OCHRONA ŚRODOWISKA

Vol. 32 2010 Nr 3

Magdalena Hofman, Leszek Wachowski

Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania

Rozwój motoryzacji w ostatnich dekadach przyczynił się do zwiększenia emisji toksycznych składników spalin, w tym metali ciężkich, prowadząc do zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Większość metali ciężkich jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania enzymów w procesach metabolicznych organizmu. Żelazo, miedź, cynk, nikiel, mangan i kobalt są określane mianem pierwiastków życia, jednakże w większych ilościach wywierają negatywny wpływ na organizmy żywe. Inne metale ciężkie, określane mianem toksycznych, stanowią istotne zagrożenie dla organizmów żywych występując nawet w śladowych ilościach (kadm, rtęć, ołów, platyna) [1–6].

Gazy spalinowe uwalniane z silników samochodowych są głównym źródłem zanieczyszczenia powietrza w wielkich aglomeracjach miejskich. Ponadto zawierają one składniki (węglowodory, tlenki azotu), które oddziałując z promieniowaniem słonecznym są źródłem smogu fotochemicznego. Głównymi produktami spalania paliw są tlenek węgla, węglowodory, aldehydy, sadza, tlenki azotu, tlenki siarki oraz do niedawna – związki ołowiu [7–9]. Ograniczenie emisji toksycznych substancji o około 80% w wyniku stosowania konwertorów katalitycznych stanowi bardzo istotne osiągnięcie, a powszechne ich stosowanie ograniczyło w istotny sposób zanieczyszczenie atmosfery gazami spalinowymi [2, 3, 10–12]. Przyczyniło się to tego także wyeliminowanie z paliwa czteroetylku ołowiu, który od końca XIX w. do 2005 r. był powszechnie stosowany jako środek przeciwstukowy. Ołów uwalniany z układów wydechowych pojazdów samochodowych w postaci bromku ołowiu(II) zanieczyszczał pas ziemi bezpośrednio przylegający do drogi. Z raportu Polskiego Towarzystwa Chemicznego z 1984 r. wynika, że na każdy kilometr drogi w Polsce przypadało 5,6 kg metalicznego ołowiu. Pierwiastek ten podlega bioakumulacji, wykazując silne działanie toksyczne. Wnikając do wnętrza organizmu najczęściej przez układ oddechowy oraz przewód pokarmowy zaburza zachodzące w nim procesy życiowe. Działa destrukcyjnie na nerki, wątrobę, mózg i szpik kostny, a 90% pobieranego przez organizm metalu odkłada się w kościach. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC – International Agency for Research on Cancer) kwalifikuje ołów jako potencjalny czynnik rakotwórczy dla człowieka [2, 7, 11, 12]. Kolejne lata przyniosły niewątpliwie dalszy wzrost ilości uwalnianego ołowiu wraz z gwałtownie rosnącą liczbą sprowadzanych do Polski używanych pojazdów, z których większość nie była wyposażona w konwertory katalityczne. Wprowadzone w krajach Unii Europejskiej po 1993 r. nowe układy katalityczne zawierają jako składniki aktywne platynę, rod i pallad [2]. Stąd też istnieje możliwość wydmuchiwania tych pierwiastków przez gorący strumień gazów wydechowych. Emitowane do środowiska są kumulowane w glebie jednak ich monitoring jest jak dotychczas słabo rozwinięty [2, 11].

