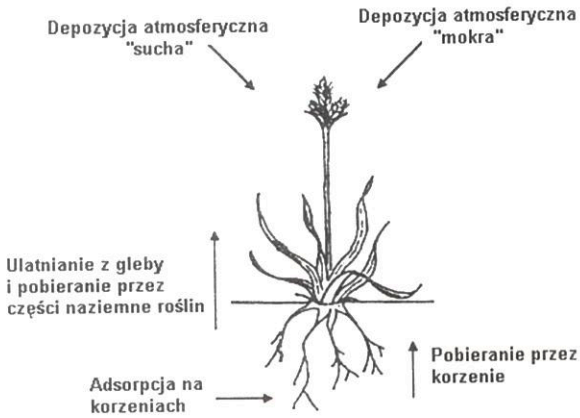
Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego, Akademia Rolnicza
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
e-mail: patol@consus.ar.lublin.pl

Streszczenie. Na zanieczyszczenia atmosferyczne bezpośrednio narażone są rośliny. Ocenia się, że transport zanieczyszczeń organicznych w atmosferze możliwy jest na znaczne odległości z dala od ośrodków przemysłowych. W pracy badano zawartość WWA w/na roślinie przemysłowej (wiklina) w obszarze oddziaływania małego miasta. Stwierdzono obecność jedynie WWA o niskiej masie cząsteczkowej (2-4 pierścienie). Wśród nich dominowały naftalen oraz acenaften, których zawartość w poszczególnych latach doświadczenia charakteryzowała się dużą zmiennością.

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, zanieczyszczenia roślin, *Salix Viminalis*, depozycja atmosferyczna.

WSTĘP

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych. Ich obecność stwierdza się w glebach, osadach dennych, wodach itd. [1-3,8]. Szczególnie ważnym elementem środowiska, który bezpośrednio związany jest z funkcjonowaniem człowieka jest fauna. Ocenia się, że wszystkie rośliny wyższe zanieczyszczone są przez WWA [11,13,15]. Stopień ich zanieczyszczenia, a także zawartość poszczególnych WWA w głównej mierze zależą od ich zawartości w atmosferze. Możliwe źródła WWA w/na roślinach przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Możliwe źródła wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na/w roślinach [14].

Fig. 1. Possible source of polycyclic aromatic hydrocarbons on/in plants [14].

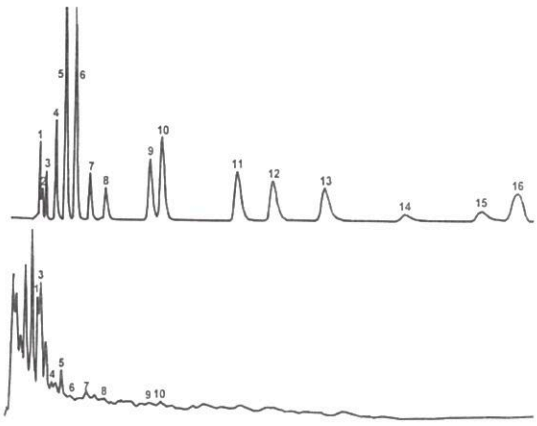
Osiadanie zanieczyszczeń zaadsorbowanych na cząstkach pyłów lub gazów, w wyniku suchej bądź mokrej depozycji uznawane jest za główne źródło WWA w/na roślinach [22]. Obecność WWA w korzeniach roślin wyższych jest wynikiem przede wszystkim sorpcji tych związków na powierzchni korzeni, pobieranie WWA przez system korzeniowy z roztworu glebowego odgrywa mniejszą rolę [13,15]. Szczegółowy opis oddziaływania zanieczyszczeń organicznych z roślinami w układach roślina-atmosfera oraz roślina-gleba zawierają liczne prace przeglądowe [13-15].

