

Jolanta WIECZOREK¹, Zbigniew WIECZOREK², Waclaw MOZOLEWSKI¹, Janusz POMIANOWSKI¹

e-mail: jolanta.wieczorek@uwm.edu.pl

¹ Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydział Nauki o Żywności, UWM w Olsztynie

² Katedra Fizyki i Biofizyki, Wydział Nauki o Żywności, UWM w Olsztynie

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pyłe PM₁₀

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) powstają w procesach pirolizy i niepełnego spalania materii organicznej. Stosowanie konwencjonalnych nośników energii sprzyja stałej emisji tej grupy związków do powietrza atmosferycznego zarówno w aglomeracjach miejskich i przemysłowych, jak również na obszarach wiejskich i małych miast. *Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej* uwzględniając zapisy *Traktatu* (art. 175 ust. 3) podjęli działania zmierzające do redukcji zanieczyszczeń, aby ograniczyć ich szkodliwy wpływ na zdrowie ludzkie, z uwzględnieniem populacji wrażliwych i środowiska jako całości.

Na podstawie doniesień naukowych w *Dyrektywie 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady* przyjęto, że arsen, kadm, nikiel i niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są substancjami mutagennymi, rakotwórczymi dla ludzi i nie można określić progów, poniżej którego substancje te nie stanowią ryzyka dla zdrowia ludzkiego. Wskazano, iż na niektórych terenach trudne jest osiągnięcie takich poziomów tych związków, które nie stwarzałyby ryzyka dla zdrowia ludzkiego.

Według *Dyrektywy 2004/107/WE* benzo(a)piren powinien być stosowany jako marker rakotwórczego ryzyka związanego z obecnością pozostałych kancerogennych WWA. Określono wartość docelową dla benzo(a)pirenu obecnego we frakcji pyłu PM₁₀ na poziomie 1 ng·m⁻³. Państwa członkowskie muszą podjąć takie działania, aby od 31 grudnia 2012 roku stężenie benzo(a)pirenu – markera kancerogennego działania WWA – nie przekraczało tej wartości docelowej.

Zgodnie z *Dyrektywą 2004/107/WE* monitorowaniu w powietrzu podlegają także inne grupy związków z grupy WWA, takie jak: benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-cd)piren i dibenzo(a,h)antracen [1].

W Polsce głównymi źródłami emisji WWA są procesy spalania w sektorze komunalnym i mieszkaniowym (87,2% wielkości emisji w Polsce), procesy produkcyjne w przemyśle (11,11%) oraz transport drogowy (0,99%) (wg klasyfikacji SNAP stosowanej do inwentaryzacji emisji zanieczyszczeń powietrza w Europie odpowiednio: SNAP02, SNAP04, SNAP07). Z przedstawionych udziałów w wielkości emisji z wymienionych źródeł wynika, że nawet na terenach nieuprzemysłowionych może istnieć zwiększone ryzyko dla zdrowia człowieka stwarzane przez WWA.

Zgodnie z *Dyrektywą 2004/107/WE* WWA oznaczane są we frakcji pyłu zawieszonego, co wynika z faktu występowania w pyłe przede wszystkim związków o większej liczbie pierścieni [2]. Węglowodory o czterech i więcej pierścieniach skondensowanych ulegają zaadsorbowaniu na cząstkach stałych.

Celem prowadzonych badań było określenie stężeń kancerogennych WWA, w tym wskaźnikowego benzo(a)pirenu, w pyłe PM₁₀ pobranym w jednej ze stacji pomiarowych województwa warmińsko-mazurskiego, województwa którego granice administracyjne obejmują obszar o słabo nasiloną antropopresji.

Materiały i metody

Filtry z próbkami pyłu frakcji PM₁₀ otrzymano z punktu pomiarowego *Granicznej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej* w Elblągu – stacja tła miejskiego. Pomiary stężenia frakcji pyłu PM₁₀ wykonano w sezonie zimowym, w miesiącach: grudzień, styczeń i luty, w latach 2004–2006, w cyklach 24-godzinnych. Filtry pochodziły z automatycznej stacji pomiarowej, zawartość frakcji pyłu PM₁₀ została oznaczona metodą wagową [3].