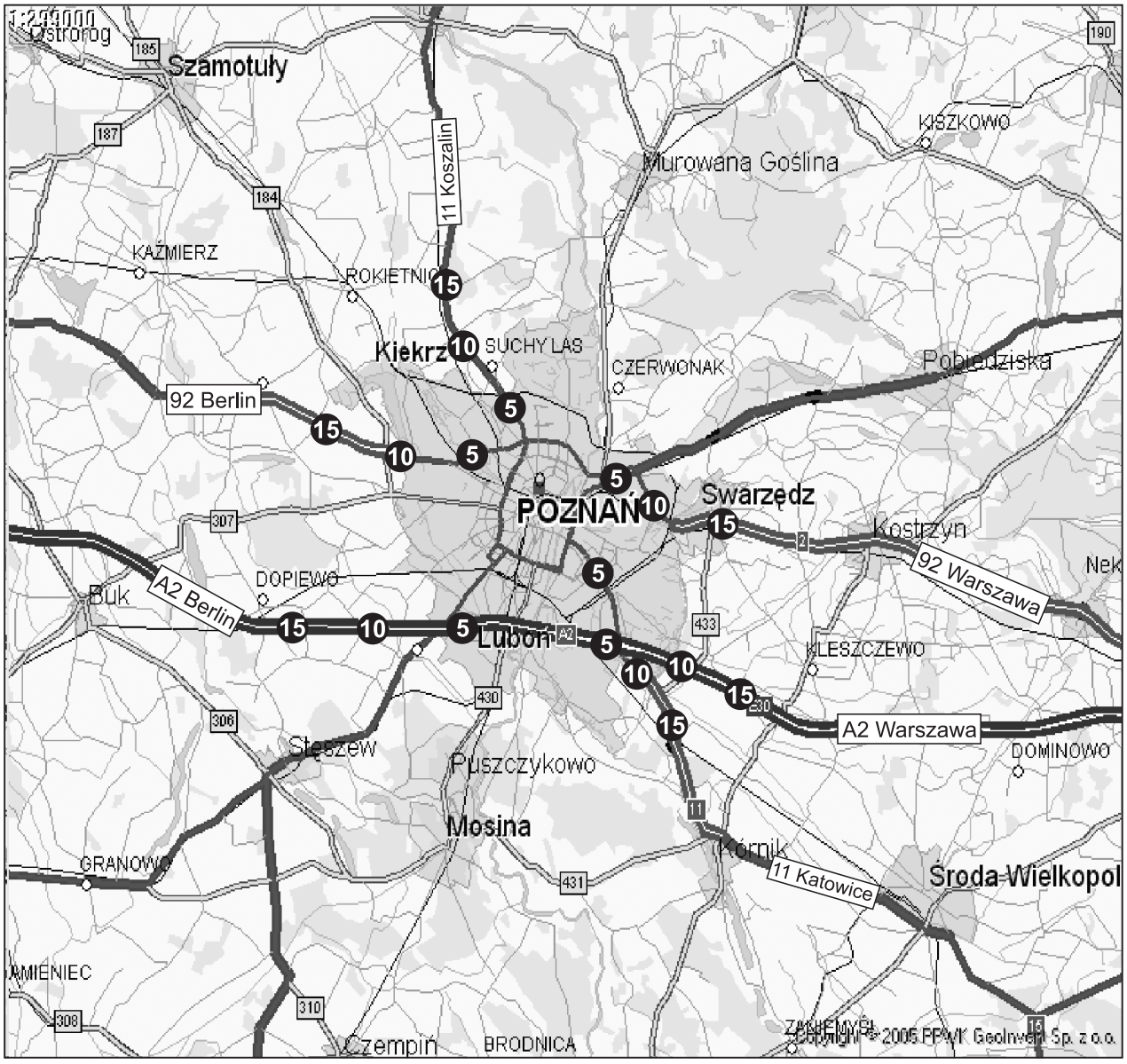
Zakres występowania platyny w niektórych glebach wynosi <35÷75 μgPt/kg [4]. Jest ona łatwo pobierana przez rośliny i akumulowana głównie w korzeniach. Wykazano, że platynowce są toksyczne dla roślin, a stopień ich szkodliwości można uszeregować następująco: Pt^{2+}~Pd^{2+}>Os^{4+}~~Ru^{3+}>Ir^{3+}~Pt^{4+}>Rh^{3+} [4]. W konsekwencji rosnącego zastosowania katalizatorów, obserwuje się jednoczesne zwiększenie zawartości platyny w środowisku. Badania przeprowadzone w 1994 r. w Niemczech wykazały, że zawartość platyny w glebie wynosiła 46 μgPt/kg, a w kolejnych dwóch latach wartość ta zwiększyła się do 330 μgPt/kg [4]. Tak istotna zmiana w tak krótkim czasie, spowodowana zapewne wzrostem intensywności ruchu samochodowego, wskazuje na konieczność monitorowania zawartości tego pierwiastka. Chociaż najważniejszym źródłem zanieczyszczenia platyną są spaliny silnikowe, może ona być emitowana do środowiska także poprzez inne źródła stosowane w przemyśle, takie jak stacjonarne katalizatory stosowane do utleniania amoniaku.

