

MAŁGORZATA MALAWSKA, BOGUSŁAW WIĘKOMIRSKI

ANALIZA SKAŻEŃ GLEBY POLICHLOROWANYMI BIFENYLAMI (PCBs) I METALAMI CIĘŻKIMI (Cd, Pb) W OTOCZENIU SZLAKÓW KOLEJOWYCH ORAZ WĘZŁA IŁAWA GŁÓWNA

ANALYSIS OF SOIL POLLUTION BY POLICHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) AND HEAVY METALS (Cd, Pb) ALONG RAILROADS

Zakład Systematyki i Geografii Roślin,
Wydział Biologii Uniwersytetu Warszawskiego
00-478 Warszawa, Al. Ujazdowskie 4
Kierownik: dr hab. A. Borowska

Zbadano skażenie gleby PCBs w otoczeniu dwóch szlaków kolejowych (linia kolejowa Warszawa-Gdynia oraz Centralna Magistrala Węglowa) różniących się rodzajem przewożonych ładunków. Zbadano także skażenie gleby PCBs oraz kadmem i ołowiem na terenie węzła kolejowego Iława Główna. Przeprowadzone badania potwierdziły przypuszczenie dotyczące emisji PCBs i metali ciężkich (Cd, Pb) przez transport kolejowy.

WSTĘP

Polichlorowane bifenyle (PCBs) stanowią dużą grupę aromatycznych chlorowanych związków organicznych o szerokim występowaniu. Możemy je znaleźć wśród rozpuszczalników organicznych, klejów, środków gaśniczych, smarów, olejów maszynowych i transformatorowych, mas uszczelniających. Związki te stanowią duże zagrożenie dla środowiska naturalnego ze względu na wysoką toksyczność wzrastającą wraz ze stopniem uchlorowania [15] oraz na migrację w środowisku i kumulację w organizmach zwierzęcych i ludzkich [14]. PCBs są degradowane bardzo powoli, a biorąc pod uwagę ich lipofilność ulegają biokumulacji i biomagnifikacji na wyższych poziomach troficznych [5, 11]. Migrację drogą powietrzną ułatwia im prawdopodobnie lotność niższych PCBs [4]. Natomiast sposób migracji w glebie, wodach podziemnych i naziemnej hydrosferze, gdzie stwierdzamy wyższą zawartość pochodnych wysokochlorowanych, jest nie do końca poznany. Ze względu na opisane powyżej przyczyny zainteresowanie polichlorowanymi bifenylami stale wzrasta.

Kolej ma do swej dyspozycji (niekiedy od ponad 150 lat) tereny wykorzystywane dla transportu i przechowywania materiałów oraz dla pomieszczenia instalacji technicznych niezbędnych do swego działania.

Tereny kolejowe wydają się być miejscem intensywnej emisji PCBs pochodzącej przede wszystkim z produktów przemysłu naftowego (oleje smarne, paliwa) [9] stosowanych w eksploatacji taboru, ale także z przewożonych ładunków, np. policyk-

licznych węglowodorów aromatycznych pochodzących z gazowni oraz używanych przy nasycaniu podkładów kolejowych. Wydało się zatem celowe podjęcie badań dotyczących zawartości PCBs w glebie w otoczeniu węzłów i szlaków kolejowych tym bardziej, że w piśmiennictwie brak jest danych dotyczących zawartości PCBs w glebie na terenie Polski.

