



## SEMINARIA OTWARTE IETU

Oszacowanie poziomu zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) i metalami ciężkimi przy wykorzystaniu bioindykatorów roślinnych

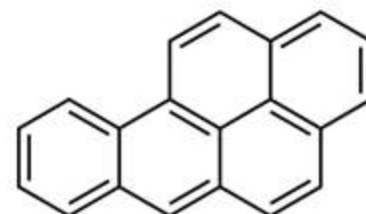
Jacek Borgulat, IETU  
Katowice, 13.06.2019

1. Wstęp
  - Charakterystyka, toksyczność oraz główne źródła emisji WWA i metali ciężkich
2. Sposoby przedostawania się zanieczyszczeń powietrza do tkanek roślinnych
3. Przykłady wykorzystania roślin do oszacowania depozycji wybranych zanieczyszczeń (WWA i/lub metali ciężkich) do środowiska:
  - Monitoring retrospektywny - wykorzystanie roślin (liście traw) do określenia zasięgu emisji oraz poziomu obciążenia środowiska WWA w zdarzeniach o charakterze losowym. (Meharg i wsp. 1998)
  - Prace Zespołu Biomonitoringu Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (IETU)
4. Podsumowanie – wady i zalety wykorzystania roślin w badaniach biomonitoringowych

**Tabela 1.** 16 WWA wskazane przez US-EPA jako zanieczyszczenia priorytetowe (Mackay i wsp. 1992)

Nazwa	Skrót	L. p.	M (g·mol <sup>-1</sup> )	Rozp. w H <sub>2</sub> O (mg·dm <sup>-3</sup> )
Naftalen	Naph	2	128	31
Acenaftylen	Acy	3	152	16
Acenaften	Ace	3	154	3,8
Fluoren	Fluo	3	166	1,9
Fenantren	Fen	3	178	1,1
Antracen	Ant	3	178	0,04
Fluoranten	Flt	4	202	0,26
Piren	Pyr	4	202	0,13
Benzo(a)antracen	BaA	4	228	1,1x10 <sup>-2</sup>
Chryzen	Chr	4	228	6,0x10 <sup>-3</sup>
Benzo(b)fluoranten	BbF	5	252	1,5x10 <sup>-3</sup>
Benzo(k)fluoranten	BkF	5	252	0,8x10 <sup>-3</sup>
Benzo(a)piren	BaP	5	252	3,8x10 <sup>-3</sup>
Dibenzo(ah)antracen	DahA	5	278	0,6x10 <sup>-3</sup>
Benzo(ghi)perylene	BghiP	6	276	0,3x10 <sup>-3</sup>
Indeno(1,2,3-cd)piren	IcdP	6	276	0,2x10 <sup>-3</sup>

L.p.- liczba pierścieni




Benzo(a)piren


- Międzynarodowa agencja badań nad rakiem (IARC) określiła w 1987 roku BaP, jako główny ludzki kancerogen (IARC 1987)
- WWA wykazują negatywny wpływ na przebieg procesów endokrynologicznych, rozwojowych i reprodukcyjnych oraz są związkami o działaniu mutagennym i kancerogennym (Kubiak 2013)
- WWA nie występują w środowisku pojedynczo, ale jako mieszanina związków (Kubiak 2013)


**Tabela 2.** Emisja WWA w Polsce w 2017 roku z uwzględnieniem źródeł emisji (Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami 2019).

Kategorie źródeł emisji SNAP		Emisja WWA (2017 r.)	
		[Mg]	[%]
1	Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii	0,14	(0,09)
2	Procesy spalania poza przemysłem	126,87	(83,70)
3	Procesy spalania w przemyśle	0,83	(0,55)
4	Procesy produkcyjne	14,60	(9,63)
5	Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych	bd	
6	Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów	0,01	(0,01)
7	Transport drogowy	1,43	(0,94)
8	Inne pojazdy i urządzenia	0,61	(0,40)
9	Zagospodarowanie odpadów	3,87	(2,55)
10	Rolnictwo	3,21	(2,12)
11	Inne źródła emisji i pochłaniania zanieczyszczeń	bd	(0,09)
	Ogółem	151,58	

bd - brak danych

 - Największy udział w krajowej emisji

 - Drugie miejsce w krajowej emisji

 - Trzecie miejsce w krajowej emisji

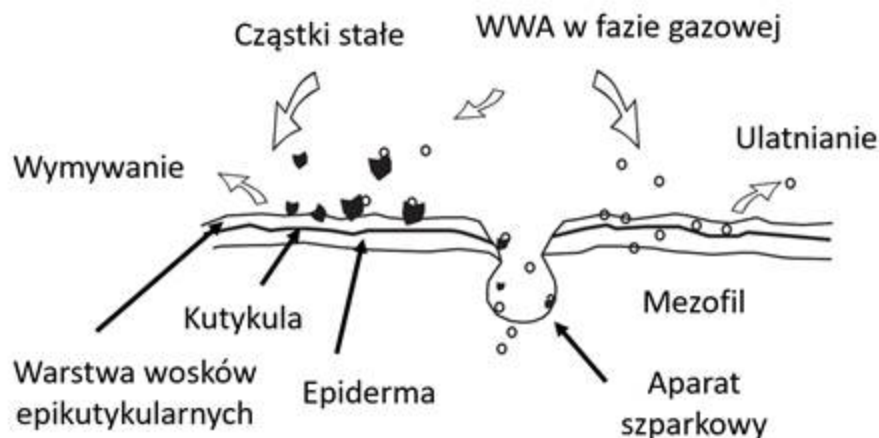
- Metale ciężkie to pierwiastki o charakterze metalicznym, których masa właściwa jest większa od  $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$  (Ociepa-Kubicka 2012)
- Większość metali ciężkich emitowanych jest do powietrza atmosferycznego wraz z cząstkami pyłów, na których ulegają adsorpcji. Pierwiastki te w postaci związanej z pyłami mogą być transportowane na odległości wynoszące setki kilometrów od źródła emisji (Wängberg i wsp. 2003)
- Szereg metali ciężkich jest stałym i niezbędnym składnikiem naszego organizmu (Zn, Cu, Mn i Co). Inne jak Hg, Pb i Cd wykazują działanie szkodliwe i po przekroczeniu dawki toksycznej mogą powodować uszkodzenie wielu narządów oraz układu nerwowego (Laskowski, Migula 2004)
- Pb, Cd, As i Ni nie spełniają w roślinach żadnych pozytywnych funkcji (Kabata Pendias 1979). Wysokie stężenia Pb i Cd mogą powodować uszkodzenia korzeni świerka oraz redukcję biomasy (Kodrik 1994)

**Tabela 4.** Emisja metali ciężkich w Polsce w 2017 roku z uwzględnieniem źródeł emisji (Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami 2019)

SNAP	Zn		Pb		Cu		Ni		As		Cd	
	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]	[kg]	[%]
1	82 303	(13)	22 911	(7)	17 299	(8)	31 064	(34)	4 811	(29)	1 381	(11)
2	103 224	(16)	60 886	(20)	47 108	(23)	17 384	(19)	3 480	(21)	1 222	(10)
3	143 153	(22)	34 480	(11)	18 429	(9)	19 196	(21)	2 859	(17)	4 989	(40)
4	291 349	(45)	175 685	(58)	43 774	(21)	18 068	(20)	5 417	(32)	4 312	(35)
5	bd		bd		bd		bd		bd		bd	
6	17 (<0,1)		bd		30 (<0,1)		1 (<0,1)		bd		0,2 (<0,1)	
7	26 943	(4)	8 460	(2,8)	69 391	(34)	538	(0,6)	3 (<0,1)		45	(0,4)
8	112 (<0,1)		1 (<0,1)		3 610	(1,8)	4 006	(4,4)	2 (<0,1)		24	(0,2)
9	5 374	(0,8)	3 066	(1)	4 004	(2)	135	(0,1)	142	(0,8)	385	(3)
10	5 (<0,1)		1 (<0,1)		1 (<0,1)		0,4 (<0,1)		0,1 (<0,1)		7	(0,1)
11	bd		bd		bd		bd		bd		bd	
Σ	652 480		305 490		203 646		90 392		16 713		12 365	

bd - brak danych

Kategorie źródeł emisji: 1- Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii, 2- Procesy spalania poza przemysłem, 3- Procesy spalania w przemyśle, 4- Procesy produkcyjne, 5- Wydobycie i dystrybucja paliw kopalnych, 6- Zastosowanie rozpuszczalników i innych produktów, 7- transport drogowy, 8- Inne pojazdy i urządzenia, 9- Zagospodarowanie odpadów, 10- Rolnictwo, 11- Inne źródła.



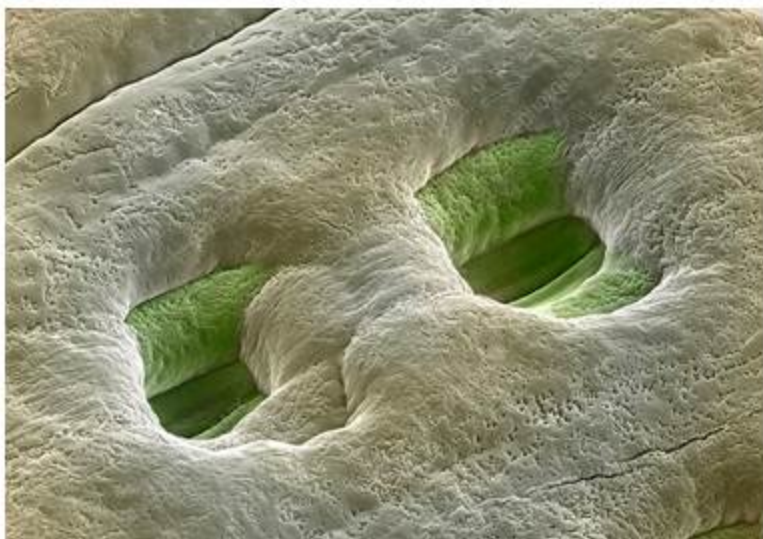
Rys. 1. Depozycja WWA oraz pyłów w tkankach roślin (Lehndorff i Schwark 2004)

- Większość obecnych w powietrzu zanieczyszczeń pyłowych i zawartych w nich metali ciężkich jest deponowana na powierzchni organów asymilacyjnych i nie wnika do wnętrza rośliny

### **Drzewa iglaste (główny obiekt badań IETU):**

- WWA w formie gazowej mogą przenikać bezpośrednio do wnętrza igieł poprzez aparaty szparkowe lub dyfundować do wosków epikutylarnych (Schönherr i Riederer 1989, Paterson i wsp. 1991)
- Simonich i Hites (1995) eksperymentalnie stwierdzili, że przechodzenie WWA w formie gazowej do wnętrza igieł osiąga równowagę po krótkim czasie, a późniejsza dyfuzja do otoczenia i fotodegradacja nie zmieniają znacząco stężenia WWA w woskach

U świerka średnio występuje od 40 do 50 aparatów szparkowych na mm<sup>2</sup> (Čížková 1988)



