

Izabela BOJAKOWSKA
Państwowy Instytut Geologiczny
00-975 Warszawa, ul. Rakowiecka 4

PRODUKCJA WĘGLA DRZEWNEGO - OGNISKO EMISJI WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH

Streszczenie. W próbkach gleb pobranych w sąsiedztwie dwóch zakładów produkujących węgiel drzewny oznaczono zawartość 17 związków z grupy WWA. W glebach w sąsiedztwie zakładu przemysłowego zawartość WWA była w zakresie od 2,58 do 18,79 ppm, a w glebach z terenu zakładu rzemieślniczego od 0,172 do 0,56 ppm. W spektrum WWA gleb z terenu zakładu rzemieślniczego dominował fenantren, fluoranten i fluoren, w profilu gleb z terenu zakładu przemysłowego - fluoranten, piren, chryzen i benzo(b)fluoranten.

CHARCOAL PRODUCTION – AN EMISSION SOURCE OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS

Summary. 17 PAHs were determined in soil samples collected in vicinity of two charcoal production factories. In soils in vicinity of industry plant PAH contents were ranged from 2,58 to 18,79 ppm, in soil of craft plant – from 0,17 to 0,56 ppm. Phenanthrene and fluoranthene and fluorene prevail in PAH spectrum of craft plant soil, in industrial plant soil – fluoranthene, pyrene, chrysene and benzo(b)fluoranthene.

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są grupą związków organicznych szeroko rozpowszechnionych w środowisku. Ich obecność stwierdzono we wszystkich elementach środowiska – w węglowych chondrytach i pyle kosmicznym, atmosferze, ropie naftowej, węglu kamiennym i brunatnym, we współczesnych osadach i glebach, roślinach, a także w różnych produktach, np. w smole, asfalcie, dziegiu i kreozone, jak również w produktach spożywczych, dymie ze spalania drewna oraz w spalinach samochodowych [1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Największe zagrożenie dla jakości środowiska przyrodniczego stanowią przede wszystkim niepodstawione związki, zwłaszcza pięcio- i wyżej pierścieniowe ze względu na ich szkodliwe oddziaływanie na organizmy zwierzęce i jednocześnie podlegające akumulacji w glebach i osadach wodnych z powodu powolnej ich degradacji w środowisku. WWA tworzą się przede wszystkim podczas niecałkowitego spalania materiału organicznego w naturalnych i antropogenicznych procesach. Są one uruchamiane głównie do atmosfery na skutek spalania paliw i biomasy, a także w wyniku działalności przemysłu związanego z przeróbką węgla i ropy naftowej, transportu i hutnictwa aluminium. Wytwarzanie węgla drzewnego w procesie destylacji rozkładowej drewna, przebiegającej bez dostępu powietrza w

temperaturze 400°C, stwarza także warunki sprzyjające do powstawania i emisji WWA do środowiska. Obecnie w Polsce węgiel drzewny jest produkowany w specjalnych retortach (bardzo zróżnicowanych pod względem konstrukcji i stanu technicznego, a zwłaszcza szczelności) w zakładach przemysłowych i rzemieślniczych, jak również w tzw. mielerzach – odpowiednio ułożonych stosach drewna przykrytych warstwą darni i piasku.

Zakres i metodyka badań

Do badań pobrano próbki gleb z głębokości 0-20 cm w sąsiedztwie zakładu w Gryfinie (woj. zachodniopomorskie) oraz na terenie małego zakładu zlokalizowanego na terenie Puszczy Noteckiej w okolicy Skórki k. Piły. Zakład w Gryfinie jest zakładem przemysłowym, w którym węgiel drzewny jest produkowany od kilkudziesięciu lat. Zakład działający w okolicy Skórki jest jednym z licznych drobnych zakładów, w których węgiel drzewny jest wytwarzany w retortach o bardzo prostej konstrukcji ustawionych na polu wśród lasów i produkujących węgiel drzewny w danej lokalizacji tylko przez kilka lat. Dla porównania pobrano także kilkanaście próbek gleb z terenu kilku sosnowych lasów, które niedawno uległy spaleni.