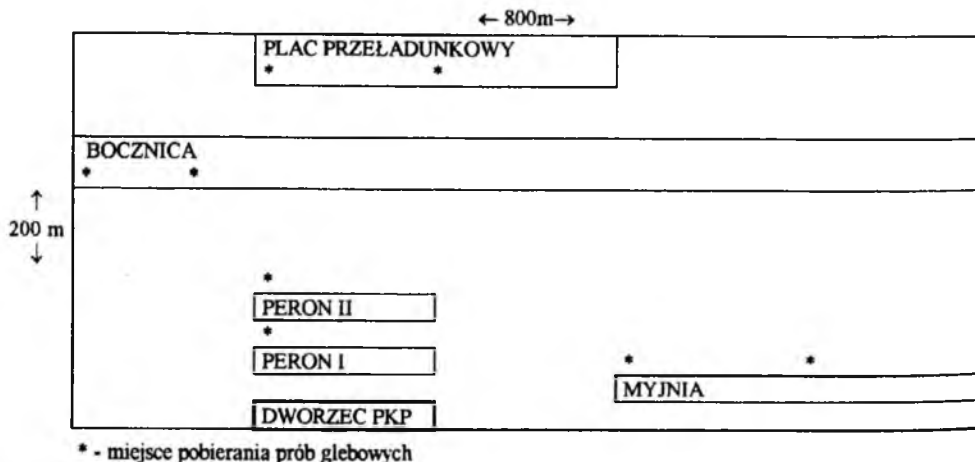
Natomiast skażenie gleby kadmem i ołowiem pochodzi z obecności tych pierwiastków w farbach antykorozyjnych, drutach oraz klockach hamulcowych.

MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono w 1995 roku.

Wyznaczono powierzchnie badawcze na terenie węzła kolejowego Iława Główna oraz w otoczeniu szlaków kolejowych (linia kolejowa Warszawa-Gdynia w okolicy miejscowości Iłowo i linia kolejowa „magistrala węglowa” Katowice-Gdynia w okolicy miejscowości Laskowice i Warlubie w Borach Tucholskich).

Na terenach węzła kolejowego próbki pobierano w miejscach przedstawionych na rycinie 1.



Ryc. 1. Węzeł kolejowy Iława Główna
Railway junction Iława Główna

W badaniach dotyczących węzła Iława niemożliwe było wyznaczenie transektów badawczych ze względu na miejskie otoczenie badanego terenu. W pobliżu szlaków kolejowych wyznaczono transekty zgodne z gradientem odległości. Próby pobierano w odległości 0, 5, 10, 15, 30, 50 i 100 m. Poboru próbek dokonywano sondą ręczną obrotową (laska *Egnera*) uzyskując każdorazowo 15–20 próbek indywidualnych i uzyskując w ten sposób średnią próbę mieszaną.

Materiałem do badań analitycznych była gleba zebrana z dwóch poziomów (P1, 0–20 cm) (P2, 20–40 cm). W miejscach pobrania próbek zmierzono pH gleby. Próby glebowe po przewiezieniu do laboratorium suszono w suszarce elektrycznej w temp. 50°C, a następnie przesiewano przez sito o oczkach 1 mm. Przez kwartowanie próbek połowych uzyskano próbki laboratoryjne o masie 25 g. Ogółem zebrano 10 próbek glebowych z powierzchni badawczych z węzła kolejowego Iława Główna i 38 próbek glebowych z dwóch powierzchni badawczych okolic torów kolejowych. Tak przygotowany materiał glebowy był poddawany analizie laboratoryjnej

tj. ekstrakcji i chromatografii gazowej przy oznaczaniu PCB, a spektrometrii ASA przy oznaczaniu metali ciężkich.

Ekstrakcję prowadzono mieszaniną heksan:aceton (2:1). 10 cm³ ekstraktu organicznego przemyto trzykrotnie stęż. H₂SO₄, a następnie wodą destylowaną. Górną warstwę organiczną zebrano i zatężono do objętości 1 cm³. Zatężony ekstrakt poddano wielokrotnemu działaniu odczynnika odchlorowującego i utleniającego [10, 16]. Uzyskane ekstrakty heksanowe zatężono do 1 cm³ i poddano analizie chromatograficznej. Analizę ekstraktów heksanowych przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego HP 5890 seria II z detektorem ECD. Wykonano rozdziały na niepolarniej kolumnie kapilarnej HP1 o długości 30m, średnicy 0,53 mm x 2,65 μm grubość filmu Crosslinked Metylsilokon EUM stosując programowanie temperatury począwszy od 80°C (30°/min) do 190°C (6°/min) do 280°C i (6°/min) do 310°C [8]. Gazem nośnym był azot. Do obliczeń całkowitej zawartości PCBs w glebie użyto roztworu wzorcowego zawierającego 5,5 mg/dm³ Arochlor 1242; 11,8 mg/dm³ Arochlor 1454; 4,5 mg/dm³ Arochlor 1260; 0,2 mg/dm³ PCB S1' 0,2 mg/dm³ PCB 30 i 0,2 mg/dm³ PCB 209 [13].