W niniejszej pracy przedstawiono analizę stanu zanieczyszczenia ołowiem i platyną gleby wzdłuż wylotowych tras komunikacyjnych z Poznania. W szczególny sposób zwrócono uwagę na obecność platyny oraz zmianę zwartości obu pierwiastków w zależności od odległości od centrum miasta oraz kierunku i odległości od środka jezdni.

Materiały i metody

Próbki gleby pobrano z jej wierzchniej warstwy, zgodnie z Polską Normą [13], w 18 miejscach (w każdym w trzech odległościach od osi jezdni) usytuowanych na głównych drogach wylotowych z Poznania w jednakowych odległościach od centrum miasta (rys. 1). Zebrane próbki poddano wstępnemu suszeniu w temperaturze ok. 20 °C. W celu oznaczenia zawartości ołowiu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, przeprowadzono go do roztworu na drodze rozkładu próbek na mokro [14–17]. W tym celu próbkę gleby (1,5 g) rozdrobnioną do rozmiaru 0,15 mm umieszczono w kolbie stożkowej, dodano 3 cm^3 stężonego kwasu azotowego(V). Po upływie 24 h dodano 3 cm^3 wody

Dr M. Hofman, prof. dr hab. L. Wachowski: Uniwersytet im. A.Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej, ul. Grunwaldzka 6, 60–780 Poznań, *mhofman@amu.edu.pl*



Rys. 1. Miejsca poboru próbek gleby przy głównych drogach wylotowych z Poznania
Fig. 1. Sites of soil sample collection along the main exit routes from Poznan

zdejonizowanej i ogrzewano na łaźni wodnej przez 60 min, po czym dodano 3 cm^3 stężonego kwasu azotowego(V) i kontynuowano ogrzewanie przez kolejne 60 min. W dalszym etapie wprowadzono kroplami 2 cm^3 30% nadtlenku wodoru i całość ogrzewano przez 30 min. Po schłodzeniu próbki do temperatury otoczenia, jej zawartość poddano filtracji, a otrzymany roztwór umieszczono w probówce i uzupełniono wodą zdemineralizowaną do 15 cm^3 [18]. Oznaczenie ołowiu i platyny w otrzymanym roztworze przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w Polskich Normach [19, 20].

Dyskusja wyników badań

Wyniki oznaczeń platyny i ołowiu w badanych 54 próbkach gleby zamieszczono w tabelach 1 i 2, rozpatrując je w funkcji:

– kierunku drogi (wschód, zachód, północ, południe),
– odległości od centrum Poznania (5 km, 10 km, 15 km),
– odległości miejsca pobrania próbki od osi jezdni (10 m, 30 m, 60 m).

Celem lepszego zobrazowania zmian zawartości analizowanych pierwiastków w badanych próbkach gleby przedstawiono je również w postaci histogramów (rys. 2 i 3).

Dane zawarte w tabelach wskazują, że w przypadku wszystkich próbek pobranych z tras wylotowych z Poznania zawartość badanych pierwiastków znajduje się w granicach norm przyjętych na podstawie danych literaturowych [4, 16]. Można zaobserwować, że nie wystąpiły wyraźne różnice w zawartości platyny na poszczególnych odcinkach dróg poddanych badaniu (tab. 1). Przeciętna zawartość tego pierwiastka wynosiła około 0,6 µgPt/kg, ze wskazaniem na kilka punktów znajdujących się na drodze 11 w kierunku Katowic oraz nowej autostradzie A2 w kierunku Berlina, gdzie osiągnęła ona wartość 1,0 µgPt/kg. Punkty o podwyższonej zawartości platyny były usytuowane na najbardziej uczęszczanych odcinkach dróg.