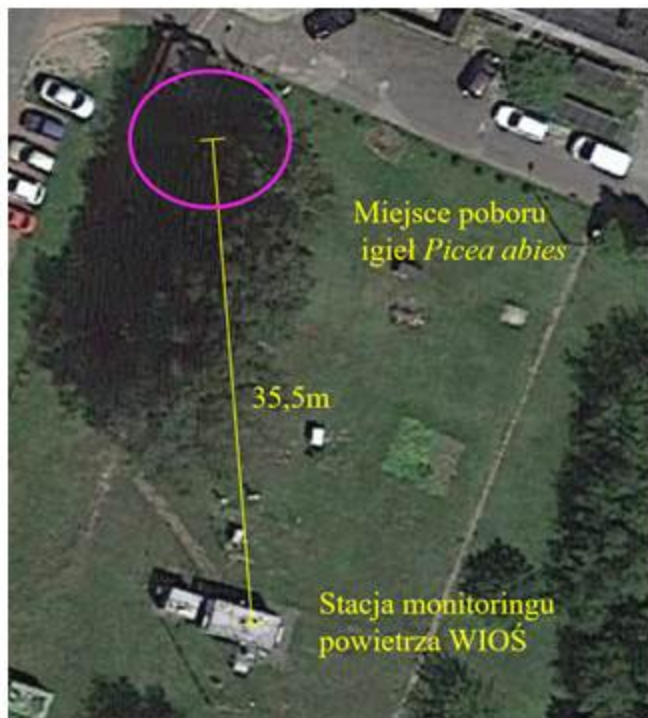
[www.sciencephoto.com/media/30244/view/sem-of-spruce-needle-stomata](http://www.sciencephoto.com/media/30244/view/sem-of-spruce-needle-stomata)

Zdjęcie SEM aparatu szparkowego świerka

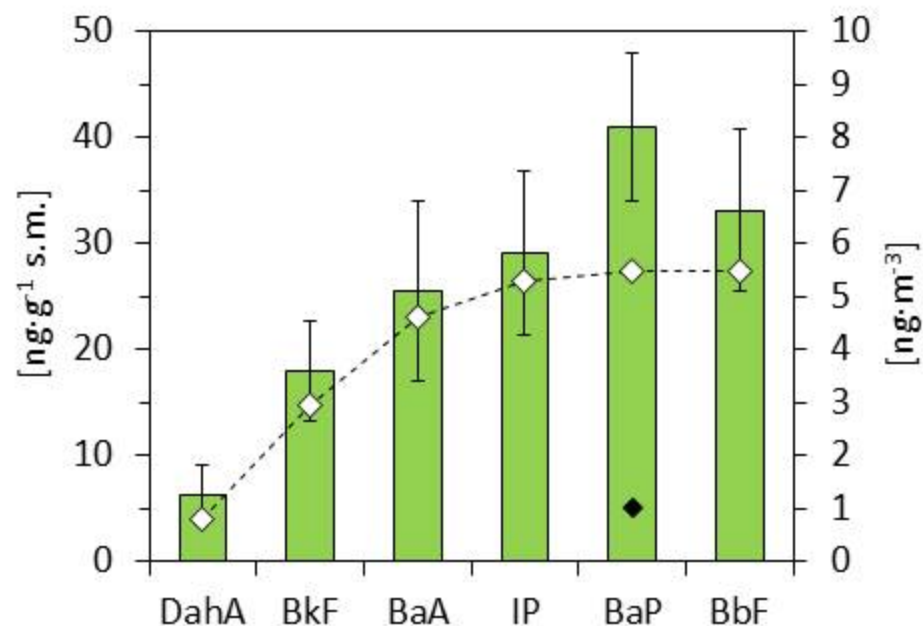
- Większość obecnych w powietrzu zanieczyszczeń pyłowych i zawartych w nich metali ciężkich jest deponowana na powierzchni organów asymilacyjnych i nie wnika do wnętrza rośliny

**Drzewa iglaste  
(główny obiekt badań IETU):**

- WWA w formie gazowej mogą przenikać bezpośrednio do wnętrza igieł poprzez aparaty szparkowe lub dyfundować do wosków epikutylarnych (Schönherr i Riederer 1989, Paterson i wsp. 1991)
- Simonich i Hites (1995) eksperymentalnie stwierdzili, że przechodzenie WWA w formie gazowej do wnętrza igieł osiąga równowagę po krótkim czasie, a późniejsza dyfuzja do otoczenia i fotodegradacja nie zmieniają znacząco stężenia WWA w woskach



Lokalizacja miejsca poboru prób względem stacji WIOŚ w Katowicach przy ulicy Kosshutha



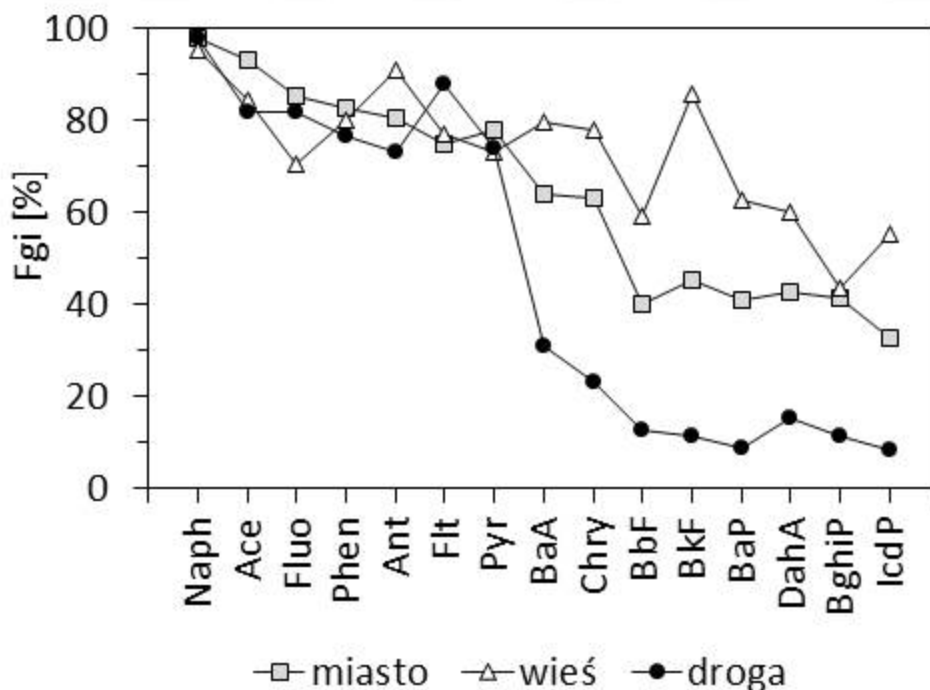
■ Igły świerka (rocznik bieżący)

--◇-- Zawartość w pyłach PM10

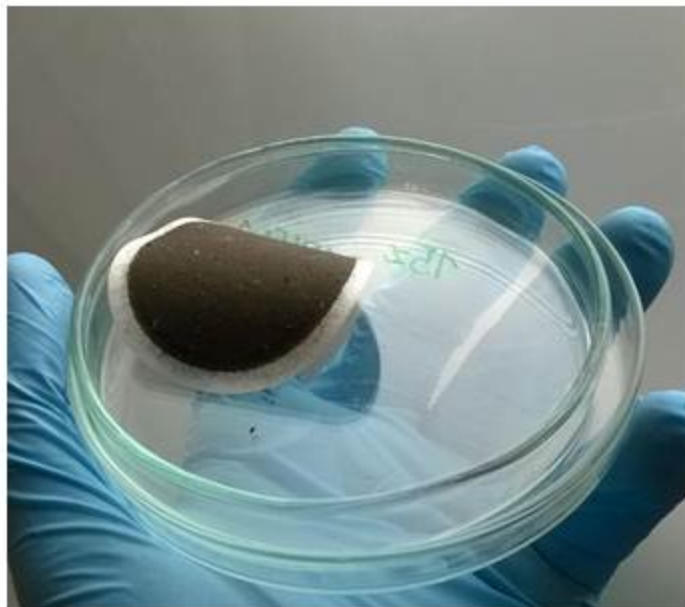
(wartość średnioroczna liczona od IV.2017 do IV.2018 r.)

**Wykres 1.** Porównanie zawartości WWA w powietrzu we frakcji pyłów PM10 z depozycją w aparacie asymilacyjnym świerka (Źródło: badania własne).

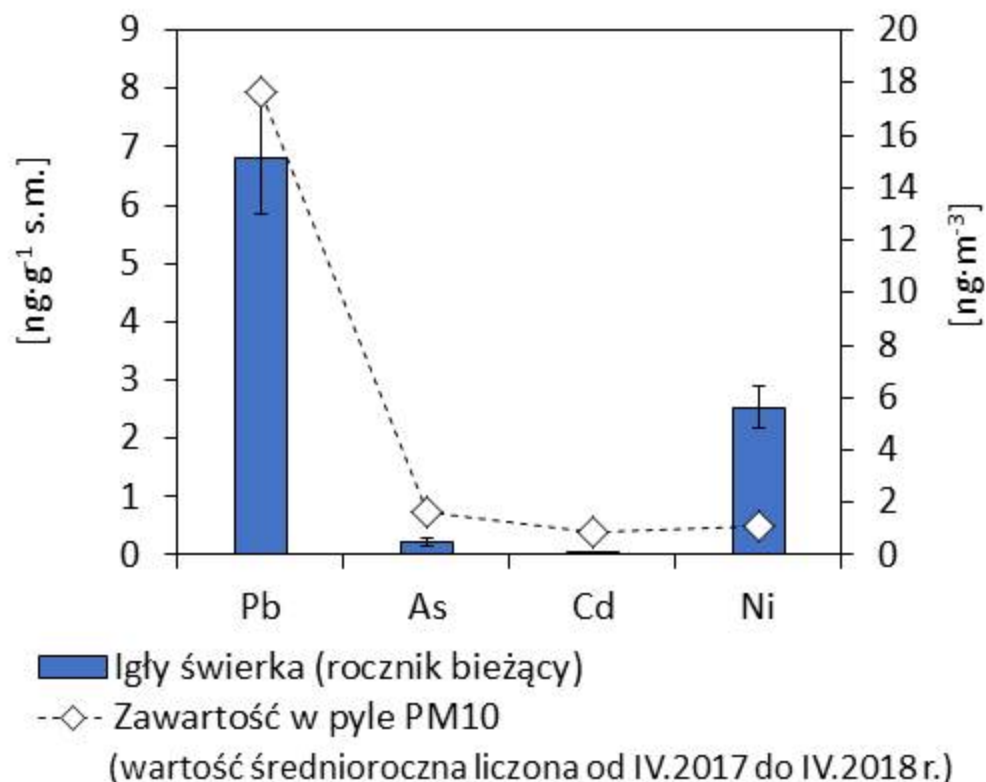
**Wykres 2.** Stosunek fazy gazowej danego WWA do jego całkowitej zawartości w powietrzu ( $F_{gi}$  [%]) w różnych typach zabudowy (Lee i wsp. 1995, zmienione).



