

Ryszard Świetlik, Danuta Kowalczyk, Jan R. Dojlido

Zanieczyszczenie gleby WWA w otoczeniu Elektrociepłowni „Radom”

Elektrownie i ciepłownie węglowe stanowią poważne źródło emisji produktów niepełnego spalania węgla, wśród których znajdują się toksyczne i rakotwórcze wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Szacunkowa emisja WWA, związana ze spalaniem węgla kamiennego w Polsce w 1990 r., osiągnęła 115 ton, co stanowiło ponad 60% całkowitej emisji WWA pochodzącej ze spalania paliw płynnych i stałych [1]. Z kolei elektrownie i ciepłownie w Polsce mają prawie 15% udział w rocznej emisji WWA, podczas gdy w Stanach Zjednoczonych udział ten wynosi 4,7%, a w Szwecji jedynie 0,4% [2]. Całkowita emisja WWA na 1 km² powierzchni jest w Polsce ponad dwukrotnie wyższa niż w Szwecji i niemal trzykrotnie wyższa niż w USA.

Ilość i skład jakościowy WWA powstających w procesie spalania i emitowanych do atmosfery są zależne od tego co, gdzie i w jakich warunkach zostaje spalane. Przykładowo, podczas spalania 1 kg węgla, w zależności od jego rodzaju i typu pieca, emisja benzo(a)pirenu, traktowanego jako wskaźnikowy związek w grupie WWA, wynosi 2,2+380 µg. Duża emisja odnosi się szczególnie do spalania węgla w paleniskach domowych. Ocenia się, że przy porównywalnym zużyciu węgla, ciepłownie emitują do atmosfery zaledwie 0,3% WWA emitowanego z palenisk domowych [3]. Zdecydowanie korzystniejsze dla środowiska jest stosowanie pieców olejowych, które podczas spalania 2,5 kg oleju opałowego emitują zaledwie około 0,1 µg B(a)P [4].

W procesach spalania węgla w największych ilościach powstają węglowodory dwu- lub trzypierścieniowe, tj. naftalen, fenantren i antracen, i jedynie one ze względu na wystarczająco wysoką prężność par mogą w powietrzu być obecne w formie gazowej. Węglowodory o czterech i więcej pierścieniach skondensowanych występują jedynie w stanie zaadsorbowanym na cząstkach stałych.

Stwierdzono, że WWA samoistnie nie mogą tworzyć cząstek stałych. WWA przy stężeniach w popiele lotnym rzędu 10 µg/kg podlegają chemisorpcji, natomiast przy stężeniach powyżej 30 µg/kg adsorpcja WWA zachodzi w wyniku kondensacji par na powierzchni cząstek stałych, przede wszystkim na najdrobniejszych cząstkach popiołów lotnych [5]. Oznacza to, że WWA mogą być transportowane nawet na znaczne odległości od miejsca ich wyemitowania. W trakcie przenoszenia WWA opadają oraz są wymywane z powietrza do gleb przez opady atmosferyczne, rozpoczynając w ten sposób drogę przez kolejne ogniwa łańcucha troficznego.

W popiele emitowanym z elektrowni „Turów” stwierdzono średnio około 30 µg WWA/kg, w pyłe emitowanym z elektrowni „Konin” stwierdzono aż 790 µg WWA/kg, przy czym fenantren stanowił prawie 65% sumy WWA. W popiele lotnym powstającym w okresie rozruchu elektrowni „Kozienice” stwierdzono 185 µg WWA/kg (przeważał chryzen – 35%). Po osiągnięciu pełnej mocy zawartość WWA w popiele lotnym zmalała do poniżej 42 µg/kg, przy czym żaden składnik nie okazał się dominujący [2].

Badania zawartości WWA w powietrzu wokół elektrowni „Turów” wykazały dominację fluorantenu, który w niektórych okresach zimowych osiągał stężenia 160 ng/m³ [5]. Znacznie mniej było pirenu, benzo(a)pirenu i benzo(a)antracenu. Chryzen był wykrywany sporadycznie w ilościach nie przekraczających kilkanaście ng/m³. Odmienną charakterystykę miał skład WWA w glebach otaczających elektrownię „Turów” [6]. Największe zawartości osiągał piren (110+350 µg/kg), średnie benzo(a)piren i benzo(a)antracenu (10+190 µg/kg), stosunkowo najmniej wykryto fluorantenu (0+90 µg/kg), natomiast chryzenu w badanych próbkach gleby nie wykryto. Najbardziej zanieczyszczone były gleby położone w bezpośrednim sąsiedztwie elektrowni i w odległości 3 km od niej. Najwięcej badanych zanieczyszczeń występowało w warstwie wierzchniej (0+5 cm): do 86% benzo(a)pirenu, do 92% benzo(a)antracenu, do 74% pirenu i do 66% fluorantenu.

