

## Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach leśnych

Izabela Bojakowska\*, Gertruda Sokołowska\*

Zanieczyszczenie środowiska przyrodniczego na skutek działalności gospodarczej człowieka, związane jest nie tylko ze wzrostem w nim stężenia pierwiastków śladowych, ale również z obecnością nadmiernych ilości toksycznych związków organicznych. Niektóre z tych związków, np. pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenyly, dioksyny czy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, odznaczają się dużą trwałością w środowisku i podlegają nagromadzeniu w glebach i osadach wodnych oraz bioakumulacji (Addink & Olie 1995; Johnson, 1995).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są powszechne w środowisku; pochodzą one zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych (McGrody & Farrington, 1995; Miroń, 1997; Olivion i in., 1995). Stwierdzono, że emisja WWA do środowiska ze źródeł antropogenicznych wielokrotnie przewyższa emisję naturalną. Powstają one przede wszystkim podczas technologicznych procesów spalania i wysokotemperaturowej przeróbki paliw kopalnych m.in. w elektrowniach, elektrociepłowniach, zakładach przemysłu koksowniczego, rafineriach ropy naftowej (Behymer & Hites, 1988). Znaczne ilości WWA są uruchamiane do środowiska również przez transport w efekcie spalania paliw płynnych w silnikach samochodowych i samolotowych, a także podczas wysokotemperaturowego przetwarzania surowców zawierających substancję organiczną, np. łupków bitumicznych oraz spalania odpadów komunalnych i przemysłowych (Miguel i in., 1998). Istotnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi jest stosowanie kreozotu do impregnacji drewna; oszacowano, że ilości WWA uwalniane na tej drodze do środowiska są porównywalne z transportem samochodowym (Gevao & Jones, 1998).

WWA występują w środowisku przyrodniczym jako naturalne składniki gleb, osadów wodnych i skał osadowych. Są one produktem przemian metabolicznych żywych organizmów, np. są wytwarzane przez mikroorganizmy glebowe rozkładające detrytus roślinny i szczątki organizmów zwierzęcych. Zazwyczaj gleby bogate w substancje próchnicze charakteryzują się wyższą zawartością WWA, niż gleby ubogie w substancję organiczną (Maliszewska-Kordybach, 1993). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne tworzą się i są wprowadzane do środowiska również w następstwie naturalnych pożarów lasów i torfowisk oraz erupcji wulkanów. Związki te mogą powstawać także podczas petrogenyzy, zwłaszcza przebiegającej w wysokich temperaturach. Powstawanie całej gamy węglowodorów aromatycznych, w tym także wielopierścieniowych, towarzyszy procesom przemian materii organicznej prowadzących do powstania ropy naftowej (Evans i in., 1990).

Zawartość i skład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach jest wypadkową przebiegających w nich procesów, z jednej strony powstawania nowych związków w wyniku degradacji szczątków organi-

cznych i depozycji WWA ze źródeł antropogenicznych, a z drugiej strony — mikrobiologicznej degradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Przebieg tych procesów jest uzależniony od czynników środowiskowych (temperatura, pH, dostęp tlenu, wilgotność), czynników mikrobiologicznych (występowanie populacji promieniowców, grzybów, bakterii i proporcje między nimi) oraz właściwości fizykochemicznych poszczególnych związków (Sutherland i in., 1995; Ollivon, 1995). Szybszemu rozkładowi mikrobiologicznemu ulegają przede wszystkim związki o mniejszej ilości pierścieni w cząsteczce, co w rezultacie prowadzi do niepożądanego gromadzenia się w glebie bardziej szkodliwych WWA, o większej liczbie pierścieni (Maliszewska-Kordybach, 1993). Proces usuwania ich z gleb na drodze ulatniania się jest ograniczony do związków WWA o niskiej masie cząsteczkowej. Fotodegradacja WWA zachodzi jedynie w górnej kilkumilimetrowej warstwie gleb i ma niewielkie znaczenie (Miroń, 1997). Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach pól uprawnych na obszarach niezanieczyszczonych na ogół nie przekracza 0,200 ppm, podczas gdy w glebach terenów miejskich może wynosić nawet kilkaset ppm (Kabata-Pendias i in., 1995; Bradley i in., 1994).