Nie wiele jest natomiast informacji o zawartości WWA na/w roślinach przemysłowych, które mogą pośrednio oddziaływać na zdrowie człowieka. Badanie tego typu roślin pozwala w przybliżeniu na określenie ładunku poszczególnych WWA wprowadzanych co roku do gleb. W pracy badano zawartość 16 WWA na częściach naziemnych roślin, podczas czteroletniego okresu, na obszarze o ograniczonej antropopresji. Rośliny uprawiane były na glebie lekkiej o niskiej zawartości WWA w celu wykluczenia możliwości pobierania WWA z gleb.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie realizowano w latach 1998 – 2001 na poletku o powierzchni 15 m^2, założonym na glebie lekkiej, na której uprawiano roślinę wieloletnią (wiklina, *salix viminalis*). Doświadczenie to zlokalizowano w obszarze wpływu zanieczyszczeń urbanizacyjnych miasta Końskie.

WWA oznaczano metodą HPLC z detekcją UV (254 nm). Próbki roślin (10 g) ekstrahowano w wannie ultradźwiękowej, ekstrakty oczyszczano techniką SPE (C_{18} Octadecyl, 3 cm^3, 500 mg, JT Baker-Mallinckrodt), rozdział WWA przeprowadzono na kolumnie Spherisorb S5 PAH (250 x 4,6 mm I.D., 5μm, Schambeck SFD GmbH, Niemcy). Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl: woda (75:25, v/v), przepływ ustalono na 1 cm^3/min, rozdział prowadzono w stałej temperaturze 30°C. Przykładowe chromatogramy przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Chromatogram wzorcowy oraz rzeczywisty z próbki roślinnej (liście wikliny, 10.2001).

Fig. 2. Chromatograms of standards and real plant sample (wicker leaves, 10.2002).

WYNIKI I DYSKUSJA

W Tabeli 1 przedstawiono średnią zawartość poszczególnych WWA w glebie. Jak widać z prezentowanych danych suma zawartości analizowanych WWA jest charakterystyczna dla obszarów o umiarkowanych wpływach człowieka. Dominujący udział węglowodorów 2-3 pierścieniowych wskazuje, że źródłem WWA na badanym obszarze mogą być procesy związane ze spalaniem biomasy [5].

Nieznaczny udział węglowodorów o wysokiej masie cząsteczkowej (np. fluoranten i chryzen) wyklucza bezpośredni wpływ człowieka [19,20]. Na podstawie wcześniejszych badań [2], wykorzystując wzajemne stosunki poszczególnych WWA – w celu określenia możliwych źródeł WWA na badanym obszarze – określono, że są to przede wszystkim procesy związane ze spalaniem węgla. Stwierdzono również, że w przypadku większości badanych WWA ich ładunek jest równoważony przez degradację rzeczywistą (biodegradacja, fotodegradacja, ulatnianie) oraz pozorną (tworzenie pozostałości związanej).

O wciąż jednakowym źródle WWA na badanym obszarze może wskazywać wyraźna zależność pomiędzy sumą badanych 16 WWA a zawartością poszczególnych węglowodorów (Rys. 3) (warstwa gleby 0-20 cm). Dodatnią zależność (wyzna-

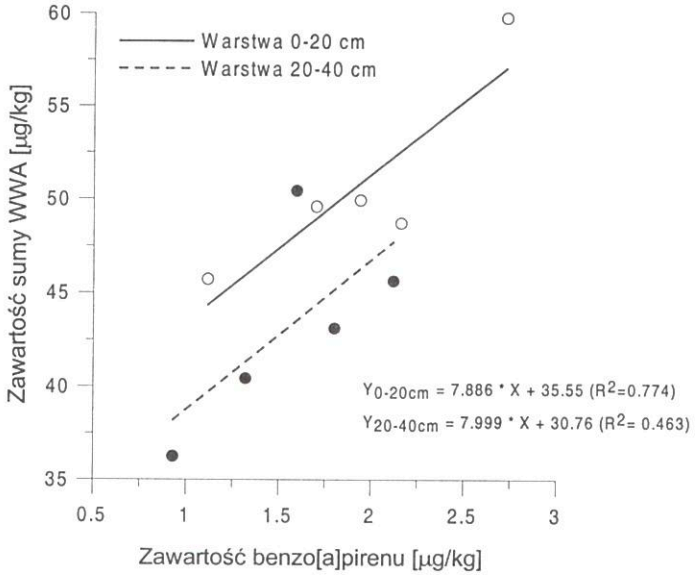
czono przy pomocy krzywej regresji) uzyskano dla 9 WWA, tj. Ace (0,632), Fen (0,549), Ant (0,806), Pir (0,592), Ch (0,685), BaP (0,774).