- W zależności od warunków środowiskowych (temperatury, wilgotności) oraz koncentracji zanieczyszczeń zmienia się stosunek występowania danego węglowodoru w fazie gazowej do ilości zasocjowanej z cząstkami pyłów
- WWA po wydostaniu się na zewnątrz układu wydechowego pojazdów zostają zasocjowane z cząstkami stałymi – pyłami, podczas transportu z masami powietrza na dalsze odległości część WWA ponownie przechodzi do fazy gazowej (Lee i wsp. 1995, zmienione)



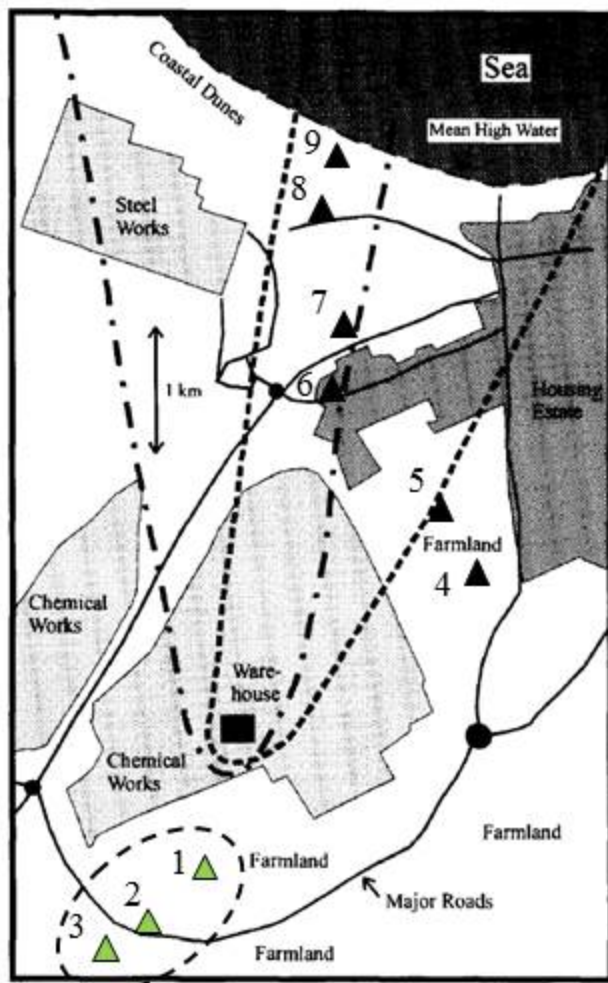
Sączek po przesączeniu roztworu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , którym traktowano igły *Picea abies*. (Metodyka: Staszewski i wsp. 2011)



**Wykres 3.** Porównanie zawartości metali ciężkich w powietrzu we frakcji pyłów PM10 z depozycją w aparacie asymilacyjnym świerka (Źródło: badania własne).



PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA ROŚLIN W  
OCENIE DEPOZYCJI  
WWA I METALI CIĘŻKICH DO ŚRODOWISKA



Environmental Pollution 99 (1998) 29–36

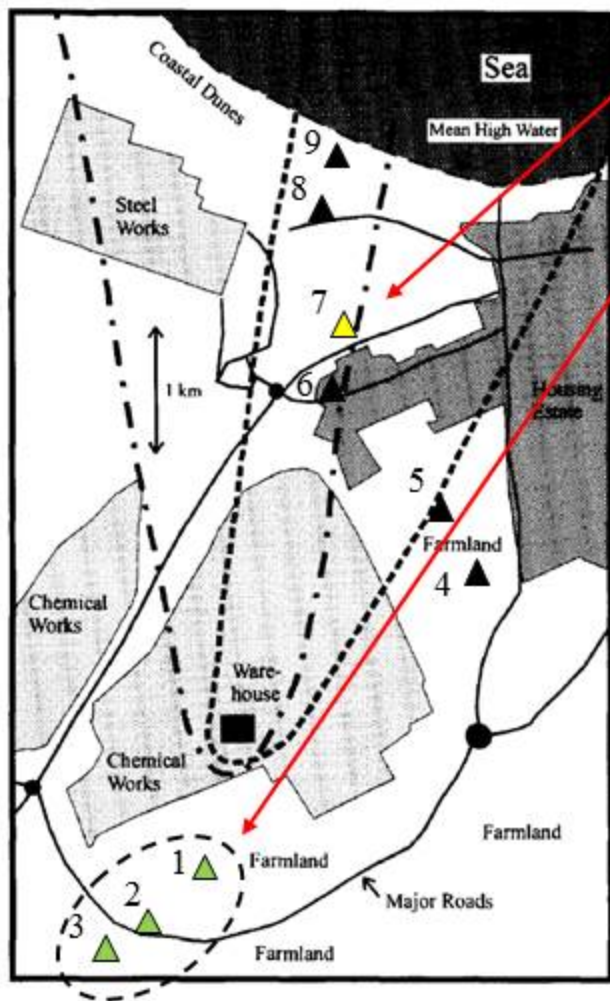
ENVIRONMENTAL  
POLLUTION

## Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire

A.A. Meharg, J. Wright, H. Dyke, D. Osborn

*Institute of Terrestrial Ecology, Monks Wood, Abbots Ripton, Huntingdon, Cambridgeshire PE17 2LS, UK*

- Pożar magazynu z polipropylenem (10 000 ton). Zapłon nastąpił 9 października 1995 roku o godzinie 5:35 i wygasł po około 8 godzinach o 14:40.
- 48 godzin po pożarze pobrano próbki roślinności – traw, oraz gleby z 9 punktów wokół zakładów chemicznych, gdzie przechowywano polipropylen.

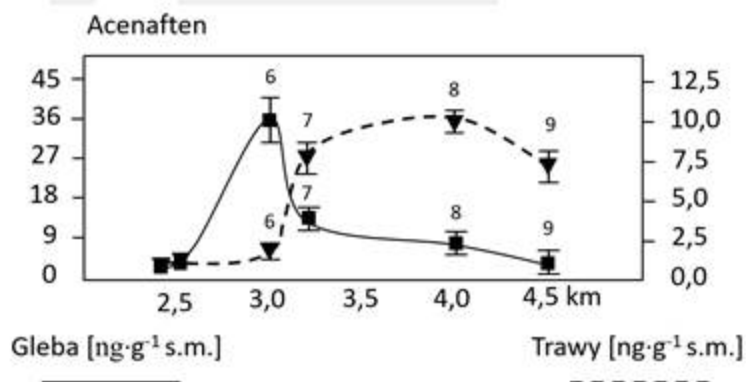


Suma 16 WWA w trawach

- 2365  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. (ponad 17 krotnie większa  
w stosunku do powierzchni kontrolnych)

Powierzchnie kontrolne (1-3).

$\Sigma 16\text{WWA}$  w trawach- 153 ( $\pm 8,2$ )  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.



Rozkład przestrzenny acenaftenu w analizowanych próbach

Zawartość poszczególnych 2 i 3 pierścieniowych WWA w trawach, występujących głównie w fazie gazowej, była najwyższa w odległości od 3,3 do 4,5km od źródła pożaru (pkt.: 7, 8 i 9). W glebie maksima dla wszystkich 16 WWA zaobserwowano w punkcie poboru nr 6.

### WNIOSKI

- W niektórych sytuacjach analiza próbek środowiskowych, takich jak: gleba oraz materiał roślinny stanowi jedno z niewielu rozwiązań, które można zastosować w celu oszacowania depozycji i obciążenia środowiskowego WWA
- Wydaje się, że analiza materiału roślinnego – liści traw lepiej oddaje charakterystykę rozprzestrzeniania się WWA w środowisku w porównaniu do wyników uzyskanych w toku analiz materiału glebowego
- Pożary polimerów organicznych, takich jak polipropylen przypuszczalnie stanowią istotne źródło emisji związków z grupy WWA do środowiska



PRACE ZESPOŁU ZAJMUJĄCEGO SIĘ  
BIOMONITORINGIEM IETU



Hale elektrolizy – 2006 rok  
(Zdj. Agnieszka Buciak i wsp. 2016)



Lokalizacja  
Huty Alumininum  
Konin

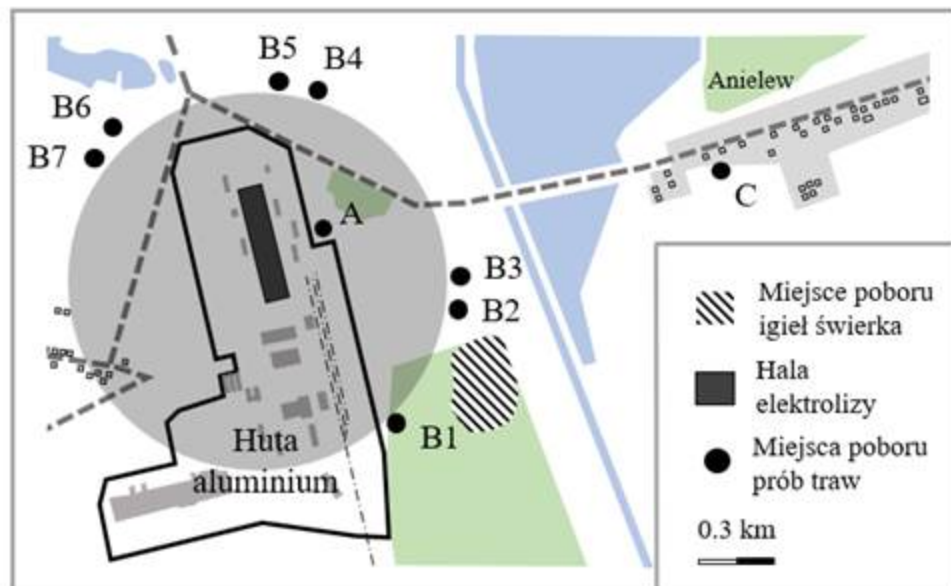
(Borgulat i Staszewski 2018)



[www.i.wnp.pl/d/02/45/09/024509\\_r0\\_620.jpg](http://www.i.wnp.pl/d/02/45/09/024509_r0_620.jpg)  
Źródło: PAP (4 luty 2009)

Huta Konin- Hala elektrolizy

- W 1996 roku produkcja roczna przekracza 52 000 ton aluminium
- Pod koniec lat 90tych w hucie pracowały 192 elektrolizery
- W 2005 roku Aluminium Konin-Impexmetal S.A. zużywało około 0,8% (ok. 1000GWh/rok) całej krajowej produkcji energii (Kacprowicz 2005)
- 4 lutego 2009 roku po 43 latach zamknięto zakład elektrolizy i zakończono produkcję aluminium (Agnieszka Buciak i wsp. 2016).



Miejsca poboru materiału do badań:

A - powierzchnia najbliższej „wyrzutni”

B - powierzchnie zlokalizowane w odległości ok. 800 metrów od hali elektrolizy

C - powierzchnia „Anielew” ok. 2 km od huty

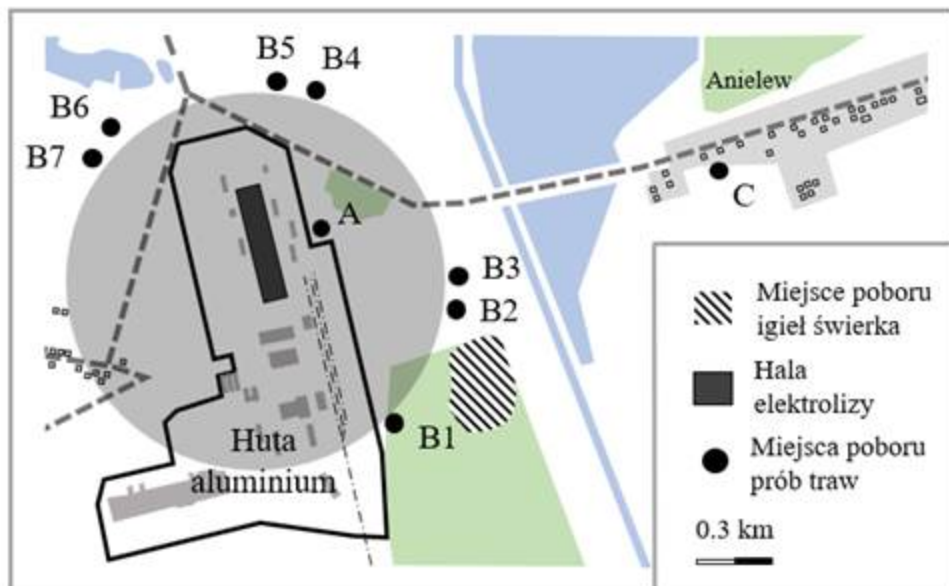
$$CP = \frac{\sum(AMT_{PAH} \cdot \%_{carc vs BaP})}{100}$$

$CP$  – potencjał kancerogeny.