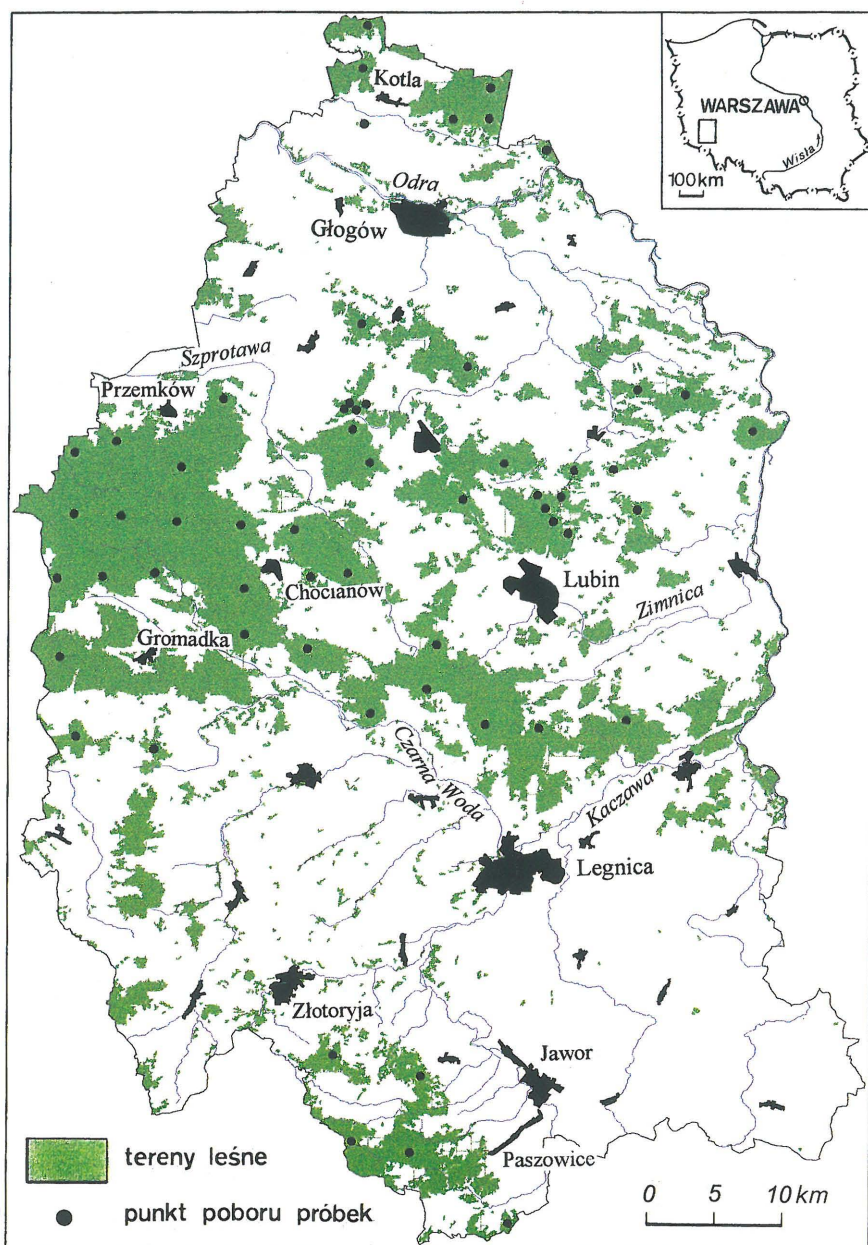
Niektóre spośród wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tj. benzo(a)piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-c,d)piren i benzo(ghi)perylene oddziałują rakotwórczo i mutagennie na organizmy zwierzęce. Ze względu na zróżnicowany stopień ich szkodliwości, do obliczenia sumarycznego indeksu toksyczności WWA obecnych w glebach, wykorzystuje się współczynniki ich toksyczności (TEF) zaproponowane przez EPA (tab. 1) (Bradley i in., 1994).

Stosunkowo mało jest danych o zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach terenów nieuprzemysłowionych i nieurbanizowanych, takich np. jak łąki czy lasy. Informacje o wielkości naturalnego tła geochemicznego tych związków potrzebne są do oceny stanu zanieczyszczenia środowiska oraz ustalania przepisów regulujących dopuszczalne zawartości tych szkodliwych składników w glebach.