Wysoką zależność pomiędzy zawartością ΣWWA a BaP uzyskiwana jest przez wielu autorów [16,21] dla gleb o zawartości ΣWWA poniżej 5000 $\mu g \cdot kg^{-1}$.

Tabela 1. Średnia zawartość WWA [$\mu g \cdot kg^{-1}$] w glebie podczas okresu badań
Table 1. Mean PAH concentration [$\mu g \cdot kg^{-1}$] in soil during experimental research

WWA	Warstwa gleby							
	0-20 cm				20-40 cm			
	Min.	Maks.	Śred.	RSD	Min.	Maks.	Śred.	RSD
Na	2,5	4,2	3,2	22	1,4	4,4	2,2	56
Ace	10,8	14,9	13,2	12	12,2	14,4	13,0	7
Ac	10,1	10,6	10,4	3	9,3	10,9	10,1	6
Fl	0,6	4,7	2,7	64	2,4	3,3	2,7	15
Fen	0,8	1,2	1,0	20	0,6	1,1	0,8	27
Ant	0,1	0,3	0,1	62	n.d.	0,2	0,1	67
Fln	2,2	3,8	2,9	27	1,1	3,4	2,1	46
Pir	1,7	3,1	2,3	28	1,1	3,0	2,0	38
BaA	1,4	1,8	1,6	10	1,0	1,7	1,4	23
Ch	1,2	2,3	1,7	26	1,1	1,7	1,3	20
BbF	2,1	3,6	2,6	24	0,8	2,0	1,4	33
BkF	1,2	2,4	1,7	31	0,8	1,4	1,1	23
BaP	1,1	2,7	1,9	31	0,9	2,1	1,6	29
DahA	1,2	2,2	1,5	28	n.d.	n.d.	n.d.	-
BghiP	0,7	2,2	1,5	47	0,4	1,5	1,0	41
Ind	1,2	3,6	2,3	39	1,9	2,6	2,3	12
16 WWA	45,7	59,8	50,8	10	36,3	50,4	43,2	12

n.d. – nie oznaczono.



Rys. 3. Zależność pomiędzy sumą 16 WWA a zawartością benzo[a]pirenu podczas okresu badań.
Fig. 3. Correlation between the sum of PAH and concentration benzo[a]pyrene during experimental research.

W Tabelach 2 i 3 przedstawiono zawartość WWA oznaczoną odpowiednio na łodygach oraz liściach podczas czteroletniego okresu badań.

Zawartość sumy WWA oznaczona w/na łodygach wahała się w zależności od roku od 69,7 do 269,5 $\mu g \cdot kg^{-1}$.W przypadku liści nie notowano już tak wyraźnej zmienności. Zawartość sumy WWA wynosiła od 176,6 do 261,5 $\mu g \cdot kg^{-1}$, przy czym zaobserwowano wraz z upływem czasu wyraźną tendencję wzrostową. Biorąc pod uwagę bardzo małą zawartość WWA w glebie należy sądzić, że głównym źródłem badanych związków jest depozycja atmosferyczna. Pewien wpływ może również odgrywać, fakt że badany obszar położony był w sąsiedztwie gleby nawożonej osadem ściekowym. Jednakże badania prowadzone przez Wilda i wsp. [22,23], nie wykazały jakoby ulatnianie się WWA z gleby użyźnionej osadem mogło stanowić istotny wpływ na zawartość WWA na częściach naziemnych roślin.