Średnie dobowe stężenie frakcji pyłu PM₁₀ wyniosło w tym okresie 28 μg·m⁻³, przy normatywnym najwyższym poziomie 50 μg·m⁻³.

Ekstrakcję WWA z filtrów z włókna (firmy *Schleicher and Schnell*) przeprowadzano stosując bezpośrednią sonikację ultradźwiękami w n-heksanie, modyfikując metodę stosowaną przez *Mastral* i in. [4]. Uzyskany ekstrakt filtrowano. Odzysk związków z próbek wzbogaconych we wzorzec wewnętrzny (16 WWA wg EPA *Method 610* firmy *J. T. Baker*) wyniósł dla związków cztero-, pięcio-, i sześciopierścieniowych od 74±5 % do 96±7%.

Do identyfikacji i oznaczania zastosowano metodę synchronicznej spektrofotometrii. Dla każdego odpowiednio rozcieńczonego ekstraktu wykonywano 38 skanów synchronicznych (jednoczesna zmiana długości fali wzbudzenia λ_{ex} i emisji λ_{em} przy stałej odległości Δλ pomiędzy nimi) na spektrofotometrze LS 50B firmy *Perkin Elmer* w zakresie od 220 do 450 nm zmieniając Δλ co 5 nm począwszy od 15 nm a skończywszy na 200 nm.

W celu uzyskania maksymalnie dużej zdolności rozdzielczej, szerokości połówkowe szczelin ustawiono odpowiednio na 2,5 nm i 5 nm dla wiązki wzbudzającej i emitowanej. Aby zmniejszyć efekt filtru wewnętrznego pomiary fluorescencyjne przeprowadzono w kuwecie 0,2 cm × 1,0 cm. Uzyskane widma były analizowane za pomocą oprogramowania przyrządu. Widma były wygładzane filtrem *Savitzkego-Golay'a* a następnie obliczano ich drugą pochodną.

Wartości minimum drugiej pochodnej widm w miejscach wybranych jako analityczne długości fal służyły do wyznaczenia stężenia danego związku poprzez porównanie z wcześniej uzyskanymi krzywymi wzorcowymi.

Względne odchylenie standardowe oznaczeń w przypadku większości związków, dla stężeń na poziomie około trzydziestu ng/ml, nie przekraczało 4%. Opierając się na pracach: *Mastral* i in. [4] oraz *Eiroa* i in. [5] oznaczono stężenia 9 związków [6]:

fenantrenu (PHE),	fluorantenu (FLR),
pirenu (PYR),	benzo(a)antracenu (BAA),
benzo(b)fluorantenu (BBF),	benzo(k)fluorantenu (BKF),
benzo(a)pirenu (BAP),	indeno(1,2,3-cd)pirenu (INP),
dibenzo(a,h)antracenu (DBA).	

Wyniki i dyskusja

We frakcji pyłu PM₁₀ oznaczono sześć związków spośród siedmiu wymienionych w *Dyrektywie 2004/107/WE* (bez benzo(j)fluorantenu) oraz dodatkowo PHE, PYR i FLR. W tabeli 1 przedstawiono średnie stężenia badanych związków w pyłe PM₁₀, a także po uwzględnieniu stężenia pyłu, w metrze sześciennym powietrza atmosferycznego.

Tab. 1. Średnie dobowe stężenie WWA we frakcji pyłu PM₁₀ (N = 42)

Związek	Liczba pierścieni	Stężenie [mg·kg ⁻¹]	SD [mg·kg ⁻¹]	Stężenie [ng·m ⁻³]
PHE	3	220	109	6,3
PYR	4	258	183	7,4
FLR	4	199	170	5,7
BAA	4	70	41	2,0
BBF	5	68	45	1,9
BKF	5	49	20	1,4
BAP	5	88	29	2,5
DBA	5	19	16	0,5
INP	6	62	43	1,8