W niniejszej pracy omówiono wyniki badań wpływu emisji WWA z Elektrociepłowni „Radom” na stan zanieczyszczenia okolicznych terenów rolniczych tymi związkami.

Charakterystyka Elektrociepłowni „Radom”

Elektrociepłownia „Radom”, położona poza miastem w kierunku północno-wschodnim, rozpoczęła pracę w sezonie grzewczym 1990/1991. Podstawową produkcją przedsiębiorstwa jest energia cieplna dostarczana w postaci wody i pary technologicznej dla odbiorców przemysłowych i komunalnych Radomia (300 MW). Sprawność urządzeń ciepłowniczych dochodzi do 90%. Główny kocioł WP-140 charakteryzuje się dużą sprawnością techniczną i jest przystosowany do spalania gorszych gatunków węgla. Przy mocy 100 MW w kotle panuje temperatura 600+700 °C, na wylocie kotła do komina – 160 °C, natomiast w kominie – 110 °C. Pomiędzy kotłem i kominem znajduje się elektrofiltr, w którym panuje temperatura około 130 °C. Zainstalowany system odpylania ma sprawność 99,75%. Rocznie w EC Radom spala się około 70 tys. ton węgla, z czego powstaje prawie 14 tys. ton popiołów. Główny kocioł pracuje w okresie od listopada do marca (sezon grzewczy).

Metodyka badań

Próbki gleb do badań pobrano z warstwy powierzchniowej (do 5 cm) użytków zielonych na terenie otaczającym ciepłownię, w promieniu 4 km. Punkty poboru próbek zlokalizowano na koncentrycznych okręgach wg zasad podanych w normie PN-84/Z-04008.02 [7]. Celowo wybrano miejsca nie narażone na bezpośrednie zanieczyszczenie WWA z innych źródeł (ruch samochodowy, zabudowania gospodarcze). Uwzględniając dane dotyczące regionalnej cyrkulacji powietrza w Radomiu (łączny udział wiatrów z kierunków SW-NW wynosi 43,8%, w tym wiatry zachodnie stanowią 18,3%; udział wiatrów z sektora wschodniego (NE do SE) wynosi 23,9%, zaś w 52% występuje równowaga obojętna, sprzyjająca przemieszczaniu się zanieczyszczeń na większe odległości, a w 29% równowaga chwiejna atmosfery, przejawiająca się na przemian wysokimi i niskimi stężeniami zanieczyszczeń powietrza w pobliżu źródła emisji [8]) oraz usytuowanie zwartej zabudowy miejskiej, jak również położenie dzielnicy przemysłowej, zdecydowano się na skoncentrowanie próbkowania w sektorze północno-wschodnim. Spodziewano się, że na tym obszarze obecność WWA będzie wynikiem przede wszystkim emisji z EC „Radom”. Probki pobrano 6 tygodni po rozpoczęciu sezonu grzewczego w 1997 r. W celach porównawczych zbadano również występowanie WWA na poboczu ruchliwej drogi oraz na terenie przylegającym do stacji paliw.

Próbki gleby, po wysuszeniu w laboratorium na powietrzu bez dostępu światła, oraz próbki pyłów pochodzące bezpośrednio z elektrofiltru przechowywano w szczelnie zamkniętych naczyniach szklanych w temperaturze -18°C .