Główny udział w sumie badanych WWA zarówno w/na liściach, jak też na łodygach stanowiły związki o niskiej masie cząsteczkowej (przede wszystkim naftalen i acenaften) (Tab. 2 i 3). WWA o niskiej masie cząsteczkowej są bardziej lotne, pozostają w atmosferze przez długi czas i są podatne na transport na znaczne odległości w przeciwieństwie do WWA o wysokiej masie cząsteczkowej [9,17,20]. Znajduje to odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach.

Tabela 2. Zmiana zawartość WWA [$\mu g \cdot kg^{-1}$] w łodygach wikliny podczas okresu badań
Table 2. Changes in the concentration of PAH [$\mu g \cdot kg^{-1}$] in wicker shoots during experimental period

WWA	Termin			
	10.1998	10.1999	10.2000	10.2001
Na	n.d.	161,7	n.d.	n.d.
Ace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ac	231,9	n.d.	47,0	67,7
Fl	18,3	19,6	n.d.	n.d.
Fen	5,1	2,9	3,9	2,9
Ant	0,7	0,2	0,03	n.d.
Fln	7,9	6,9	n.d.	5,0
Pir	5,6	4,3	n.d.	n.d.
BaA	n.d.	n.d.	4,7	3,9
Ch	n.d.	3,6	n.d.	n.d.
BbF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BkF	n.d.	n.d.	14,1	n.d.
BaP, DahA, BghiP, Ind	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Suma 16 WWA	269,5	199,2	69,7	79,6

n.o. – nie oznaczono.

W przeprowadzonych badaniach nie odnotowano natomiast obserwowanej przez wielu autorów [6,7,12] obecności WWA o wysokiej masie cząsteczkowej (WM WWA). Różnice te najprawdopodobniej wynikają z charakterystyki badanego terenu. Większość prac dotycząca zanieczyszczenia roślin przez WWA prowadzona jest na obszarach o intensywnych wpływach człowieka (okolice zakładów przemysłowych, dużych aglomeracji miejskich, tras szybkiego ruchu itd.). Stąd też można tłumaczyć powstałe różnice. Ocenia się [9,17], że WWA o wysokiej masie cząsteczkowej krótko utrzymują się w atmosferze i opadają w niedalekiej odległości od źródeł emisji. Badany obszar charakteryzuje się wyraźnie umiarkowaną antropopresją. Zawartość WM WWA w glebach wynika z wieloletniego ich obciążenia przez te związki. Gromadzą się one w niewielkiej ilości latami, co biorąc pod uwagę ich trwałość prowadzi do powolnej akumulacji. Zawartość WWA na roślinach odzwierciedla jedynie roczny ładunek tych zanieczyszczeń.

Zaobserwowano natomiast wyższą zawartość oznaczonych WWA na liściach niż w glebie. Może to świadczyć o sugerowanej przez wielu autorów barierze jaką stanowią rośliny, ograniczając ładunek zanieczyszczeń wprowadzany do gleby [10]. Ocenia się, że 80% powierzchni lądów pokryte jest przez roślinność, co daje ponad 6-14 razy większą powierzchnię niż podłoże na którym ona rośnie [12]. Zawarte w tkankach roślinnych woski i tłuszcze znacznie ograniczają ulatnianie się już zaadsorbowanych na roślinach zanieczyszczeń organicznych. Również deszcz odgrywa ograniczoną rolę w „zmywaniu" zanieczyszczeń organicznych połączonych z częściami naziemnymi roślin. Badania prowadzone przez Lodovicia i wsp. [7] wykazały, że płukanie liści wodą nie wpływało na zmianę w poziomie zawartości WWA. Wynika to z faktu, że kutikula - substancja o charakterze tłuszczowym pokrywająca powierzchnię liścia - wykazuje powinowactwo do hydrofobowych związków jakimi są WWA [12]. Ważnym współczynnikiem określającym w przybliżeniu podział WWA pomiędzy atmosferą a lipofilną powierzchnią liści jest log K_{oa} (współczynnik określający podział związku pomiędzy fazę oktanolową a atmosferę). Im wyższa wartość tego współczynnika tym oddziaływanie danego związku z powierzchnią liścia będzie silniejsze. W obrębie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obserwuje się wyraźną tendencję wzrostową współczynnika log K_{oa} wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej związku [4,18]. Stąd też niska zawartość WM WWA na roślinach może być tłumaczona silnym ich związaniem przez komórki liścia o charakterze lipofilnym, co wyraźnie może utrudniać ich ekstrakcję.