Określa potencjalną toksyczność WWA obecnych w analizowanym materiale (Mętrak i wsp. 2016)

$AMT_{PAH}$  – zawartość węglowodoru o charakterze rakotwórczym (BaA, Chry, BpF, BkF, BaP, DahA, IcdP)

$\%_{carc vs BaP}$  – potencjalna kancerogenność danego związku względem BaP [%]

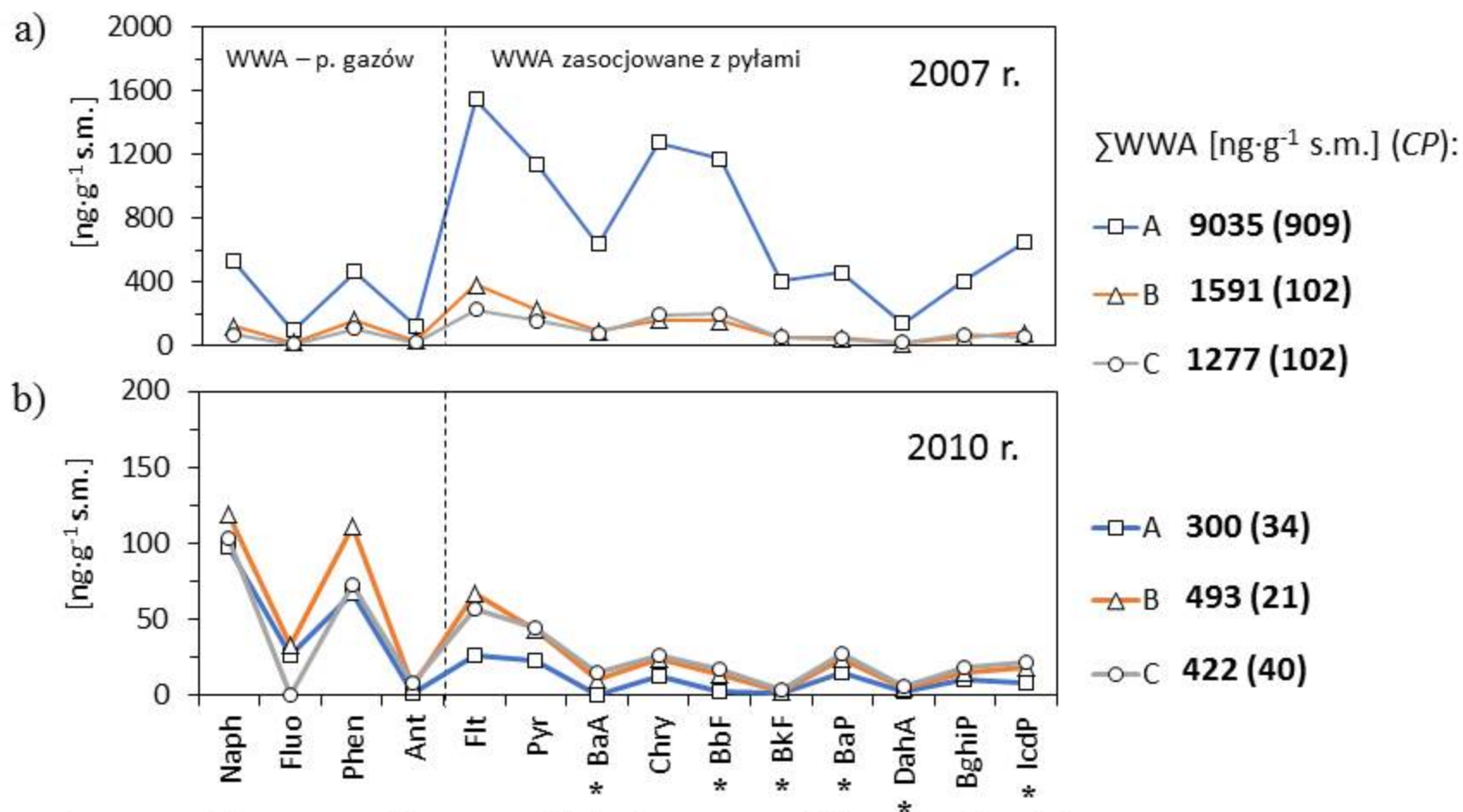


Miejsca poboru materiału do badań:  
 A - powierzchnia najbliższej „wyrzutni”  
 B - powierzchnie zlokalizowane w odległości ok. 800 metrów od hali elektrolizy  
 C - powierzchnia „Anielew” ok. 2 km od huty

$$CP = \frac{\sum (AMT_{PAH} \cdot \%_{carc vs BaP})}{100}$$

$\%_{carc vs BaP}$  – potencjalna kancerogenność danego związku względem BaP [%]

WWA (l. pierścieni)	charakter rakotwórczy danego związku względem BaP [%] (EPA 2012)
BaA (4)	10
Chr (4)	1
DahA (5)	109,09
BpF (5)	10
BkF (5)	10
BaP (5)	100
IcdP (6)	10



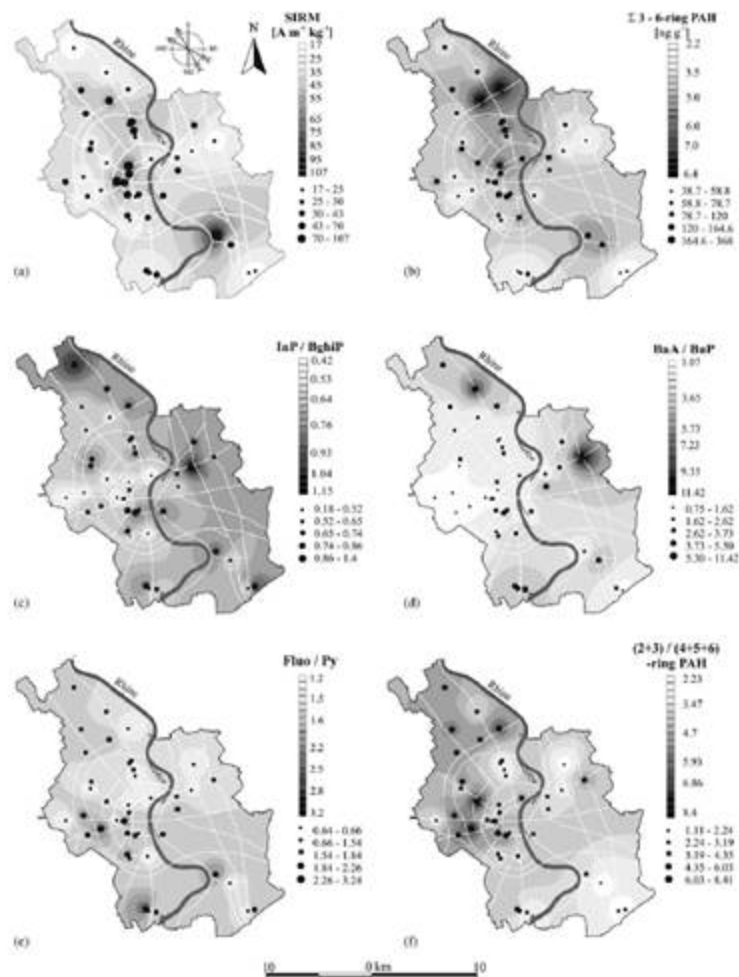
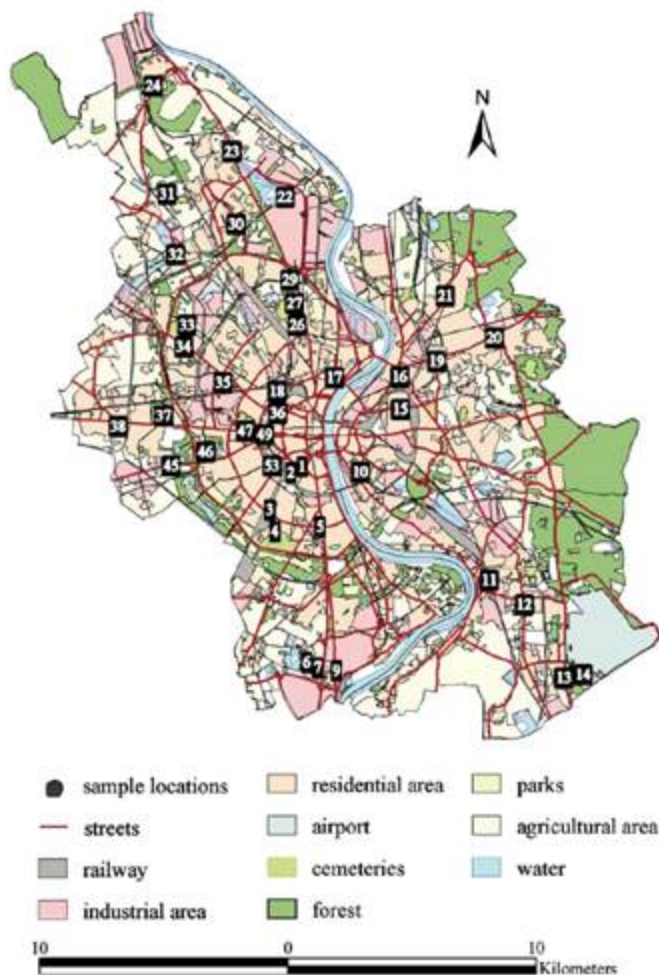
**Wykresy 5. a i b.** Zawartość WWA w liściach traw w pobliżu Huty Aluminium Konin. Pobór prób: dwa lata przed (a) i rok po (b) wyłączeniu procesu elektrolizy (Borgulat i Staszewski 2018). \*Współczynnik kancerogeny względem BaP>1%.

### WNIOSKI

- W odległości ok. 2km od huty (Anielew) w okresie jej działania można było zauważyć około trzykrotnie większą depozycję WWA w liściach traw niż po jej zamknięciu
- Stosunek ilościowy poszczególnych węglowodorów zdeponowanych w liściach traw był zbliżony do profilu WWA w powietrzu w pobliżu innych hut aluminium
- No podstawie analiz zawartości WWA w trawach stwierdzono, że huty aluminium emitują do atmosfery istotne ilości węglowodorów kancerogennych
- Po zamknięciu huty istotnie zmniejszyła się depozycja oraz profil związków z grupy WWA w trawach

**Tabela 3.** Wybrane przykłady wykorzystania igieł oraz liści drzew w biomonitoringu WWA

Gatunek	Środowisko	Ilość WWA	Zakres [ng·g <sup>-1</sup> ]	Średnia [ng·g <sup>-1</sup> ]	Autorzy
<i>P. strobus</i>	Miasto (USA)	10	800 - 1600	1200	Simonich i Hites (1994)
<i>P. sylvestris</i>	Wieś (UK)	16	19 - 3091	323	Tremolada i wsp. (1996)
<i>P. sylvestris</i>	Tłó (Czechy)	16	0,3 - 18590	1345	Holubek i wsp. (2000)
<i>P. sylvestris</i>	Przemysłowe (Czechy)	16	0,3 - 19251	7027	
<i>P. strobus</i>	Wieś (USA)	18		370	Wagrowski i Hites (1997)
<i>P. densiflora</i>	Wieś (Korea)	17	31		Hwang i wsp. (2003)
<i>P. sylvestris</i>	Wieś (Polska), Różne lokalizacje (Niemcy)	14	270		Migaszewski (1999)
<i>P. sylvestris</i>	Różne lokalizacje	5	51 - 492		Weibflog i wenzel (1997)
<i>P. nigra</i>	Miasto (Niemcy)	20	51 - 409		<b>Lehndorff i Schwark (2004)</b>
<i>P. sylvestris</i>	Różne lokalizacje	25	410 - 6100		Kylin (1994)
<i>F. benghalensis</i>	Miasto (Indie)		630 - 3358		Prajapati i Tripathi (2008)
<i>P. abies</i>	Miasto i Wieś	17		~100 (ś.m.)	Schröter-Kermani i wsp. (2008)
<i>P. sylvestris</i>	(Niemcy)				