### Metodyka badań

Lasy pokrywają ok. 24% powierzchni województwa legnickiego; występują one głównie w jego środkowej, zachodniej i południowo-zachodniej części. Największym terenem leśnym jest obszar położony między Przemkowem, Chocianowem i Gromadką, stanowiący wschodni kraniec Borów Dolnośląskich — największego w Polsce zwarteo kompleksu lasów. W lasach dominują monokultury sosnowe, jedynie w południowej części województwa, między Złotoryją i Myśliborzem, zaznacza się większy udział drzewostanów dębowo-świerkowych. Na terenie województwa przeważają gleby biellicowe i brunatne. W środkowej części województwa występują przeważnie gleby bardzo lekkie o zawartości frakcji <0,2 mm do 10%; gleby o większej za-

\*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek glebowych

benzo(ghi)perylenu. Oznaczenia te wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG za pomocą chromatografu gazowego z detektorem masowym (GC-MSD) metodą wzorca zewnętrznego na bazie certyfikowanego standardu PM-612 firmy ULTRA Scientific.

### Wyniki badań

Całkowita zawartość oznaczonych 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w zbadanych glebach leśnych mieściła się w zakresie od <33,5 ppb do 1782 ppb; średnia zawartość sumy wynosiła 155 ppb, średnia geometryczna — 61 ppb, a mediana — 34 ppb (tab. 2). Zawartość wyższą niż 200 ppb stwierdzono w 12 próbkach, a próbki o najwyższych zawartościach były pobrane na terenie gminy Kotla znajdującej się na lewym brzegu Odry, naprzeciw Głogowa.

Z grupy trójpierścieniowych węglowodorów aromatycznych oznaczono w glebach zawartość acenaftenu, acenaftylenu, fluorenu, fenantrenu i antracenu. Acenaften, acenaftylen, fluoren i antracen są stosunkowo mało trwałe w środowisku, nie

wykazują właściwości rakotwórczych i nie występują w znaczących ilościach, nawet w zanieczyszczonych glebach. Średnie zawartości tych węglowodorów nie przekraczają 1 ppb. W nieco większych ilościach występował fenantren (tab. 2). Średni udział trójpierścieniowych stanowił 12% ogólnej sumy oznaczanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obecnych w badanych glebach.

Spośród czteropierścieniowych węglowodorów oznaczono w badanych glebach zawartość fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu i chryzenu. Większość tych związków oddziałuje w ujemny sposób na organizmy zwierzęce. W zbadanych próbkach glebowych fluoranten występował w największych ilościach; jego średnia zawartość w glebach wyniosła 21 ppb. Średnia zawartość badanych czteropierścieniowych węglowodorów aromatycznych wynosi 31% ogólnej sumy oznaczanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obecnych w badanych glebach.

Z pięcio- i sześciopierścieniowych węglowodorów aromatycznych określono zawartość benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, indeno (1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(ghi)perylenu. Sumaryczna zawar-

wartości tej frakcji występują na północy i południu województwa (Kiedel, 1995).

Do badań pobrano 65 próbek glebowych ze wszystkich większych kompleksów leśnych województwa legnickiego (ryc. 1). Próbkę, pobieraną z głębokości 0–20 cm, umieszczano w szklanych pojemnikach, przykrywano folią aluminiową i po schłodzeniu przewożono do laboratorium. W ekstraktach dichlorometanowych wydzielonych z badanych próbek określono zawartość acenaftylenu, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, dibenzo(ah)antracenu,

Tab.1. Współczynniki ekwiwalentu toksyczności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zalecane przez EPA

Składnik	EPA TEF
benzo(a)antracen	0,1
chryzen	0,001
benzo(b)fluoranten	0,1
benzo(k)fluoranten	0,1
benzo(a)piren	1,0
indeno(1,2,3-c,d)piren	0,1
dibenzo(ah)antracenu	1,0

Tab. 2. Parametry statystyczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach leśnych (ppb)