WYNIKI

Zawartość oznaczanych PCBs w próbkach gleb pochodzących z otoczenia szlaku kolejowego linii Warszawa-Gdynia w pobliżu miejscowości Iłowo podano w ppm i przedstawiono w Tabeli I.

Tabela I. Zawartość Σ PCBs [ppm] w glebie otoczenia szlaku kolejowego Warszawa-Gdynia (w pobliżu Iłowa) w zależności od odległości od torów i głębokości w glebie
Content of Σ PCBs [ppm] in soil samples taken from railroads (Warszawa-Gdynia) depending on distance and depth

| L.p. | Odległość od torów [m] | Zawartość Σ PCBs na głębokości | | pH (w H ₂ O) |
|------|------------------------|--------------------------------|------------|-------------------------|
| | | 0 - 20 cm | 20 - 40 cm | |
| 1 | 0 | 0,028 | 0,031 | 7,2 |
| 2 | 10 | 0,066 | 0,053 | 6,3 |
| 3 | 15 | 0,081 | 0,196 | 6,4 |
| 4 | 30 | 0,071 | 0,087 | 6,4 |
| 5 | 50 | 0,021 | 0,046 | 6,6 |
| 6 | 100 | 0,021 | 0,016 | 6,6 |
| 7 | Kontrola* | 0,008 | 0,007 | 4,4 |

* - powierzchnia kontrolna wyznaczona w odległości ok. 2 km od wyznaczonej powierzchni badanej

W próbkach pobieranych z głębokości od 0 do 20 cm stwierdzono wzrost zawartości sumy PCBs w gradencie odległości od 0 do 15 m, a następnie spadek poziomu tych związków, który w odległości 50-100 m osiągał wielkości analogiczne jak na terenie kontrolnym. Analizując próbki z głębokości 20-40 cm stwierdzono podobną tendencję rosnąco-malejącą w gradencie odległości, z tym, że w odległości 0-50 m stwierdzono większe skażenie niż w warstwie powierzchniowej. Równolegle zmierzono pH gleby [12] nie stwierdzając wpływu tego czynnika na zawartość PCBs. Wydaje się to logicznym

Tabela IIa. Zawartość Σ PCBs [ppm] w glebie otoczenia szlaku kolejowego Katowice-Gdynia (w pobliżu Laskowic) w zależności od odległości od torów i głębokości w glebie
Content of Σ PCBs [ppm] in soil samples taken from railroads (Katowice-Gdynia) depending on distance and depth

| L.p. | Odległość od torów [m] | Zawartość Σ PCBs na głębokości | | pH (w H ₂ O) |
|------|------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------|
| | | 0 – 20 cm | 20 – 40 cm | |
| 1 | 0 | 0,037 | 0,012 | 7,2 |
| 2 | 10 | 0,025 | 0,007 | 6,6 |
| 3 | 15 | 0,042 | 0,017 | 6,6 |
| 4 | 30 | 0,024 | 0,034 | 5,8 |
| 5 | 50 | 0,069 | 0,018 | 6,4 |
| 6 | 100 | 0,009 | 0,010 | 5,1 |
| 7 | Kontrola* | 0,010 | 0,007 | 6,4 |