W próbkach gleb oznaczono zawartość 17 związków WWA oraz zawartość węgla organicznego (TOC). Oznaczenia WWA wykonano z ekstraktów dichlorometanowych odsiarczanych przy użyciu miedzi. Analizy przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego 5990 II z detektorem spektrometrem masowym GC-MSD 5971 firmy Hewlett-Packard. Rozdzielenie oznaczanych związków przeprowadzono na niepolarniej kolumnie kapilarnej (długość 25 m, średnica 0,20 mm, film 0,33 μm (5%)-difenyl-(95%)-dimetylopolisiloksanu) stosując przyrost 10°C/min w zakresie temperatur 70°C -200°C i przyrost 2,5°C/min w zakresie temperatur 200°C - 300°C z użyciem spektrometru masowego pracującego w temperaturze 280°C, w trybie SIM. Analizy wykonano metodą wzorca zewnętrznego z zastosowaniem certyfikowanych standardów. Zawartość węgla organicznego w próbkach gleb oznaczono metodą kulometrycznego miareczkowania przy użyciu aparatu COULOMAT 702 CS/LI firmy Ströhlein. Probki odparowane wstępnie z kwasem solnym poddawano spaleni w atmosferze tlenu w temperaturze 900°C. Oznaczenia wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego.

Wyniki i dyskusja

W próbkach gleb pobranych w sąsiedztwie obu zakładów oraz z terenu leśnych pogorzeliśk zawartość sumy oznaczonych WWA była wyższa od obserwowanych w glebach uprawnych i leśnych, zazwyczaj nie przekraczającej 0,20 ppm. W glebach pobranych w Gryfinie stwierdzono wysokie sumaryczne zawartości WWA - od 2,58 do 18,79 ppm. W glebach z terenu zakładu rzemieślniczego zawartość sumy WWA była znacznie niższa, w zakresie od 0,17 ppm do 0,56 ppm, a w glebach ze spalonych lasów wahała się od 0,1 do 1,50 ppm; średnia zawartość sumy WWA w zbadanych glebach wynosiła odpowiednio 9,53, 0,33 i 0,52 ppm. W sąsiedztwie zakładu w Gryfinie, od wielu lat produkującego węgiel drzewny, we wszystkich próbkach gleb sumaryczna zawartość tych związków była wyższa od 2 ppm. Gleby użytkowane rolniczo, w których stężenie sumy WWA jest wyższe niż 2 ppm, są oceniane jako zanieczyszczone [7]. We wszystkich tych próbkach odnotowano również przekroczenie (wg przepisów kanadyjskich) dopuszczalnej zawartości benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, pirenu, dibenzo(ah)antracenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu dla gruntów terenów osiedlowych, rekreacyjnych i parków. Zawartość WWA w próbkach gleb pobranych na terenie zakładu rzemieślniczego była tylko w nieznacznym stopniu podniesiona w stosunku do niezanieczyszczonych gleb, chociaż w niektórych spośród zbadanych próbek odnotowano przekroczenie w stosunku do przepisów kanadyjskich dopuszczalnej zawartości fenantrenu i pirenu dla gleb użytkowanych rolniczo. W glebach pobranych z terenów

spalonych lasów zawartość WWA w większości próbek była znacznie podwyższona w porównaniu do zawartości tych związków obserwowanych w niezanieczyszczonych glebach leśnych [4].

Spektra WWA w glebach w sąsiedztwie obu zakładów są całkowicie odmienne (tabela 1). W glebach z terenu zakładu rzemieślniczego w okolicy Skórki w składzie WWA dominującymi składnikami są fenantren, fluoranten i fluoren, zaś w glebach z Gryfina w profilu WWA przeważającymi związkami są fluoranten, piren, chryzen, benzo(b)fluoranten i benzo(a)piren. Spektra WWA w glebach pobranych w sąsiedztwie zakładu przemysłowego charakteryzują się wyraźnie podwyższonym udziałem związków pięcio- i sześciopierścieniowych w porównaniu do gleb z terenu zakładu rzemieślniczego. W profilu WWA gleb ze spalonych lasów, głównie sosnowych, dominuje fenantren oraz obecny w mniejszych ilościach fluoranten.