Próbki gleby i pyłów poddano ekstrakcji metanolem w polu ultradźwiękowym. Uzyskane ekstrakty odparowano do sucha pod próżnią, a pozostałość rozpuszczono w dichlorometanie. Powstałe roztwory WWA oczyszczono na kolumnkach wypełnionych odpowiednio przygotowanym żelazem krzemionkowym. Roztwory te po przesączeniu przez filtr Millex-LCR₁₃ analizowano na zawartość WWA metodą wysokosprawną chromatografię cieczą na chromatografie HP-1050 z programowalnym detektorem fluorescencyjnym FLD-1046A. Rozdział mieszaniny prowadzono na kolumnie Vydac 5-PAH 250x4,6 mm w systemie gradientowym, przy użyciu jako fazy ruchomej mieszaniny acetonitryl-woda. Układ chromatograficzny, kalibrowany za pomocą mieszaniny wzorcowej WWA Mix-9, firmy Dr. Ehrenstorfer, umożliwił identyfikację i oznaczenie acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-c,d)pirenu. Każdą próbkę analizowano trzykrotnie, przy czym rozpiętość wyników nie przekraczała 20%.

Wyniki badań

Wyniki oznaczeń WWA w pyłe zatrzymanym w elektrofiltrze EC „Radom” różniły się od danych zarówno dla popiołów lotnych z elektrowni „Kozienice” i „Konin”, jak i lokalnych ciepłowni (tab.1).

Dominująca zawartość chryzenu i pirenu w badanych popiołach czyni wynik analizy zbliżonym do uzyskanego wcześniej dla popiołów lotnych z elektrowni Kozienice w fazie jej rozruchu. Jednakże sumaryczna zawartość oznaczonych WWA w badanym pyłe okazała się znacznie niższa od stwierdzonej w porównywanym popiele, tj. $94\ \mu\text{g WWA/kg}$ wobec $185\ \mu\text{g WWA/kg}$. Niska zawartość WWA, będących produktami niecałkowitego spalania węgla, jest zapewne odzwierciedleniem prawidłowych warunków spalania panujących w kotle WP-140 Elektrociepłowni „Radom”.

Oceniając sumaryczny wynik analizy wg kryterium fizyczno-chemicznego [5] można przyjąć, że nagromadzenie związków WWA na ziarnach pyłu nastąpiło w wyniku kondensacji ich par. Spośród zidentyfikowanych węglowodorów najniższą prężnością par charakteryzują się chryzen i benzo(a)antracen – około 5×10^{-9} tor, a najwyższą fluoranten – 6×10^{-6} tor, natomiast piren ma prężność par 7×10^{-7} tor [9]. Ponieważ stwierdzono najwyższe stężenia chryzenu i pirenu, więc można sądzić, iż obecność WWA na ziarnach rozpatrywanego pyłu była wypadkową co najmniej dwóch parametrów, tj. prężności par i ich stężenia w fazie gazowej.

W badanych próbkach gleby zidentyfikowano dziewięć związków: fluoranten, piren, benzoantracen, chryzen, benzo(k)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perylene, dibenzo(a)antracen (tab.2).

Węglowodory 4-pierścieniowe stanowiły $45+82\%$ całkowitej zawartości WWA, podczas gdy 5-pierścieniowe około połowę mniej, a 6-pierścieniowe tylko $4+6\%$. Sumaryczne zawartości oznaczonych WWA były najwyższe w próbkach gleby pobranych od strony nawietrznej elektrociepłowni, a ich maksymalne wartości wynosiły $197+244\ \mu\text{g/kg}$.

Zanieczyszczenie terenów przylegających do elektrociepłowni było znikome. Jedynie na kierunku wschodnim już w odległości 1 km poziom WWA przekroczył $100\ \mu\text{g/kg}$. Niskie zawartości WWA w kierunku północnym były niewątpliwie rezultatem typowego dla tego terenu rozkładu wiatrów.

Szczególnie interesująco przedstawiał się skład WWA w badanych próbkach gleby (tab.3). Zdecydowanie odbiegał on od składu WWA w popiele lotnym. Chryzen w próbkach gleby narażonych na emisję WWA z ciepłowni stanowił nie więcej niż $18,4\%$ i jego udział wyraźnie malał w miarę oddalania się od źródła emisji.