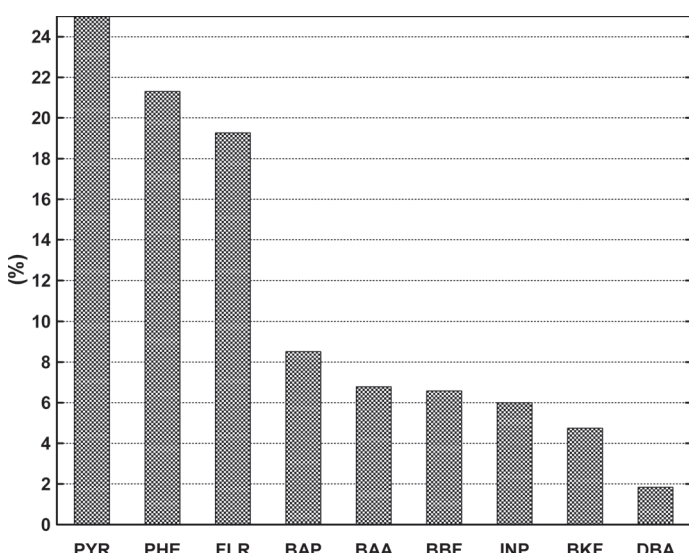
W mieszaninie oznaczanych kancerogennych WWA, zawartych w pyłe PM₁₀, dominował BAP (tab.1). Po uwzględnieniu średniego stężenia pyłu w powietrzu atmosferycznym stężenie tego związku wyniosło 2,5 ng·m⁻³, było więc 2,5-krotnie wyższe od poziomu przyjętego w *Dyrektywie* oraz uśrednionego poziomu docelowego w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska* (ma obowiązywać od 2013 roku) [7].

W europejskiej bazie danych AIRBASE, których źródło stanowi europejska sieć monitoringu powietrza EUROAIRNET, wartości średniorocznych stężeń BAP w 2005 roku w sąsiadujących z Polską Czechach były zbliżone i na obszarach miejskich wyniosły od 1 do 5 ng·m⁻³, natomiast maksymalne w miastach od 7 do 26 ng·m⁻³, a na obszarach wiejskich od 2 do 3 ng·m⁻³ [8].

Raport *Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska* wskazuje na zróżnicowany stopień zanieczyszczenia powietrza BAP w kraju. Średnie wartości stężeń rocznych w tym okresie, dane z 48 stanowisk pomiarowych, oscylowały w przedziale wartości od 0,002 do 22,73 ng·m⁻³. Wartość docelowa została przekroczona w 38 z 48 stanowisk pomiarowych. Spośród 10 województw tylko w jednym (województwo lubelskie) nie został przekroczony poziom docelowy – 1 ng·m⁻³. Niestety w tym okresie stanowiska pomiarowe nie zostały zlokalizowane w województwie warmińsko-mazurskim, stąd trudno odnieść prezentowane w niniejszej pracy wyniki do opublikowanych w *Raporcie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska*.

W materiałach *Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska* również nie przedstawiono poziomów stężeń pozostałych związków z grupy WWA wskazanych w *Dyrektywie 2004/107/WE*, a jedynie szacunkowe dane wielkości emisji BBF, BKF i INP w Polsce.

Brak krajowych danych nie pozwala na porównania przedstawionych w niniejszej pracy poziomów stężeń BAA, BBF, BKF, DBA i INP. Wartości stężeń kancerogennych BAA, BBF, INP w pyłe ze stanowiska pomiarowego w Elblągu (miejskiej stacji łowej) województwa warmińsko-mazurskiego były zbliżone do poziomu średniego stężenia BAP w powietrzu i wyniosły odpowiednio 2,0, 1,9, 1,8 ng·m⁻³. Należy zauważyć, że wartości średnich stężeń BAA, BBF i BKF okazały się zbliżone do poziomów maksymalnych oznaczonych w pyłe pochodzącym z miejskich stacji pomiarowych w Wielkiej Brytanii (Londyn i Manchester) [9].