Wzbogacenie gleby przez WM WWA, pochodzące z liści może mieć miejsce w wyniku opadania liścia, a następnie w wyniku procesu rozkładu uwolnieniu związanych zanieczyszczeń. Innym ważnym zagadnieniem tłumaczącym niższą zawartość WWA w glebach niż na roślinach wynika z faktu, że w środowisku glebowym WWA ulegają degradacji mikrobiologicznej. Ponadto mogą być transportowane do głębszych warstwa profilu glebowego np. na cząstkach rozpuszczalnej materii organicznej.

Porównując zawartość poszczególnych WWA na liściach i na łodygach nie stwierdzono wyraźnych różnic. Jedynie w przypadku acenaftenu, fenantrenu i fluorantenu notowano ich zawartość na liściach podczas całego okresu badań. Na łodygach jedynie fenantren był obecny każdego roku.

Tabela 3. Zmiana zawartość WWA [$\mu g \cdot kg^{-1}$] w/na liściach wikliny podczas okresu badań
Table 3. Changes in the concentration of PAH [$\mu g \cdot kg^{-1}$] in wicker leaves during experimental period

WWA	Termin			
	10.1998	10.1999	10.2000	10.2001
Na	93,9	n.d.	60,1	67,2
Ace	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ac	70,8	142,7	161,2	168,5
Fl	n.d.	23,8	13,3	5,6
Fen	2,9	5,3	4,3	3,5
Ant	0,02	n.d.	n.d.	0,04
Fln	5,0	4,5	5,0	5,9
Pir	n.d.	8,5	n.d.	3,3
BaA	n.d.	5,8	n.d.	4,1
Ch	4,0	6,0	n.d.	3,6
BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, Ind	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Suma 16 WWA	176,6	196,6	243,8	261,5

n.d. – nie oznaczono.

WNIOSKI

1. Poziom zanieczyszczenia badanych roślin nie stwarza niebezpieczeństwa dla zdrowia ludzi. Wynika to przede wszystkim z braku obecności wysoce mutagennych i kancerogennych WWA o 5 i 6-pierścieniach.
2. Dominujący udział „lekkich" WWA jest zrozumiały i potwierdzony badaniami innych autorów. Brak WWA o wysokiej masie cząsteczkowej może świadczyć o niskich wpływach antropogenicznych na tym obszarze, bądź też silnym związaniem ich z tkankami roślin o charakterze lipofilnym. Zagadnienie to wymaga jednakże szerszych i dokładniejszych badań.
3. Wyższa zawartość WWA w/na roślinach wskazuje, że pełnią one skuteczną barierę ograniczającą wnikanie zanieczyszczeń do gleb.