Tabela 1. Zawartość wybranych WWA w węglowych popiołach lotnych

Rodzaj próbki popiołu	Zawartość WWA, $\mu\text{g/kg}$							
	Fluoranten	Piren	B(a)a	Chryzen	B(b)l	B(k)l	Fenantren	Suma WWA
Elektrownia „Kozienice” [6] (rozruch)	32	17	2	66	–	–	51	185
Elektrownia „Konin” [6]	159	86	1	–	–	–	35	61
Ciepłownia Politechniki Śląskiej [7]								
kocioł WIM-5	8	14	20	6	7	4	1	77
kocioł WR-10	12	18	20	9	12	5	5	103
Elektrownia „Radom”	16	44	2	28	3	1	–	94

Tabela 2. Zawartość WWA w glebach sektora północno-wschodniego (N-E)

Odległość od źródła, m	Kierunek	Suma WWA, µg/kg
200	E	11
500		15
1000		123
2000		180
3000		102
4000	189	
1000	N-E	33
2000		57
3000		114
4000		152
1000	N	33
3000		28
4000		40

Odmienne przedstawiało się zanieczyszczenie gruntów narażonych na emisję związaną z ruchem samochodowym. W tych próbkach zawartość chryzenu była podobna do pirenu, natomiast nie wykryto w nich dibenzo(a,h)antracenu. Te spostrzeżenia mogą stanowić wyróżnik umożliwiający identyfikację pochodzenia WWA w glebach. Uznanie dibenzo(a,h)antracenu za wskaźnikowy związek dla emisji WWA z procesów spalania węgla znajduje uzasadnienie również w pracach innych autorów.

W pracy [11] sumującej rezultaty badań zawartości WWA na pyłe zawieszonym w Ostrawie stwierdzono, że w okresie zimowym najwyższe stężenie osiągał dibenzo(a,h)antracenu. W pracy [12] dotyczącej analizy występowania WWA w pyłe opadowym na terenie Krakowa również stwierdzono, że występowanie dibenzo(a,h)antracenu było związane wyraźnie z okresem zimowym (sezon grzewczy). W pracy [13] autorzy podają, że w glebach Krakowa przy ulicach o dużym natężeniu ruchu dominowały trzy związki, tj. piren, chryzen i fluoranten. Na duże zawartości fluorantenu w glebach ogródków miejskich, szczególnie w pasie przyulicznym, zwrócono uwagę w pracy [14].

W próbkach będących przedmiotem niniejszej pracy fluoranten stanowił ledwie 15÷50% pirenu. Należy podkreślić, że w próbkach gleby pobranych bezpośrednio przy źródle emisji stwierdzono obecność jedynie węglowodorów charakteryzujących się większą lotnością od pozostałych (fluoranten i piren).

Wnioski

♦ W pyłach zatrzymanych w elektrofiltre EC „Radom” stwierdzono obecność pirenu, chryzenu, fluorantenu, benzo(a)antracenu, benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu, natomiast pyły te nie zawierały benzo(a)pirenu, benzo(g,h,i)perylenu i dibenzo(a,h)antracenu, których obecność

w próbkach gleby można tłumaczyć tym, że wymienione związki są emitowane na bardzo drobnych cząstkach pyłu, nie zatrzymywanych w elektrofiltre, i dlatego mogą być łatwo transportowane na znaczne odległości. Dwa pierwsze z wymienionych WWA były obecne we wszystkich próbkach gleby, natomiast dibenzo(a,h)antracenu nie wykryto w próbkach gleby zanieczyszczonej spalinami samochodowymi i w próbkach gleby pobranych blisko elektrociepłowni.

♦ Obecność dibenzo(a,h)antracenu może być wskaźnikiem zanieczyszczenia gleb WWA pochodzącymi z wysokotemperaturowego spalania węgla kamiennego. Interpretacja danych z analizy WWA w próbkach gleby wymaga jednak pewnej ostrożności, gdyż zawartość poszczególnych węglowodorów w środowisku glebowym jest nie tylko wynikiem ich emisji ale także ich rozkładu.

♦ Niski poziom zawartości WWA na całym terenie wokół Elektrociepłowni „Radom” prowadzi do wniosku, że praca ciepłowni nie stanowi zagrożenia dla produkcji rolniczej rozwijanej na tym obszarze.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych (temat nr 1598/04/P).