(Lehndorff i Schwark 2004)

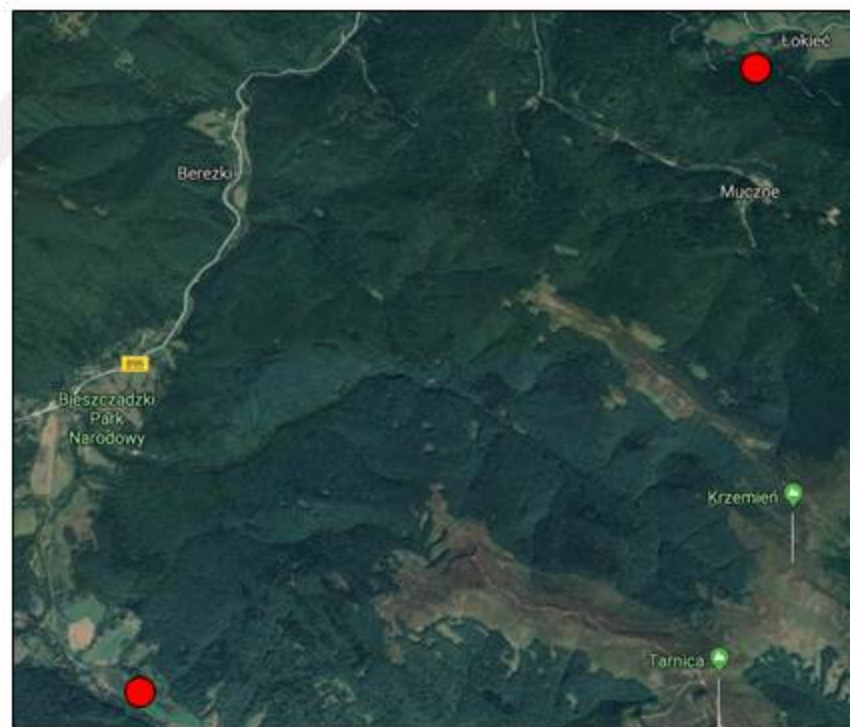
**Tabela 3.** Wybrane przykłady wykorzystania igieł oraz liści drzew w biomonitoringu WWA

Gatunek	Środowisko	Ilość WWA	Zakres [ng·g <sup>-1</sup> ]	Średnia [ng·g <sup>-1</sup> ]	Autorzy
<i>P. strobus</i>	Miasto (USA)	10	800 - 1600	1200	Simonich i Hites (1994)
<i>P. sylvestris</i>	Wieś (UK)	16	19 - 3091	323	Tremolada i wsp. (1996)
<i>P. sylvestris</i>	Tłó (Czechy)	16	0,3 - 18590	1345	Holubek i wsp. (2000)
<i>P. sylvestris</i>	Przemysłowe (Czechy)	16	0,3 - 19251	7027	
<i>P. strobus</i>	Wieś (USA)	18		370	Wagrowski i Hites (1997)
<i>P. densiflora</i>	Wieś (Korea)	17	31		Hwang i wsp. (2003)
<i>P. sylvestris</i>	Wieś (Polska), Różne lokalizacje (Niemcy)	14	270		Migaszewski (1999)
<i>P. sylvestris</i>	Różne lokalizacje	5	51 - 492		Weibflog i wenzel (1997)
<i>P. nigra</i>	Różne lokalizacje	20	51 - 409		<b>Lehndorff i Schwark (2004)</b>
<i>P. sylvestris</i>	Różne lokalizacje	25	410 - 6100		Kylin (1994)
<i>F. benghalensis</i>	Miasto (Indie)		630 - 3358		Prajapati i Tripathi (2008)
<i>P. abies</i>	Miasto i Wieś	17		~100 (ś.m.)	Schröter-Kermani i wsp. (2008)
<i>P. sylvestris</i>	(Niemcy)				

- **Niewiele prac dotyczy oszacowania jakości powietrza na terenach leśnych, które coraz częściej spełniają istotną funkcję rekreacyjną**



**Mucze (Łokieć)** – obszar torfowisk,  
produkcja węgla drzewnego



**Wołosate** – obszar torfowisk

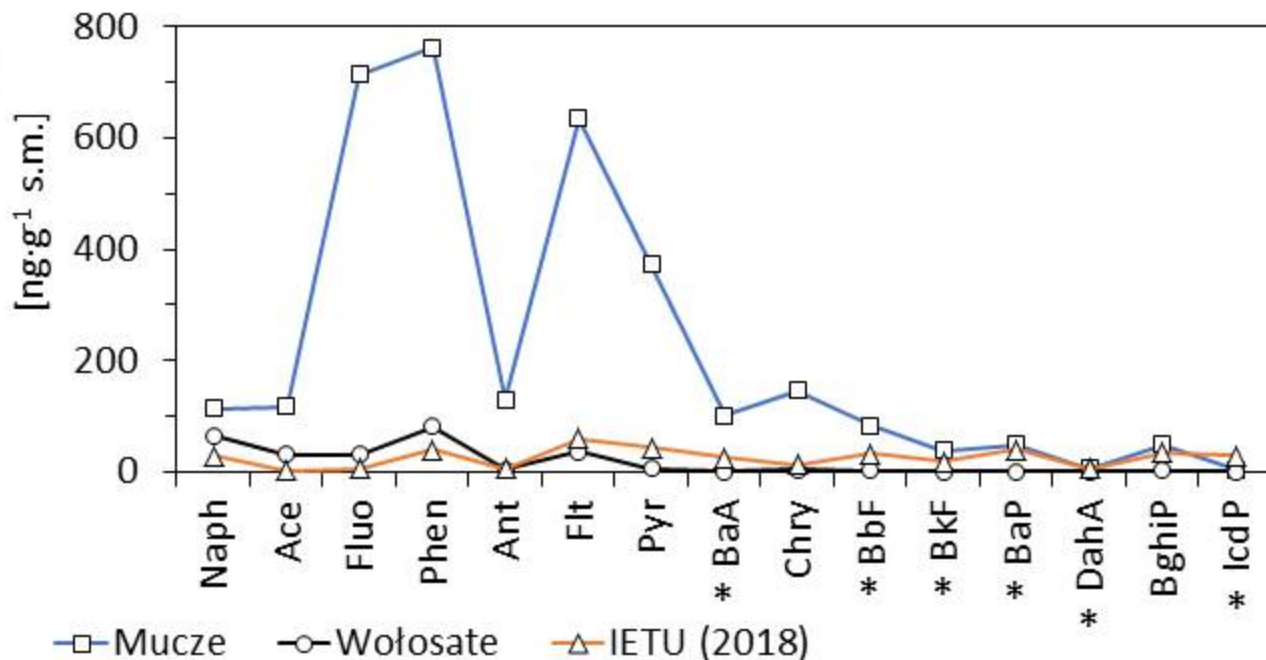


[www.twojebieszczady.net/rozmaitosci/wypal8550.jpg](http://www.twojebieszczady.net/rozmaitosci/wypal8550.jpg)

Wypał węgla drzewnego  
(fot. P. Szechyński)

Stanowiska poboru igieł *P. Abies* do  
badań (Staszewski i wsp. 2011)

## WYKORZYSTANIE SUBSTANCJI ŚLADOWYCH W IGŁACH ŚWIERKA DO OCENY ŚRODOWISKA W BPN



**Wykres 6.**

Zawartość 15  
WWA w igłach  
świerka  
(rocznik bieżący).

\*Współczynnik  
kancerogeny  
względem  
BaP>1%.

**Tabela 5.** Udział WWA kancerogennych w igłach świerka (Staszewski i wsp. 2011, zmienione).

Lokalizacja	∑WWA [ng·g <sup>-1</sup> s.m.]	∑ kancer. WWA [ng·g <sup>-1</sup> s.m.]	Zawartość BaP [ng·g <sup>-1</sup> s.m.] (zawartość w pyle PM10 ng·m <sup>-3</sup> )	CP
Mucze	3322	285 (9%)	50 ( - )	80
Wołosate	268	3 (1%)	0,1 ( - )	0,5
IETU <sup>a</sup>	390	153 (40%)	41 (5,5)	58

<sup>a</sup>Badania własne – 2018 rok



**Tabela 6.** Zawartość metali ciężkich [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.] na powierzchni igieł świerka (rocznik bieżący).

	Zn	Pb	Cd	Cu	Ni	As
BPN (Sianki)	0,9	0,05	0,005	0,05	-	-
IETU <sup>a</sup>	7,2	6,8	0,02	3,49	2,53	0,22
Łagiewniki <sup>a</sup>	35,3	54,6	0,47	5,41	2,58	0,98

<sup>a</sup>Badania własne. Materiał zbierano w maju 2018 roku.

**Sianki** – stanowisko świerka karpackiego. Miejsce poboru igieł *P. abies* do badań w celu analizy zawartości metali ciężkich na ich powierzchni.

Miejsce poboru prób igieł świerka do badań w pobliżu starej zabudowy mieszkaniowej w Bytomiu – dzielnica Łagiewniki



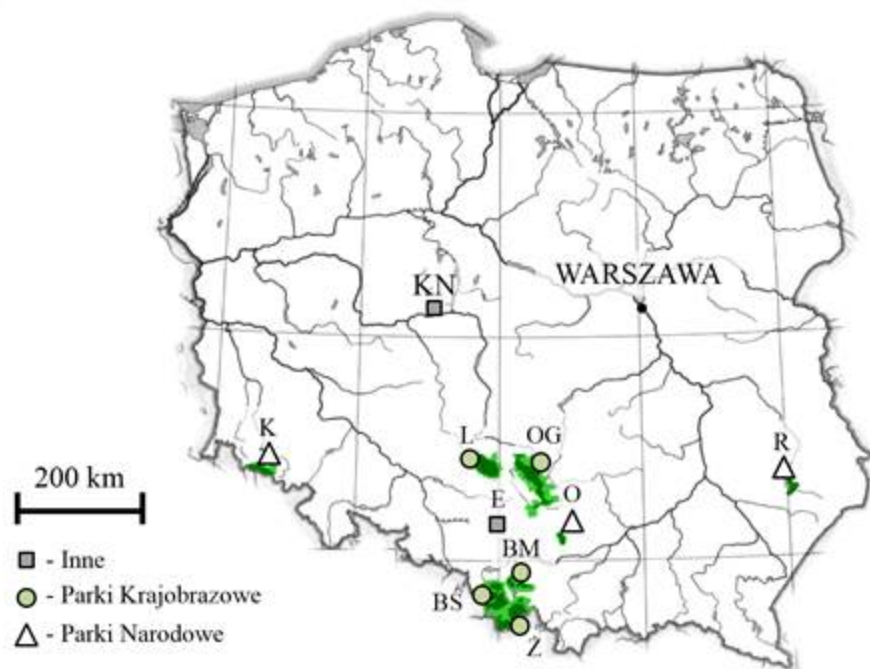
**Tabela 6.** Zawartość metali ciężkich [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.] na powierzchni igieł świerka (rocznik bieżący).