Tabela 1

Zawartość WWA i TOC w glebach na terenie leśnych pogorzeliisk i produkcji węgla drzewnego

Węglowodór	Lokalizacja		
	lasy	zakład rzemieślniczy	zakład przemysłowy
	ppm		
Acenaftalen (Ace)	<u><0,001-0,006</u> 0,002	<u>0,003-0,019</u> 0,009	<u>0,004-0,054</u> 0,025
Acenaften (Acf)	<u><0,001-0,037</u> 0,006	<u>0,003-0,036</u> 0,017	<u>0,011-0,197</u> 0,080
Fluoren (Fl)	<u><0,001-0,087</u> 0,015	<u>0,02-0,045</u> 0,032	<u>0,016-0,2</u> 0,086
Fenantren (Fen)	<u>0,008-0,293</u> 0,078	<u>0,051-0,135</u> 0,090	<u>0,12-1,95</u> 0,836
Antracen (Ant)	<u><0,001-0,017</u> 0,005	<u>0,002-0,014</u> 0,007	<u>0,023-0,421</u> 0,171
Fluoranten (Flu)	<u>0,016-0,247</u> 0,080	<u>0,021-0,081</u> 0,041	<u>0,356-3,081</u> 1,511
Piren (Pir)	<u>0,012-0,158</u> 0,052	<u>0,013-0,068</u> 0,031	<u>0,334-2,588</u> 1,256
Benzo[a]antracen (BaA)	<u>0,005-0,071</u> 0,021	<u>0,005-0,022</u> 0,010	<u>0,175-1,385</u> 0,717
Chryzen (Ch)	<u>0,014-0,252</u> 0,070	<u>0,01-0,033</u> 0,017	<u>0,202-1,587</u> 0,850
Benzo[b]fluoranten (BbF)	<u>0,014-0,201</u> 0,059	<u>0,011-0,028</u> 0,017	<u>0,209-1,618</u> 0,835
Benzo[k]fluoranten (BkF)	<u>0,005-0,093</u> 0,026	<u>0,004-0,015</u> 0,008	<u>0,126-1,011</u> 0,489
Benzo[e]piren (BeP)	<u>0,006-0,085</u> 0,028	<u>0,006-0,019</u> 0,010	<u>0,166-1,092</u> 0,511
Benzo[a]piren (BaP)	<u>0,006-0,075</u> 0,024	<u><0,003-0,017</u> 0,009	<u>0,199-1,518</u> 0,745
Perylen (Per)	<u><0,003-0,015</u> 0,005	<u><0,003-0,004</u> <0,003	<u>0,055-0,386</u> 0,181
Indeno[1,2,3-cd]piren (IndP)	<u><0,005-0,014</u> <0,005	<0,005	<u>0,036-0,217</u> 0,114
Dibenzo[ah]antracen (DahA)	<u><0,005-0,094</u> 0,027	<u>0,007-0,019</u> 0,012	<u>0,168-1,115</u> 0,575
Benzo[ghi]perylene (Bper)	<u><0,005-0,085</u> 0,024	<u>0,006-0,019</u> 0,012	<u>0,183-1,139</u> 0,551
TOC	<u>0,8-35,4</u> 11,50	<u>0,74-14,40</u> 3,28	<u>1,31-4,76</u> 2,82

zawartość minimalna - zawartość maksymalna
mediana

Zawartość węgla organicznego w glebach pobranych na terenie zakładu rzemieślniczego była w zakresie 0,74-14,40% (średnio 3,28%), w glebach pobranych w Gryfinie - 1,31-4,76% (średnio 2,82%), a w glebach ze spalonych lasów - 0,8-35,4% (średnio 11,5%) (tab. 1). Średnia zawartość węgla organicznego w glebach z terenów produkcji węgla drzewnego była zbliżona, chociaż gleby na terenie zakładu rzemieślniczego charakteryzowały się dużo większym zróżnicowaniem. Wysoka zawartość TOC w glebach ze spalonych lasów związana była z dużym udziałem zwęglonej próchnicy glebowej i materiału pochodzącego ze spalonych drzew.