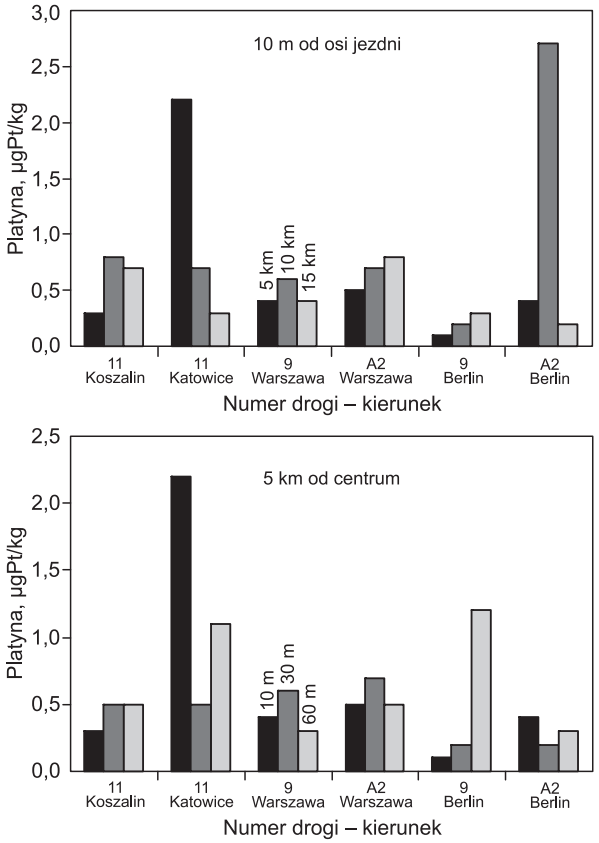
Analizują dane zawarte na rysunku 2 można zauważyć, że w odległości 10 m od środka jezdni wystąpiło nieco więcej platyny. Wyjaśnień tych obserwacji może być kilka. W pierwszej kolejności dopatrywać się można wpływu kierunku wiatru na depozycję zanieczyszczeń w poszczególnych punktach. W przypadkach, gdy próbki były pobrane

Tabela 1. Zawartość platyny w próbkach gleby (μgPt/kg)
Table 1. Platinum content of soil samples (μgPt/kg)

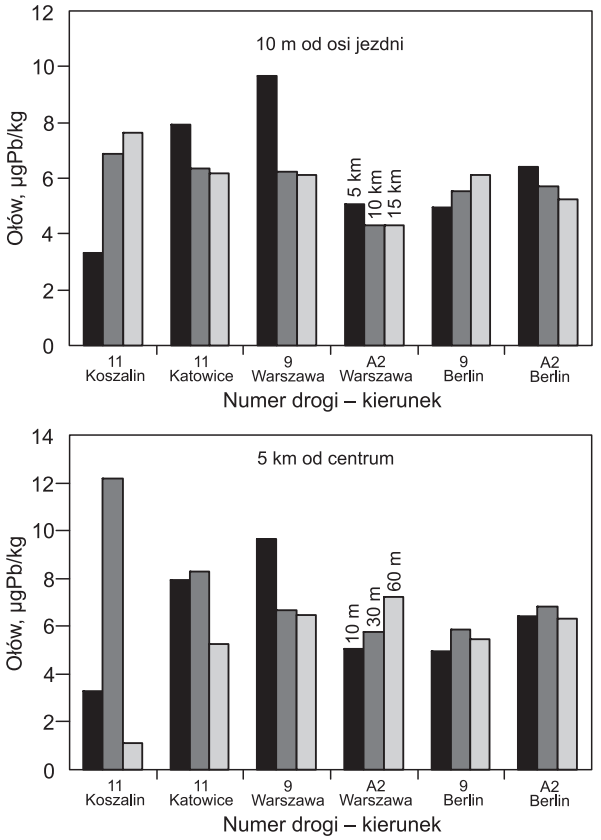
Droga – kierunek	Odległość od centrum Poznania, km								
	5			10			15		
	odległość od osi jezdni, m								
	10	30	60	10	30	60	10	30	60
11 – na północ (Koszalin)	0,3	0,5	0,5	0,8	0,9	0,7	0,7	1,0	0,6
11 – na południe (Katowice)	2,2	0,5	1,1	0,7	0,5	1,3	0,3	0,6	0,7
92 – na wschód (Warszawa)	0,4	0,6	0,3	0,6	0,5	0,8	0,4	0,8	0,5
A2 – na wschód (Warszawa)	0,5	0,7	0,5	0,7	0,8	0,4	0,8	0,4	0,5
92 – na zachód (Berlin)	0,1	0,2	1,2	0,2	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2
A2 – na zachód (Berlin)	0,4	0,2	0,3	2,7	0,2	0,3	0,2	0,6	0,2