Składnik	Zawartość minimalna	Zawartość maksymalna	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana
acenaftylen	<1	5	1	<1	<1
acenaften	<1	1	1	<1	<1
fluoren	<1	3	1	<1	<1
fenantren	<1	54	8	3	2
antracen	<1	10	1	<1	<1
fluoranten	<1	249	21	6	4
piren,	<1	211	17	5	3
benzo(a)antracene	<1,5	109	8	2	1,5
chryzen	<1,5	144	3	4	3
benzo(b)fluoranten	<2,5	213	18	6	4
benzo(k)fluoranten	<3	176	16	5	4
benzo(a)piren	<3	229	18	5	4
indeno(1,2,3-c,d)piren	<5	190	16	6	5
dibenzo(ah)antracene	<5	33	4	<5	5
benzo(ghi)perylene	<5	165	14	6	5
Suma WWA	<33,5	1782	155	61	34
Suma rakcer. WWA	1,5	1094	92	35	22
Suma BaP-TE	<9	330,9	27,7	11,9	7,7

tość tych najbardziej szkodliwych węglowodorów wynosiła w badanych glebach — 86 ppb i stanowiła 56,6% ogólnej sumy oznaczanych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w nich obecnych.

Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oddziaływujących rakotwórczo i mutagenie na organizmy zwierzęce wynosiła w zbadanych glebach 92 ppb, a ich udział w ogólnej sumie WWA — 57,5%.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, obecne w glebach terenów nie uprzemysłowionych, są częściowo produktami mikrobiologicznej degradacji szczątków organicznych, a częściowo pochodzą z depozycji pyłowych zanieczyszczeń powietrza i opadów atmosferycznych. Ze względu na ich bardzo małą rozpuszczalność w wodzie związki te są zatrzymywane przede wszystkim w warstwie próchnicznej, a ich przemieszczanie w profilu glebowym jest niewielkie. W rezultacie stosunkowo szybszego rozkładu przez mikroorganizmy glebowe wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o mniejszej ilości pierścieni w cząsteczce, w glebach obserwuje się gromadzenie bardziej szkodliwych WWA o większej ilości pierścieni w cząsteczce.

### Wnioski

1. Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach lasów województwa legnickiego wynosi 155 ppb.

2. Średni udział trójpierścieniowych węglowodorów aromatycznych, stosunkowo mało trwałych w środowisku, stanowił 12% ogólnej sumy oznaczanych WWA, udział czteropierścieniowych węglowodorów, oddziaływujących ujemnie na organizmy zwierzęce — 31%, a najbardziej szkodliwych — pięcio- i sześciopierścieniowych węglowodorów aromatycznych — 56,6%.

3. Średnia zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oddziaływujących rakotwórczo i mutagenie na organizmy zwierzęce wynosiła w zbadanych

glebach 92 ppb, a ich udział w ogólnej sumie WWA — 57,5%.

### Literatura

- ADDINK R. & OLIE K. 1995 — Mechanisms of Formation and Destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1425–1436.
- BEHYMER T. & HITES R. 1988 — Photolysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Adsorbed on Fly Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1311–1319.
- BRADLEY L., MAGEE B. & ALLEN S. 1994 — Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in New England urban soils. *J. Soil Contamination*, 4: 1–13.
- EVANS K.M., GILL R.A. & ROBOTHAM P.W. 1990 — The source, composition and flux of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the River Derwent, Derbyshire, U.K., *Water, Air, and Soil Pollution*, 51: 1–12.
- GEVAO B. & JONES K. 1998 — Kinetics and potential significance of polycyclic aromatic hydrocarbon desorption from creosote-treated wood. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 640–646.
- JOHNSON J. 1995 — Dioxin risk: Are we sure yet? *Environ. Sci. Technol.*, 29: 24–25A.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A. & PIETRUCH C. 1995 — Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa.
- KIEDEL Z. 1995 — Raport o stanie środowiska w województwie legnickim w 1994 r. Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1993 — Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. *Rozpr. hab.* 4, IUNG, Puławy.
- MCGARODY S.E. & FARRINGTON J.W. 1995 — Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1542–1550.
- MIGUEL A., KRICHSTETTER T. & HARLEY R. — On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 450–455.
- MIRON M. 1997 — Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. IGO Katowice: 1–48.
- OLLIVON D., GARBON B. & CHESTERIKOFF A. 1995 — Analysis of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air, and Soil Pollution*: 81: 135–152.
- SUTHERLAND J.B., RAFII F., KHAN A.A. & CERNIGLIA C.E. 1995 — Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. [In:] *Microbial Transformation and Degradation of Toxic Organic Chemicals*. Wiley-Liss, Inc., 269–306.