Wartość stosunku $\Sigma WWA/TOC$ w glebach w sąsiedztwie zakładu w Gryfinie mieściła się w zakresie $1,60-6,78 \times 10^{-4}$ (średnio $3,14 \times 10^{-4}$) i była znacznie wyższa w porównaniu z jego wartościami w glebach z terenu zakładu rzemieślniczego ($0,02-0,35 \times 10^{-4}$, średnio $0,19 \times 10^{-4}$) oraz w glebach ze spalonych lasów ($0,02-0,18 \times 10^{-4}$, średnio $0,08 \times 10^{-4}$). Wartość $\Sigma WWA/TOC$ w większości próbek gleb z terenu zakładu rzemieślniczego była zbliżona do wartości obserwowanych w niezanieczyszczonych glebach ($> 0,1 \times 10^{-4}$), zaś we wszystkich próbkach gleb pobranych w Gryfinie wartość $\Sigma WWA/TOC$ była o rząd wielkości wyższa.

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w zbadanych glebach, jak również udział poszczególnych związków są wypadkową wielu procesów: depozycji WWA pochodzących z zakładów produkujących węgiel drzewny, jak również depozycji WWA obecnych w atmosferze, włączania do gleby WWA zawartych w obumarłym materiale roślinnym (np. opadających liściach drzew, które wcześniej zaabsorbowały te związki z atmosfery lub je wytworzyły), a także procesów usuwania WWA z gleby - mikrobiologicznej biodegradacji, fotodegradacji oraz ulatniania się związków o niższej masie cząsteczkowej.

Wpływ produkcji węgla drzewnego na zawartość WWA w glebach zaznaczył się w sąsiedztwie zakładu przemysłowego w Gryfinie w sposób bardzo wyraźny. Powierzchniowa warstwa gleb w sąsiedztwie tego zakładu charakteryzuje się zawartościami WWA kilkadziesiąt razy wyższymi od odnotowywanych w niezanieczyszczonych glebach. Oddziaływanie na środowisko zakładu rzemieślniczego wytwarzającego nie tylko mniejszą ilość węgla drzewnego, ale także przez znacznie krótszy czas jest znacznie mniejsze i zaznaczyło się stosunkowo małym podwyższeniem stężenia WWA w glebie.

Zaobserwowane zróżnicowanie w spektrum WWA w glebach z terenu obu zakładów jest najprawdopodobniej związane z trwałością w środowisku poszczególnych związków WWA. W glebach w sąsiedztwie zakładu przemysłowego w wyniku długotrwałej emisji WWA nastąpiła akumulacja trwalszych związków o wyższej masie cząsteczkowej, bardziej odpornych na degradację. Spektrum WWA w glebach na terenie zakładu rzemieślniczego, w których procesy ubytku z gleby związków o niższej masie cząsteczkowej względem węglowodorów o wyższych masach cząsteczkowych są słabo zaznaczone ze względu na krótki okres działania tego zakładu, jest zbliżone do spektrum WWA gleb ze spalonych lasów. Zróżnicowanie w spektrum WWA może być również spowodowane wykorzystywaniem w produkcji przez te zakłady drewna różnych gatunków drzew. Podczas spalania drewna drzew iglastych i liściastych emitowane są różne związki WWA i w różnej ilości [9, 10].

Podsumowanie

W glebach w sąsiedztwie zakładów wytwarzających węgiel drzewny odnotowano zawartości WWA wyższe od spotykanych w glebach obszarów położonych z dala od terenów przemysłowych i zurbanizowanych. W sąsiedztwie zakładu przemysłowego w Gryfinie stwierdzono zanieczyszczenie gleb wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi, będące następstwem wieloletniej emisji tych związków do środowiska

Wartość stosunku $\Sigma WWA/TOC$ w glebach pobranych w strefie oddziaływania zakładu przemysłowego była najczęściej powyżej 1×10^{-4} , podczas gdy w glebach pobranych na terenie przy zakładzie rzemieślniczym była kilkadziesiąt razy niższa.

Spectrum WWA w sąsiedztwie działającego od wielu lat zakładu przemysłowego charakteryzuje się dominującym udziałem fluorantenu, pirenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu i benzo(a)pirenu, podczas gdy w spektrum WWA gleb z terenu działającego krótki czas zakładu rzemieślniczego przeważa fenantren, fluoranten i fluoren.