* – powierzchnia kontrolna wyznaczona w odległości ok. 2 km od wyznaczonej powierzchni badanej

Tabela IIb. Zawartość Σ PCBs [ppm] w glebie otoczenia szlaku kolejowego Katowice-Gdynia (w pobliżu Warlubia) w zależności od odległości od torów i głębokości w glebie
Content of Σ PCBs [ppm] in soil samples taken from railroads (Katowice-Gdynia) depending on distance and depth

| L.p. | Odległość od torów [m] | Zawartość Σ PCBs na głębokości | | pH (w H ₂ O) |
|------|------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------|
| | | 0 – 20 cm | 20 – 40 cm | |
| 1 | 0 | 0,050 | 0,018 | 7,5 |
| 2 | 5 | 0,047 | 0,037 | 7,4 |
| 3 | 10 | 0,013 | 0,041 | 7,3 |
| 4 | 15 | 0,019 | 0,013 | 7,2 |
| 5 | 30 | 0,008 | 0,007 | 6,9 |
| 6 | 100 | 0,017 | 0,007 | 7,2 |
| 7 | Kontrola* | 0,010 | 0,007 | 6,4 |

* – powierzchnia kontrolna wyznaczona w odległości ok. 2 km od wyznaczonej powierzchni badanej

następstwem braku rozpuszczalności PCBs w wodzie i niskim stopniem aktywności fizyczno-chemicznej tych związków.

W Tabeli II przedstawiono zawartość sumy PCBs (w ppm) w glebie pobranej z otoczenia linii kolejowej Katowice-Gdynia (Centralna Magistrała Węglowa) w dwóch punktach. W pobliżu miejscowości Laskowice (Tabela IIa) nie stwierdzono wyraźnej

Tabela III. Zawartość Σ PCBs [ppm], Pb [ppm], Cd [ppm] w glebie obszaru węzła kolejowego Iława Główna w zależności od miejsca pobierania prób i pH gleby na głębokości 0–20 cm
Content of Σ PCBs [ppm] in soil samples taken from railway junction Iława Główna depending on place of sampling and pH of soil at depths 0–20 cm

| L.p. | Miejsce | Σ PCBs | Pb | Cd | pH (w H ₂ O) |
|------|-----------------------|---------------|--------|------|-------------------------|
| 1 | MYJNIA | | | | |
| | punkt 1 | 0,166 | 265,95 | 2,73 | 7,00 |
| | punkt 2 | 0,124 | 271,80 | 2,82 | |
| 2 | BOCZNICA | | | | |
| | punkt 1 | 0,400 | 312,30 | 3,46 | 7,17 |
| | punkt 2 | 0,571 | 300,40 | 3,81 | |
| 3 | PLAC PRZEŁADUNKOWY | | | | |
| | punkt 1 | 0,179 | 324,60 | 4,82 | 7,23 |
| | punkt 2 | 0,169 | 331,50 | 4,70 | |
| 4 | PERONY | | | | |
| | punkt 1 | 0,251 | 23,40 | 0,32 | 7,01 |
| | punkt 2 | 0,397 | 24,00 | 0,28 | |
| 5 | KONTROLA* | | | | |
| | punkt 1 | 0,040 | 32,35 | 0,33 | 7,00 |
| | punkt 2 | 0,034 | 31,00 | 0,29 | |

* – powierzchnia kontrolna wyznaczona w odległości ok. 2 km od wyznaczonej powierzchni badanej

zależności zawartości sumy PCBs (na obu głębokościach doświadczalnych) od odległości od toru, natomiast w pobliżu miejscowości Warlubie (Tabela IIB) w próbkach powierzchniowych (z poziomu akumulacyjno-próchniczego) stwierdzono spadek zawartości PCBs w miarę oddalania się od toru; w próbkach z większej głębokości obserwowano tendencję rosnąco-malejącą.