LITERATURA

1. J. BARON, M. SZUSTAKOWSKI: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w powietrzu atmosferycznym. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 1996, 3(2), ss. 177–183.
2. M. I. MIRON: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w odpadach i innych elementach środowiska. *Instytut Gospodarki Odpadami*, Katowice 1995.
3. J. KONIECZYŃSKI, J. SZELIGA, A. PASON: Emisja PAH w sektorze bytowym. *Ochrona Powietrza*, 1992, XXVI(6), ss. 133–135.
4. R. MICHALSKI, A. WĘGLARZ, R. SKROK: Oznaczanie węglowodorów w otoczeniu źródeł przemysłowych i komunikacyjnych. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 1997, nr 4(2), ss. 243–261.
5. J. ZWOŹDZIAK, A. LISOWSKI, A. ZWOŹDZIAK: Zanieczyszczenie powietrza wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w otoczeniu elektrowni węglowych. *Ochrona Środowiska*, 1986, nr 3(29), ss. 17–19.
6. A. LISOWSKI, J. ZWOŹDZIAK, K. ZYGMUNT: Zanieczyszczenie gleby i wody wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi w otoczeniu elektrowni węglowych. *Ochrona Środowiska*, 1986, nr 3(29), ss. 21–23.
7. Polska Norma PN-84/Z-04008.02: Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Wytyczne ogólne pobierania próbek powietrza atmosferycznego (emisja).

Tabela 3. Zawartość WWA w wybranych próbkach gleb

Rodzaj próbki, odległość od źródła	Udział poszczególnych WWA, %								
	Fluoranten	Piren	B(a)a	Chryzen	B(b)l	B(k)l	B(a)p	D(a,h)a	B(g,h,i)p
Stacja paliw	4,6	29,7	3,0	28,5	14,2	5,5	7,7	nw	6,8
Pobocze drogi	6,3	36,1	3,2	35,4	5,7	4,4	5,6	nw	3,2
200 m, E	33	60	nw	nw	nw	nw	7	nw	nw
500 m, E	31	59	nw	nw	nw	nw	10	nw	nw
1000 m, E	10,9	21,5	nw	18,4	10,2	5,0	6,0	28,0	nw
2000 m, E	10,3	21,6	1,4	15,9	9,8	7,1	9,1	19,3	5,6
3000 m, E	11,5	23,3	4,7	4,5	9,6	5,2	5,7	31,0	4,6
4000 m, E	12,2	26,5	1,6	3,2	7,4	5,8	10,0	28,1	5,3
3000 m, N-E	10,3	28,7	2,5	nw	7,0	5,2	7,1	27,7	6,1
4000 m, N-E	11,8	29,0	2,0	9,3	7,9	4,9	6,2	30,0	6,0

8. J. LEWIŃSKA: Uwarunkowania bioklimatyczne w modelu przyrodniczym przestrzennej struktury miasta Radomia. IGPIK, Oddział w Krakowie, Kraków 1993 (praca nie publikowana).
9. B. MALISZEWSKA-KORDYBACH: Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Puławy 1993 (rozprawa habilitacyjna).
10. B. KOZIELSKA, L. OGIERMAN, P. GÓRKA: Utlenianie WWA w ekstraktach pyłowych tlenem z powietrza w fazie ciekłej. Ochrona Środowiska, 1996, nr 4(63), ss. 25–27.
11. J. BURDOVA, Z. DLUHOŠOVA, J. HENKOVA, L. JANČA: Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w atmosferze m. Ostrawy. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 1994, nr 1(4), ss. 492–499.
12. A. MIKOŁAJEK, J. BRANDYS, M. LIPNIAK, J. KWIEK: Wstępne badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie i pyle opadowym w aglomeracji krakowskiej. Folia Medica Cracoviensia, 1982/1983, XXIV (3–4), ss. 229–241.
13. A. MIKOŁAJEK, J. BRANDYS, M. LIPNIAK: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie pracowniczych ogródków działkowych na terenie miasta Krakowa. Roczniki PZH, 1985, XXXVI(2), ss. 125–131.
14. J. ZERBE, T. SOBCZYŃSKI, J. SIEPAK: Zanieczyszczenie gleby w ogrodach działkowych metalami ciężkimi i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. Przyroda i Człowiek, 1995, nr 5, ss. 133–141.

Soil Contamination by PAHs in the Vicinity of a Heat-Generating Plant: A Case Study

The investigated object is a coal-fired heat and power generating plant which serves the needs of Radom, a medium-sized municipality in central Poland. Soil and fly-ash samples were collected in the vicinity of the plant and analyzed for the presence of PAHs. PAH concentrations were measured by the HPLC method, according to the USEPA list (16 PAHs were determi-

ned). The PAHs identified in the proximity to the plant differed from those determined in the soil samples polluted by car emissions. The soil concentrations of PAHs near the heat and power generating plant were found to be comparatively low, which means that the soil can be used for agricultural needs, as there is no risk of PAH penetration into the food chain.