	Zn	Pb	Cd	Cu	Ni	As
BPN (Sianki)	0,9	0,05	0,005	0,05	-	-
IETU <sup>a</sup>	7,2	6,8	0,02	3,49	2,53	0,22
Łagiewniki <sup>a</sup>	35,3	54,6	0,47	5,41	2,58	0,98

<sup>a</sup>Badania własne. Materiał zbierano w maju 2018 roku.

### WNIOSKI

- Na powierzchni igieł świerka w BPN stwierdzono wielokrotnie mniejsze ilości zdeponowanych metali ciężkich (Zn, Pb, Cd i Cu) w stosunku do tych odnotowanych na terenach miejskich
- Uzyskana niska wartość wskaźnika *CP* w BPN wskazuje na niewielką depozycję WWA o charakterze kancerogennym w porównaniu do miast o dużym stopniu urbanizacji
- Praca na stanowisku wypału węgla drzewnego przypuszczalnie wiąże się z zagrożeniem zdrowotnym spowodowanym narażeniem na WWA o charakterze kancerogennym



L – PK Lasy Nad Górną Liswartą

OG – PK Orlich Gniazd

BM – PK Beskidu Małego

BŚ – PK Beskidu Śląskiego

Ż – Żywiecki PK

K – Karkonoski PN

O – Ojcowski PN

R – Roztoczański PN

KN – Miasto Konin

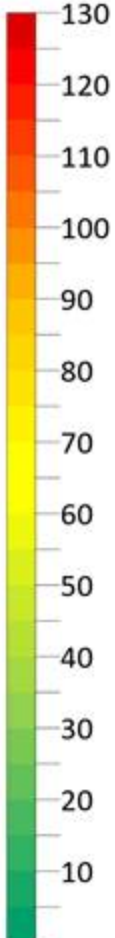
E – droga ekspresowa

- Z każdej lokalizacji zbierano igły świerka z 6 drzew i sporządzano próbę zbiorczą
- Igły (rocznik bieżący) zbierano we wrześniu przed rozpoczęciem sezonu grzewczego
- Oznaczenia 15 WWA dokonano przez wyekstrahowanie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  związków organicznych z wcześniej wysuszonych igieł
- Następnie oddzielono związki z grupy WWA na florisilu i przeprowadzono analizę ekstraktu techniką HPLC

(Borgulat i wsp. 2018)

**Tabela 7.** Koncentracja 15WWA w igłach świerka przed sezonem grzewczym (Borgulat i wsp. 2018)

WWA	Liczba pierścieni	PK LnG Liswarta	Żywiecki PK	PK Beskidu Matego	Roztoczański PN	PK Beskidu Śląskiego	Ojcowski PN	PK Orlich Gniazd	Karkonoski PN	Droga ekspresowa	Miasto Konin
Naph	2										
Ace Fluo Phen Ant	3										
Flt Pyr *BaA Chry	4										
*BbF *BkF *BaP *DahA	5										
BghiP *IcdP	6										
<b>ΣWWA</b>		<b>145</b>	<b>187</b>	<b>211</b>	<b>224</b>	<b>252</b>	<b>317</b>	<b>319</b>	<b>339</b>	<b>687</b>	<b>1097</b>
CP		2	5	7	3	5	3	18	3	12	77



130 [ng·g<sup>-1</sup> s.m.]

120

110

100

90

80

70

60

50

40

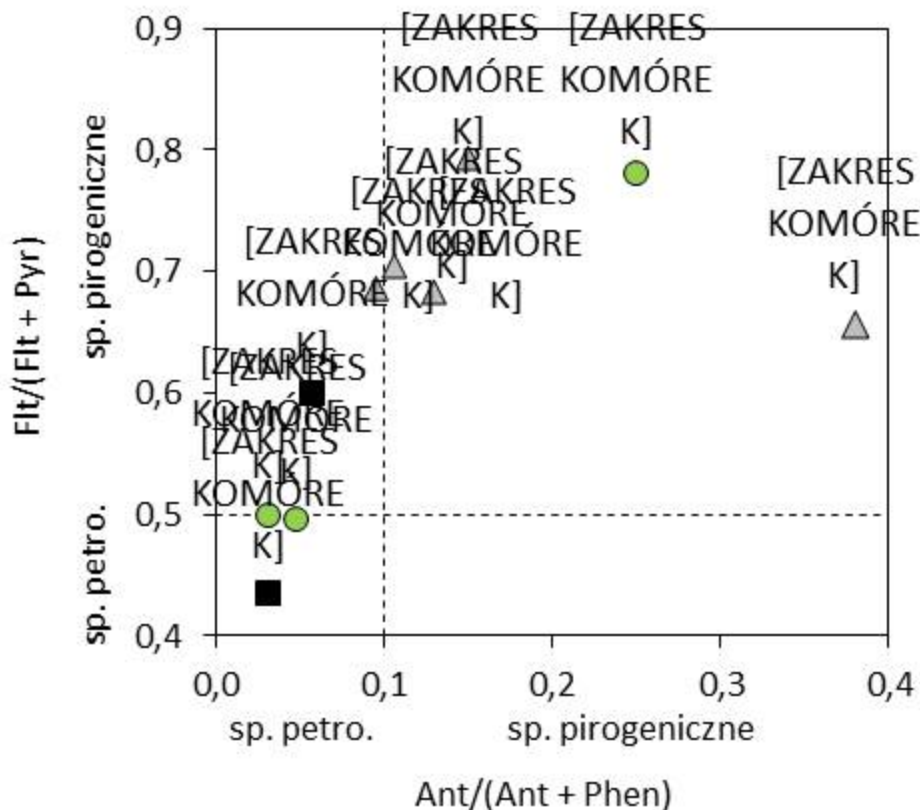
30

20

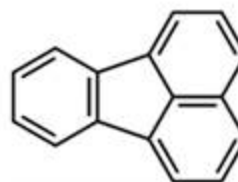
10

\*Współczynnik kancerogeny względem BaP>1%.

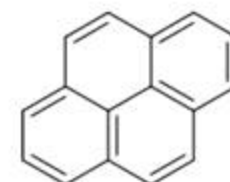
**Wykres 8.** Analiza wybranych stosunków izomerów WWA zdeponowanych na powierzchni igieł świerka (Borgulat i wsp. 2018).



Fluoranten (Flt)

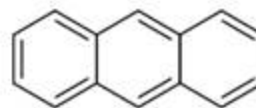


Piren (Pyr)

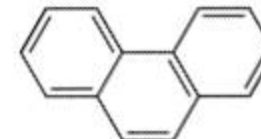


Wartość wskaźnika  $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pyr})$  między 0,4 a 0,5 jest charakterystyczna dla spalania paliw płynnych. Wartość  $> 0,5$  charakteryzuje spalanie trawy, drewna lub węgla (Yunker i wsp. 2002).

Antracen (Ant)



Fenantren (Phen)



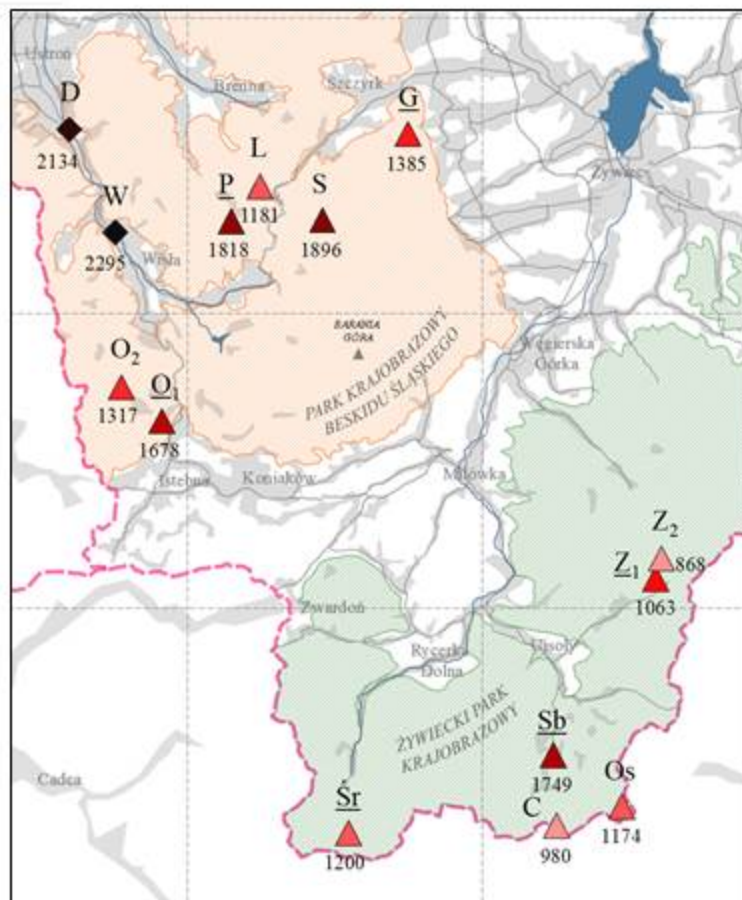
Wartość wskaźnika  $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Phen}) < 0,10$  wskazuje na spalanie ropy naftowej i jej pochodnych (Budziński i wsp. 1997, Pies i wsp. 2008)

## WNIOSKI

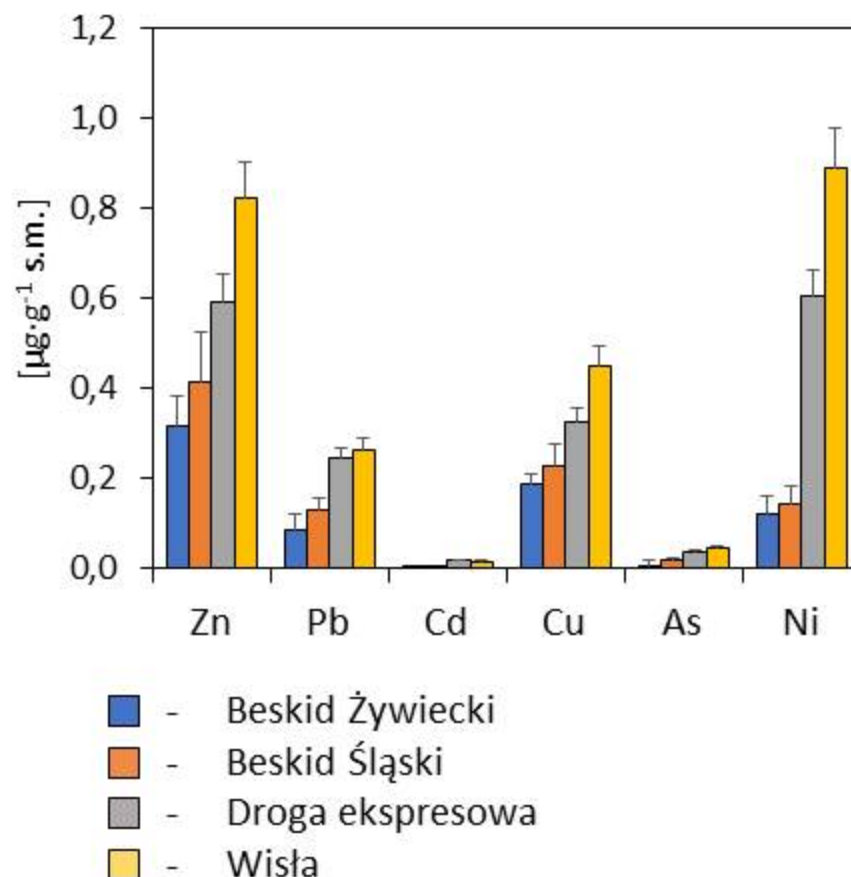
- Wskaźniki *CP* uzyskane dla parków narodowych i krajobrazowych polski południowej można uznać za niewysokie w stosunku do terenów zurbanizowanych
- Na podstawie analizy stosunków izomerów, można stwierdzić, że głównym źródłem emisji WWA większości analizowanych obszarów jest spalanie pirogeniczne. W Karkonoskim PN i Ojcowskim PN dominującym źródłem emisji jest ruch samochodowy