Tabela III ilustruje zawartość sumy PCBs oraz zawartość ołowiu i kadmu w glebie obszaru węzła kolejowego Iława Główna (głębokość pobierania prób 0–20 cm). Najwyższe stężenia PCBs stwierdzono na terenie bocznicy, następnie na terenach peronów i placu przeładunkowego, natomiast wyraźnie mniejsze w pobliżu myjni. Stwierdzono również podwyższony poziom kontroli w stosunku do danych literaturowych dotyczących zawartości PCBs w glebach terenów wolnych od emisji tych związków [15]. Podobne tendencje obserwujemy w zawartości ołowiu i kadmu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W przeprowadzonych badaniach stwierdzono podwyższoną zawartość PCBs w glebie okolic szlaków kolejowych. Wysoki poziom skażenia tymi związkami w niewielkiej odległości od torów świadczy o emisji PCBs związanej z transportem kolejowym.

Potwierdzeniem tej tezy jest wyjątkowo duży (kilkadziesiąt razy wyższy) poziom skażenia gleby obszaru węzła kolejowego Iława Główna.

Nie stwierdzono zależności poziomu skażenia od rodzaju transportu, ponieważ szlak kolejowy Warszawa-Gdynia charakteryzuje się dużą przewagą ruchu pasażerskiego, natomiast Magistrala Węglowa obsługuje prawie wyłącznie ruch towarowy. Świadczy to o braku wpływu przewożonych ładunków na skażenie gleb PCBs. Należy zatem przypuszczać, że głównym źródłem skażeń są materiały stosowane do eksploatacji taboru (smary, paliwa itd.) oraz impregnacja podkładów. Trudno jest ocenić realną szkodliwość transportu kolejowego, ze względu na brak danych literaturowych dotyczących skażenia PCBs gleb na terenach Polski. Porównując otrzymane wyniki z opublikowanymi pracami dotyczącymi Wielkiej Brytanii [1, 6], Czech [3] i Niemiec [2] należy stwierdzić, że poziom skażeń okolic badanych szlaków kolejowych utrzymuje się na poziomie skażeń terenów silnie uprzemysłowionych w wymienionych krajach. Ponadto bardzo wysokie stężenie tych związków na terenie węzła Iława Główna odpowiada poziomowi jaki stwierdzano w wybranych rejonach Wielkiej Brytanii w okresie intensywnej emisji PCBs do środowiska (lata 60-te i 70-te). Pomimo postępujących ograniczeń dotyczących stosowania tych związków wydaje się, że transportowi kolejowemu nadal towarzyszy emisja PCBs.

Brak ścisłych zależności pomiędzy poziomem skażenia a odległością od źródła emisji wydaje się być konsekwencją niemożności migracji tych związków za pośrednictwem wody. Wysoki poziom skażenia gleby na powierzchni kontrolnej węzła Iława Główna jest prawdopodobnie skutkiem częściowej migracji tych związków (szczególnie niżej chlorowanych PCBs) za pośrednictwem atmosfery.

Analizując skażenie gleby węzła kolejowego ołowiem i kadmem stwierdzono znaczne przekroczenie dopuszczalnych zawartości dla tych metali w okolicach myjni, bocznic i placu przeładunkowego, natomiast okolice peronów nie wykazują podwyższonej zawartości w stosunku do tła [7].

Takie zróżnicowanie poziomu skażenia (analogicznie do skażenia PCBs) potwierdza tezę o źródłach emisji związanych z eksploatacją taboru. W odróżnieniu jednak od skażeń organicznych poziom emisji metali ciężkich wydaje się być zależny od przewożonych towarów. W przypadku PCBs skażenie gleby bocznic przewyższa znacznie skażenie placu przeładunkowego, skażenie metalami ciężkimi utrzymuje się na podobnym poziomie.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania potwierdziły przypuszczenie dotyczące emisji PCBs i metali ciężkich przez transport kolejowy.
2. Stary węzeł kolejowy (Iława Główna) jest terenem wyjątkowo dużego skażenia zarówno PCBs jak i metalami ciężkimi.
3. Stężenie PCBs zależy głównie od natężenia ruchu lub długości postoju pociągu, natomiast na skażenie metalami ciężkimi wpływa również przewożony ładunek.
4. Przy bardzo dużych skażeniach gleb PCBs obserwuje się podwyższoną zawartość tych związków na powierzchni kontrolnej, co wydaje się być wynikiem migracji atmosferycznej.