Praca została wykonana w ramach grantu KBN 9 T12B 015 19

LITERATURA

1. Bence A., Kvenvolden K., Kennicutt M.: Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound Alaska, after the Exxon Waldez oil spill – a review. *Org. Geochem.* t 24, nr 1, 1996, s. 7-42.
2. Bojakowska I. Sokołowska G.: Polycyclic hydrocarbons in brown coals from Poland. *Geol. Quart.* 45, nr 1, 2001, s.93-98.
3. Bojakowska I. Sokołowska G.: Polycyclic hydrocarbons in hard coals from Poland. *Geol. Quart.*, 45, nr 1, 2001, s. 87-92.
4. Bojakowska I., Sokołowska G.: Tło geochemiczne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach leśnych. *Przeg. Geol.*, 46, nr 10, 1998, s. 1083-1085.
5. Bradley L., Magee B., Allen S.: Background levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and selected metals in New England urban soils. *Journal of Soil Contamination* vol. 4 , nr 3, 1994, s. 1-13.
6. Howsam M., Jones K.: Sources of PAHs in the environment. In: PAHs and related compounds. Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, s. 137- 174.
7. Maliszewska-Kordybach B.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland; preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry*, vol. 11, 1996, s. 121-127.
8. Ollivon D., Garbon B., Chesterikoff A.: Analysis of distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the river Seine (France). *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 81, 1995, s. 135 - 152.
9. Oros D., Simoneit B.: Identification and emission factor of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 1. temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*. Vol. 16, no 13, 2001, s. 1513-1544.
10. Oros D., Simoneit B.: Identification and emission factor of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning. Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*. Vol. 16, no 13, 2001, s. 1545-1565.

Recenzent: Dr hab. inż. Bronisława Hanak
Profesor Politechniki Śląskiej

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) form primarily as a result of incomplete combustion of organic material during natural and anthropogenic processes. The production of charcoal favors formation of PAHs. The concentrations of 17 polycyclic aromatic hydrocarbon compounds and total organic carbon (TOC) were determined in soil samples collected near industrial and craft plants manufacturing charcoal, as well as from burned forests. Each sample was extracted by a liquid-solid extraction method using a Soxtec apparatus; the solvents applied included dichloromethane (soil-to-solvent volume ratio varied

from 1:2.5 to 1:4). PAHs were detected by using a gas chromatograph equipped with a mass spectrometer detector (Hewlett-Packard GC/MSD, model 5890II/5971). The content of organic carbon in soil samples was determined with coulometric titration method.

The soil samples collected close to the both plants and from the burned forest area reveal elevated concentrations of PAHs compared to arable and forest soils. The soils near the industrial plant yielded the contents of PAH in the range of 2.58 – 18.79 ppm, near the craft plant – 0.17–0.56 ppm whereas in the burned forest soils the levels of PAHs varied from 0.10 to 1.50 ppm; the average concentrations of PAHs were: 9.53, 0.33 and 0.52 ppm, respectively. The organic carbon contents in the soils collected within the craft plant varied from 0.74 to 14.40% (with a mean of 3.28%), in the soils collected at Gryfino – from 1.31 to 4.76% (2.82%), whereas in the burned forest soils – from 0.80 to 35.40% (11.5%). The PAHs/TOC ratio in the soils near the Gryfino plant was considerably higher amounting to $1.60\text{--}6.78\times 10^{-4}$ (with a mean of 3.14×10^{-4}) compared to the soils near the craft plant ($0.02\text{--}0.35\times 10^{-4}$; 0.19×10^{-4}) and the burned forest soils ($0.02\text{--}0.18\times 10^{-4}$; 0.08×10^{-4}).

The PAH composition patterns near these two plants differ substantially. The PAH profile of the craft plant contains excessive amounts of phenanthrene, fluoranthene and fluorene, whereas that of Gryfino – fluoranthene, pyrene, chrysene and benzo(b)fluoranthene. The multi-year emissions of PAHs from the Gryfino plant may have caused accumulation of hydrocarbons with a larger number of rings (more persistent ones in the environment) in these soils. In the burned forest (primarily pine) soil profiles phenanthrene and minor fluoranthene are prevalent.