PIŚMIENNICTWO

1. **Baran S., Oleszczuk P., Lesiuk A., Baranowska E.:** Trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediment samples from the river Narew (Poland). Pol. J. Environ. Stud., 11, 299-305, 2002.
2. **Baran S., Oleszczuk P.:** Obciążenie gleby lekkiej przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne na obszarze o umiarkowanej antropopresji. Próba oszacowania źródeł emisji (w druku).
3. **Bąkowski W., Bodzek D.:** Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w naturalnym środowisku człowieka – pochodzenie, występowanie, toksyczność, oszacowanie źródeł emisji w Polsce. Archiwum Ochrony Środowiska, 3-4, 197-215, 1988.
4. **Beyer A., Mackay D., Matthies M., Wania F., Webster E.:** Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. Environ. Sci. Tech., 34, 699-703, 2000.
5. **Freeman D.J., Cattell F.C.R.:** Woodburnig as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Sci. Technol., 24, 1581-1585, 1990.
6. **Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C.:** Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable grown in an industrial area. Environ. Pollut., 106, 369-380, 1999.
7. **Lodovici M., Akpan V., Casalini C., Zappa C., Dolara P.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons in Laurus Nobilis leaves as a measure of air pollution in urban and rural sites of Tuscany. Chemosphere, 36, 1703-1712, 1998.
8. **Maliszewska-Kordybach B., Mardarowicz M.:** Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oraz metody ich analizy. Wyd. Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa, 1994.
9. **Maliszewska-Kordybach B.:** Soruce, concentratins, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Part A: PAHs in air. Pol. J. Environ. Stud., 8, 131-136, 1999.
10. **McLachlan M.S., Horstmann M.:** Forest as filters of airborne organic pollutants: A model. Environ. Sci. Technol., 32, 413-420, 1998.
11. **Oleszczuk P.:** Zanieczyszczenie żywności przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Archiwum Ochrony Środowiska, 28, 107-118, 2002.
12. **Simonich S.L., Hites R.A.:** Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ. Sci. Technol., 28, 939-943, 1994.
13. **Sims R.C., Overcash M.R.:** Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant system. Resid. Rev., 88, 1-66, 1983.
14. **Smith K.E.C., Jones K.C.:** Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. Sci. Total Environ., 246, 207-236, 2000.
15. **Smreczak B.:** Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w układach gleba-roślina wyższa. Rocz. Glebozn., XLVIII, 3/4, 37-47, 1997.
16. **Teebay R.H., Welp G., Brümmer W.:** Gehalte an polycycliclischen aromatischen kohlenwasserstoffen (PAK) und deren verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 156, 1-10, 1993.

17. **Wania F., Mackay D.:** Tracking the distribution of persistent organic pollutants. Environ. Sci. Technol., 30, 390-396, 1996.
18. **Wania F., Lei Y. D., Harner T.:** Estimating octanol-air partition coefficients of nonpolar semivolatile organic compounds from gas chromatographic retention times. Anal. Chem., 74, 3476-3483, 2002.
19. **Weiss P.A., Riss E., Gschmeidler E., Schentz H.:** Investigation of heavy metal, PAH, PCB patterns and PCDD/F profiles of osil samples from an industrialized urban area (Linz, Upper Austria) with multivariate statistical methods. Chemosphere, 29, 2223-2236, 1994.
20. **Wilcke W., Amelung W.:** Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climo-sequence in North America. Soil Sci. Soc. Amer. J., 64, 2140-2148, 2000.
21. **Wilcke W., Amelung W., Zech W.:** Heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a rural community leewards of a waste incineration plant. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 160, 369-378, 1997.
22. **Wild S.R., Jones K.C.:** Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: screening for their potential to transfer to crop plants and livestock. Sci. Total Environ., 119, 85-119, 1992.
23. **Wild S.R., Jones K.C.:** Polynuclerar aromatic hydrocarbons uptake by carrots grown in sludge amended soil. J. Environ. Qual., 21, 217-225, 1992.

PLANT (*Salix Viminalis*) CONTAMINATION BY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN THE AREA OF SEMI-ANTHROPOPRESURE

S. Baran, P. Oleszczuk, T. Milczarek

Institute of Soil Science and Environmentam Management, University of Agriculture
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin
e-mail: patol@consus.ar.lublin.pl

Summary. Plants are directly endangered by air pollutants. It is estimated that pollutants can be long-range transported in the atmosphere far from industrial source. PAHs content in/and plant (wicker) growed at area influenced by presence of small town has been investigated. Presence of only low molecular weight PAHs (2-4 rings) has been determined. Naphthalene and acenaphthalene were two major PAHs, which content during experimental period was very variable.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, plants contaminants, *Salix Viminalis*, atmospheric depositon.