- Materiał (igły świerka), zbierano dwukrotnie we wrześniu – przed sezonem, oraz w kwietniu – po sezonie grzewczym
- Igły zbierano na 12 powierzchniach zlokalizowanych w Beskidzie Śląskim i Żywieckim oraz w miejscowości Wiśla i w pobliżu drogi ekspresowej
- Oznaczano (m. in.):
  1. Ilość pyłów zdeponowanych na powierzchni igieł świerka
  2. Zawartość metali ciężkich zawartych na powierzchni igieł (ICP-MS)
  3. Koncentrację 15 WWA w igłach świerka (HPLC)

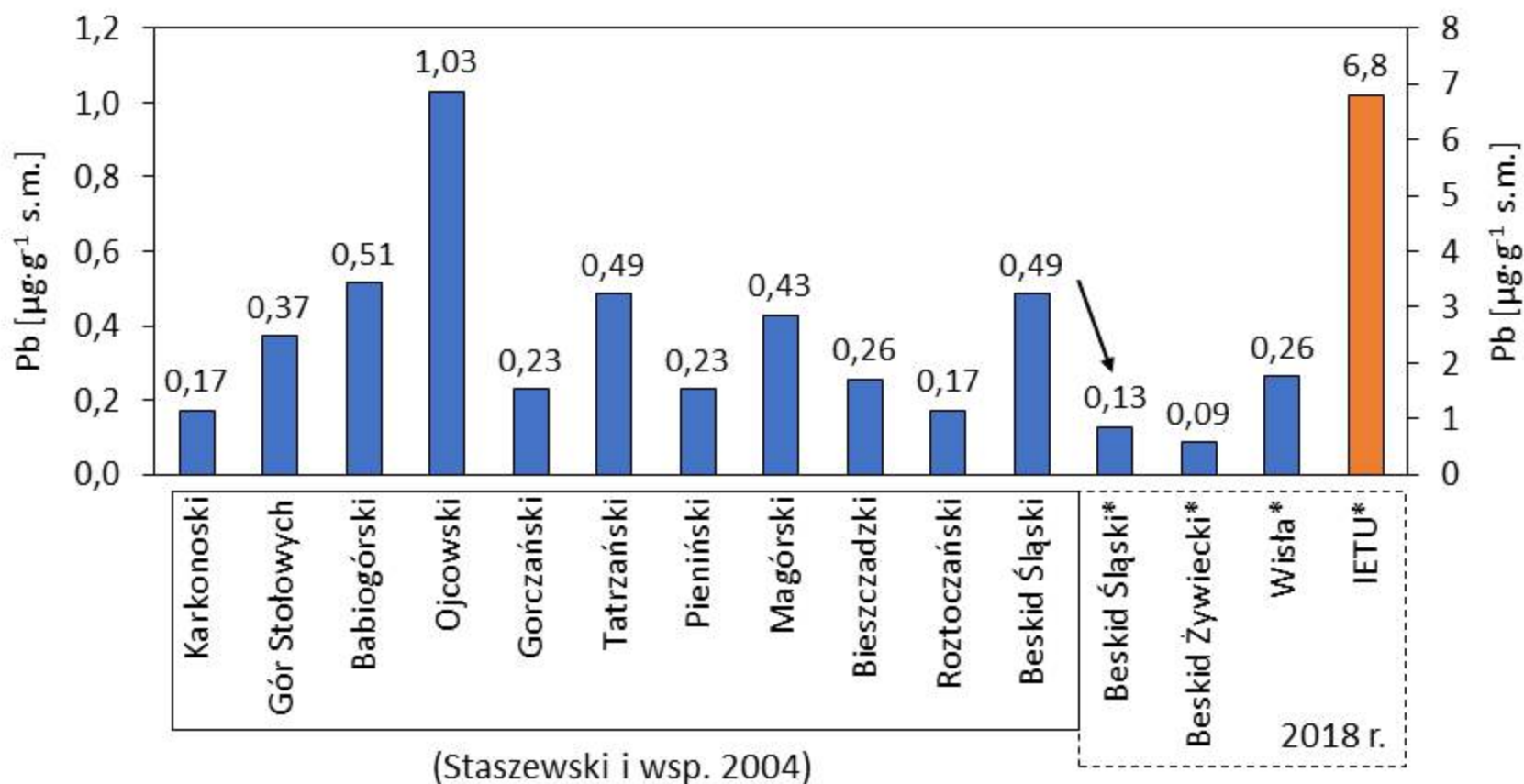
(Badania własne realizowane w ramach pracy doktorskiej)



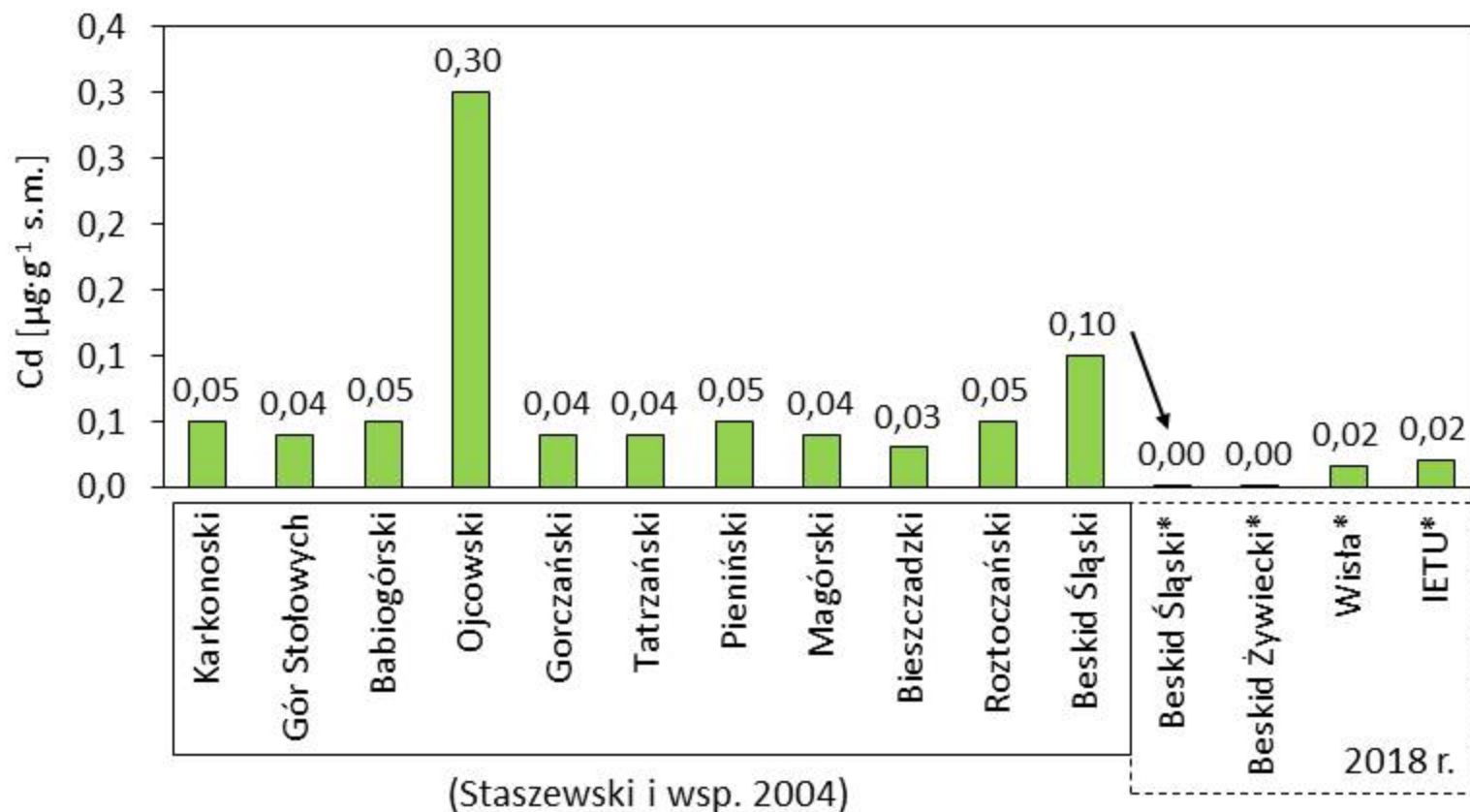
Zawartość pyłów [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.] zdeponowanych na powierzchni igieł świerka (rocznik bieżący)



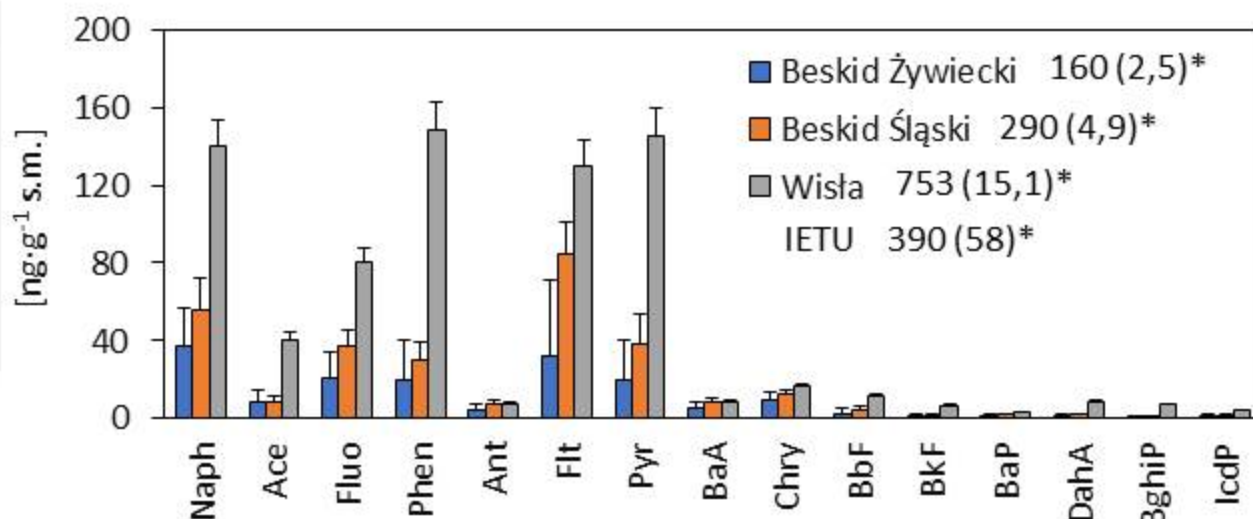
**Wykres 9.** Zawartość metali ciężkich ( $\bar{x}$ ,  $\pm$ SD) na powierzchni igieł świerka (rocznik bieżący)



**Wykres 10.** Zawartość ołowiu [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.] w igłach świerka (rocznik bieżący).