M. Malawska, B. Wiłkomirski

ANALYSIS OF SOIL POLLUTION BY POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) AND HEAVY METALS (Cd, Pb) ALONG RAILROADS

Summary

The aim of our work was to investigate the soil pollution by PCBs at railway surroundings i.e. two railway lines and railway junction Iława Główna. At railway junction the pollution by heavy metals (lead and cadmium) was also investigated. The soil samples collected on selected experimental areas were analysed by extraction and GLC.

The results of our investigation allow to confirm the increased level of PCBs in analysed samples. It proves the suggestion about emission of PCBs connected with railway transport. The level of contamination is extremely high on the region of old railway junction Iława Główna. The relation between type of carried load and level of pollution was not detected.

The lack of close correlation between contamination level and distance from railway line may results from water unsolubility of PCBs. The concentration of PCBs depends mostly on transport frequency or train staying, whereas heavy metal concentration depends also from type of carried load.

PIŚMIENNICTWO

1. *Bracewell J.M., Hepburn A., Thomson C.*: Levels and distribution of polychlorinated biphenyls on the scottish land mass. *Chemosphere* 1993, 27, 1657. – 2. *Dorn J., Metz R.*: Wirkung von organischen Schadstoffen (PAK, PCB) und Schwermetallen in Rieselfeldboden auf Biomasseertrag und Schwer metalltransfer bei Roggen (*Secale cereale*), 1995, 159, 87. – 3. *Dusek L.*: Activity of nitroifying populations in grassland soil polluted by polychlorinated biphenyls (PCBs). *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* 1995, 176, 223. – 4. *Gregor D.J., Gummer W.D.*: Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian Arctic snow. *Environ. Sci. Technol.* 1989, 23, 561. – 5. *Hansen L.*: Environmental toxicology of polychlorinated biphenyls, in *Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology, Environmental Toxin Series, Safe S. and Hutzinger O.*, Eds. Springer-Verlag, Heidelberg 1987, 15. – 6. *Jones K.C., Johnston A.E., McGrath S.P.*: The importance of long-and short-term air-soil exchanges of organic contaminants. *J. Environ. Anal. Chem.* 1994, 59, 167. – 7. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1979. – 8. Katalog HP 1996/97, Analiza PCBs, str. 178. – 9. 2 Konferencja UIC Koordynatorów d/s Ochrony Środowiska (1996), Paryż, str. 10. – 10. Metody badania pozostałości pestycydów – Opracowanie zbiorowe, Wydawnictwa Metodyczne PZH (1988).

11. *McFarland V., Clarke J.U.*: Environmental occurrence, abundance and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners; consideration for a congener-specific analysis. *Environ. Health Perspect.* 1989, 81, 225. – 12. *Ostrowska A., Gawliński S., Szczubietka Z.*: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin, Katalog I.O.Ś. Warszawa 1991. – 13. Oznaczanie polichlorowanych bifenyli (PCBs) w olejach smarowych, produktach naftowych i przepracowanych olejach – metodyka Hewlett Packard. – 14. *Safe H.S.*: Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Environmental Impact, Biochemical and Toxic Responses, and Implications for Risk Assessment, *Critical Reviews in Toxicology* 1994, 24 (2), 87. – 15. *Strek H.J., Webber J.B.*: Behaviour of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil and plants. *Environ. Pollut., series A28*, 291. – 16. *Zadrozińska J.*: Metody badania pozosytalności pestycydów, Wydawnictwa Metodyczne PZH 1982.