Rys. 1. Udziały poszczególnych WWA we frakcji pyłu PM₁₀ (w %)

Podobnie jak w badaniach *Ćwiklaka i Surowca* [10] w pyłach o średnicach cząstek 2,5–10 μm największe udziały (66%) w składzie mieszaniny WWA należały do związków o mniejszej masie cząsteczkowej, takich jak: trzypierścieniowy PHE oraz czteropierścieniowy PYR i FLR (rys. 1). Związki te, a szczególnie FLR, są charakterystyczne dla niskotemperaturowych procesów spalania. Stwierdzono największy, bo 25% udział PYR w sumie stężeń oznaczanych związków w pyłe PM₁₀ ze stacji pomiarowej w Elblągu.

Świetlik i współautorzy [11] wskazują na szczególnie wysoką emisję PHE, FLR i PYR w popiołach lotnych emitowanych podczas spalania węgla brunatnego i kamiennego. Podkreślają jednocześnie znaczenie źródeł powierzchniowych w wielkości emisji WWA. Spalanie 1 kg węgla związane jest z emisją wskaźnikowego dla całej grupy BAP w ilości od 2,2 do 380 μg, ale te najwyższe poziomy emisji charakterystyczne są dla procesów spalania w paleniskach domowych (w sektorze komunalnym i mieszkaniowym).

Wnioski

Zastosowanie synchronicznej spektrofotometrii pozwoliło na oznaczenie zawartości wszystkich badanych 9 WWA w pyłe frakcji PM₁₀, pochodzącym z miejskiej stacji łowej z terenu województwa warmińsko-mazurskiego, w tym sześciu wymienionych w *Dyrektywie 2004/107/WE*.

W okresie zimowym wskaźnikowy BAP występował w średnim dobowym stężeniu wyższym 2,5-krotnie od przyjętego w *Dyrektywie 2004/107/WE* oraz *Rozporządzeniu Ministra Środowiska* poziomu docelowego.

Stężenia pozostałych kancerogennych WWA w pyłe powietrza były również na tyle wysokie, że przy stałym narażeniu mogą stwarzać ryzyko dla zdrowia człowieka.

Ponad 60% udziału WWA obecnych w pyłe PM₁₀ stanowiły związki trzy- i czteropierścieniowe charakterystyczne dla procesów spalania wykorzystujących tradycyjne nośniki energii.

LITERATURA

- [1] Dyrektywa 2004/107/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie arsenu, kadmu, rtęci, niklu i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w otaczającym powietrzu (2004L0107-PL-20.04.2009) <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?u>
- [2] H-H. Mi, W-J. Lee, T-L. Wu, T-C. Lin, L-C. Wang, H-R. Chao: J. Environ. Sci. Health A. **31** nr 8 (1996).
- [3] Inspekcja Ochrony Środowiska. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Olsztynie. Raport o stanie środowiska województwa warmińsko-mazurskiego w 2005 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Olsztyn 2006.
- [4] A. M. Mastral, J. M. Lopez, M. S. Callen, T. Garcia, R. Murillo: Sci. Tot. Environ., 307 (2003).
- [5] A. A. Eiroa, E. V. Blanco, P. L. Mahia, S. M. Rodriguez: Analyst, 123 (1998).
- [6] J. Wieczorek: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w żywności pochodzenia roślinnego. Wyd. UWM, Olsztyn 2009.
- [7] Minister Środowiska. Rozporządzenie z dnia 3 marca 2008 roku w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu. Dz. U. **47** poz. 281 (2008).
- [8] Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. Analiza stanu zanieczyszczenia powietrza pyłem PM₁₀ i PM_{2,5} z uwzględnieniem składu chemicznego pyłu, w tym metali ciężkich i WWA. Raport końcowy, Warszawa 2008: <http://www.gios.gov.pl/załączniki/artykuly/analiza>
- [9] K. Prevedouros, E. Brorström-Lundén, C.J. Halsall, K.C. Jones: Environ. Pollut. **128** (2004).
- [10] K. Ćwiklak, E. Surowiec: Ochr. Pow. i Probl. Odp. **39**, nr 5 (2005).
- [11] R. Świetlik, D. Kowalczyk, J.R. Dojłido: Ochr. Środ. **2**, nr 69 (1998).