**Wykres 11.** Zawartość kadmu [µg·g<sup>-1</sup> s.m.] w igłach świerka (rocznik bieżący).

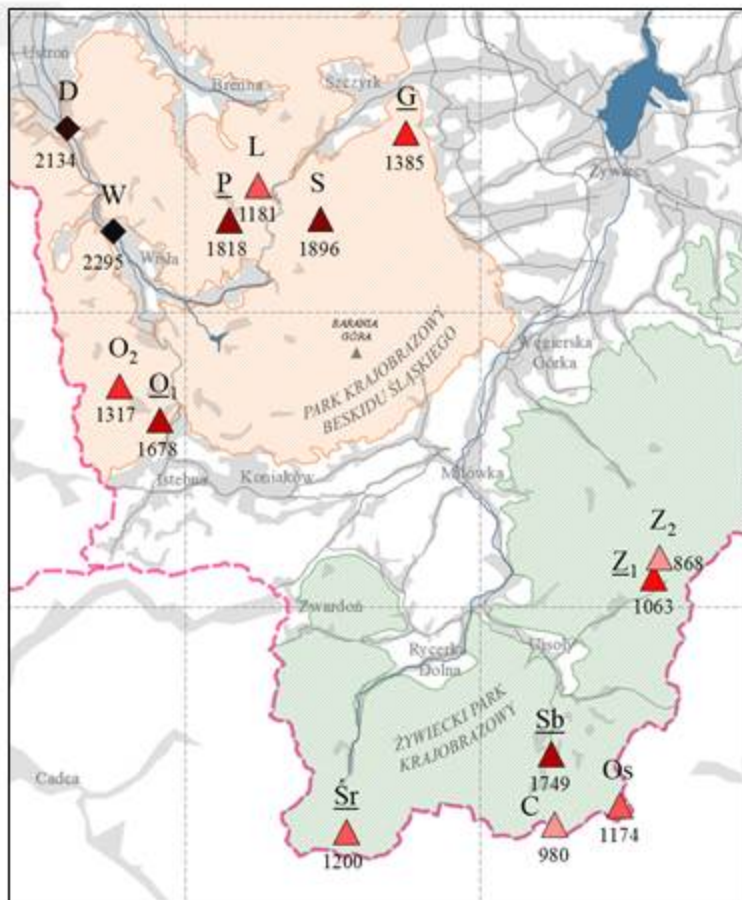


**Wykres 12.** Zawartość (średnia  $\pm$ SD) WWA w igłach świerka. \*Suma 15 WWA [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.], (CP)

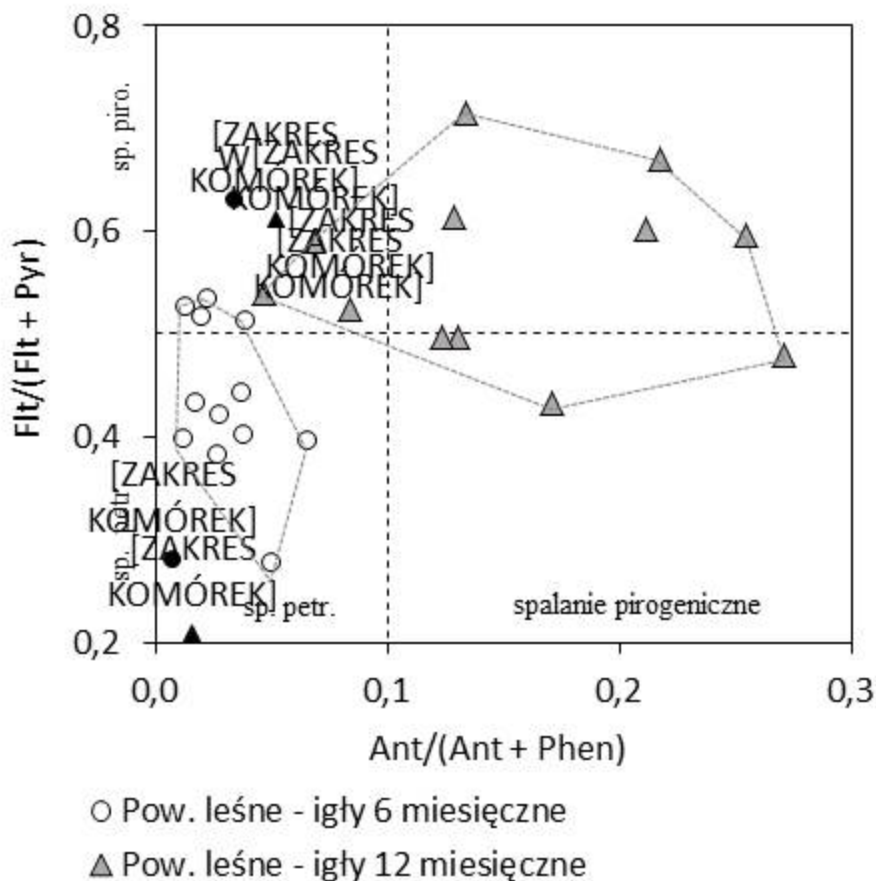
**Tabela 8.** Wartości współczynników korelacji r-Pearsona dla wybranych zanieczyszczeń zdeponowanych w igłach świerka (rocznik bieżący). Współczynniki wyróżnione z  $p < 0,05$  ( $n=12$ ).

	Zn	Pb	Cu	As	Ni	Pyły
$\Sigma 2r$	<b>0,70*</b>	0,44	-0,16	0,04	0,24	<b>0,71*</b>
$\Sigma 3r$	0,31	0,45	0,33	<b>0,68*</b>	0,57	0,48
$\Sigma 4r$	<b>0,75**</b>	<b>0,74**</b>	0,39	0,34	0,55	<b>0,73**</b>
$\Sigma 5r$	0,48	0,33	0,07	0,14	0,12	0,17
$\Sigma 6r$	0,08	0,23	0,17	-0,08	-0,04	0,08
$\Sigma 15$ WWA	<b>0,76**</b>	<b>0,74**</b>	0,32	0,45	<b>0,60*</b>	<b>0,79**</b>

\* $p < 0,05$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,005$



Zawartość pyłów [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m.] zdeponowanych na powierzchni igieł świerka (rocznik bieżący)



**Wykres 13.** Analiza wybranych stosunków izomerów WWA zdeponowanych na powierzchni igieł świerka (Badania własne 2018).

### WNIOSKI

- Na przestrzeni lat depozycja metali ciężkich do ekosystemów leśnych w Beskidzie Śląskim i Beskidzie Żywieckim uległa zmniejszeniu
- Przeważającą pulę WWA deponowanych w ekosystemach leśnych Beskidów stanowią węglowodory 2, 3 i 4 pierścieniowe
- Przypuszczalnie głównym źródłem WWA na terenie Beskidów jest transport samochodowy oraz tak zwana niska emisja

### Wady

- Zyskujemy tylko dane szacunkowe
- Możliwość pobrania materiału do badań tylko w miejscu występowania danego gatunku
- Zbierając materiał uszkadzamy szatę roślinną
- Trudności analityczne – na etapie oznaczeń często bogata matryca
- Brak zmiennej charakterystyki depozycji zanieczyszczeń w czasie (biomonitoring kumulujący)
- Potencjalny wpływ warunków meteorologicznych (opadów, temperatury), światła oraz innych substancji obecnych w powietrzu na uzyskane wyniki

### Zalety

- Możliwość oszacowania depozycji zanieczyszczeń, bez wcześniejszej instalacji urządzeń pomiarowych
- Brak konieczności utrzymania drogiej aparatury niezbędnej do klasycznego monitoringu oraz przeglądów serwisowych
- W biomonitoringu z wykorzystaniem roślin nie jest wymagane doprowadzenie prądu do miejsca poboru prób
- Rośliny nie są podatne na akty wandalizmu (istnieją odstępstwa od tej reguły)
- Możliwość wykonywania oznaczeń niskim kosztem dla sporej grupy związków (np. 15 WWA)
- Relatywnie niski koszt analiz
- Możliwość zagęszczenia siatki pomiarowej (nie zawsze) oraz zebrania dużej liczby powtórzeń do analiz statystycznych

## LITERATURA

- Borgulat J., Staszewski T. (2018). Fate of PAHs in the vicinity of aluminum smelter, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25: 26103–26113.
- Borgulat J., Staszewski T., Łukasik W. (2018). Monitoring of PAHs in the natural protected areas in non-heating season using Norway spruce ( *Picea abies* (L.) Karst) needles, *E3S Web Conf.* 28 01004.
- Buciak A., Czajor L., Wiśniewski J. (2016). *50 lat aluminium w Koninie (1966–2016)*. Aluminium Konin IMPEXMETAL SA, Konin 2016. ISBN 978-83-63326-22-7
- Budziński H., Jones I., Bellocq J., Pierard C., Garrigues P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* (58): 85-97
- Christa Schröter-Kermani C., Kreft D., Schilling B., Herrchenc M., Wagne G. (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine and spruce shoots—temporal trends and spatial distribution
- Čížková, R. (1988). Comparative analysis of growth and movements of the aboveground parts in some deciduous woody Species. *Biologia Plantarum* 30(3): 224– 230
- Holoubek I., Korinek P., Seda Z., Schneiderova E., Holoubkova I., Pacl A., Triska J., Cudlin P., Caslavsky J. (2000). The use of moss and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environmental Pollution* (109): 283–292

## LITERATURA

- Hwang H.M., Wade T.L., Sericano J.L. (2003). Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmospheric Environment* 37, 2259–2267
- IARC – International Agency for Research on Cancer, Overall evaluation of carcinogenicity: An updating of IARC Monographs, vol. 1-42, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Suppl. 7, International Agency for Research on Cancer, Lyon 1987
- Kabata - Pendias A. (1979). *Pierwiastki śladowe w środowisku przyrodniczym* [w:] Szalecka-Mróż E., Modzelewska B. (Red.) Wydawnictwa geologiczne, Warszawa
- Kodrik M. (1994). Distribution of root biomass and length in *Picea abies* ecosystem under different immission regimes. *Plant and Soil* 167: 173-179
- Kylin H. (1994). Airborne lipophilic pollutants in pine needles. Doctoral dissertation, Stockholm University, Sweden (ISBN 91-7153-197-1).
- Lehndorff E., Schwark L. (2004). Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler — Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmospheric Environment* 38: 3793–3808
- Laskowski R., Migula P. (2004). *Ekotoksykologia - od komórki do ekosystemu*. PWRiL, Warszawa
- Mackay D., Shiu W.Y. Ma K.C. (1992). Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA

## LITERATURA

- Migaszewski Z.M. (1999). Determining organic compound ratios in soils and vegetation of the HolyCross Mts., Poland. *Water, Air and Soil Pollution* 111, 123–138.
- Meharg A.A., Wright J., Dyke H., Osborn D. (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) dispersion and deposition to vegetation and soil following a large scale chemical fire. *Environm Pollut* 99: 29 -36
- Orecchio S. (2007) PAHs associated with the leaves of *Quercus ilex* L.: extraction, GC–MS analysis, distribution and sources. *Atmos Environ* 41: 8669-8680
- Pies C., Hoffmann B., Petrowsky J., Yang Y., Ternes T.A., Hofmann T. (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72: 1594- 1601
- Prajapati S.K., Tripathi B.D. (2008) Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves. *Environmental Pollution* 151(3)
- Staszewski T., Kubiesa P., Malawska M. (2011). Wykorzystanie substancji śladowych do oceny zagrożenia środowiska w Bieszczadzkiem Parku Narodowym. *Roczniki Bieszczadzkie* 19: 273–284
- Simonich S.L., Hites R.A. (1994). Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, 370 (6484), 49–51. doi:10.1038/370049a0
- Tremolada P., Burnett V., Calamari D., Jones K.C. (1996). Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. *Environmental Science and Technology* 30, 3570–3577

## LITERATURA

- Wagrowski D.M., Hites R., (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban and rural vegetation. *Environmental Science and Technology* 31, 279–282
- Weibflog L., Wenzel K.D. (1997). Die Vegetation als Senke und biochemischer Reaktor für luftgetragene Schadstoffe. Abschlussbericht UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig, p. 56.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515



DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