Tabela 2. Zawartość ołowiu w próbkach gleby (μgPb/kg)
Table 2. Lead content of soil samples (μgPb/kg)

Droga – kierunek	Odległość od centrum Poznania, km								
	5			10			15		
	odległość od osi jezdni, m								
	10	30	60	10	30	60	10	30	60
11 – na północ (Koszalin)	3,30	12,2	1,13	6,88	4,78	7,87	7,61	6,08	6,79
11 – na południe (Katowice)	7,95	8,30	5,27	6,37	6,03	6,10	6,15	5,99	6,38
92 – na wschód (Warszawa)	9,66	6,65	6,49	6,22	5,19	5,08	6,13	7,20	5,09
A2 – na wschód (Warszawa)	5,05	5,78	7,23	4,30	5,04	5,90	4,31	3,94	4,92
92 – na zachód (Berlin)	4,95	5,88	5,45	5,54	4,38	3,77	6,09	6,08	4,75
A2 – na zachód (Berlin)	6,42	6,83	6,34	5,72	4,48	3,95	5,23	4,95	5,51



Rys. 2. Zawartość platyny w glebie w funkcji odległości od centrum miasta (10 m od osi jezdni) oraz od osi jezdni (5 km od centrum miasta)
Fig. 2. Soil concentration of platinum as a function of distance from the city center (10 m from the road center) and from the road center (5 km from the city center)



Rys. 3. Zawartość ołowiu w glebie w funkcji odległości od centrum miasta (10 m od osi jezdni) oraz od osi jezdni (5 km od centrum miasta)
Fig. 3. Soil concentration of lead as a function of distance from the city center (10 m from the road center) and from the road center (5 km from the city center)

z punktów wyeksponowanych na powiewy wiatru z kierunku drogi stwierdzono nieco większe ilości platyny także w większej odległości od środka pasa jezdni, podczas gdy w miejscach narażonych na powiewy wiatru o przeciwnym kierunku najwyższe wartości wystąpiły najbliżej drogi. Innym czynnikiem mającym wpływ na zmienność zawartości platyny w glebie może być roślinność obecna w jej bezpośrednim sąsiedztwie. Na przykład, gdy w sąsiedztwie miejsc poboru próbek znajdował się las, ilość badanego metalu była mniejsza ze względu na jego kumulację w drzewach oraz runie leśnym, co znacznie zmniejszyło ilość metalu zdeponowanego w glebie.

Stwierdzono także niewielkie różnice między zawartością platyny w glebie sąsiadującej z pasem starej drogi (92) i nowej autostrady (A2). Istotny jest jednak tutaj fakt, że mimo krótszej eksploatacji nowej autostrady ilość platyny kształtuje się na nieco większym poziomie. Mimo że nowa autostrada została otwarta w 2003 r., to zawartość platyny w glebie w miejscach położonych w jej bezpośrednim sąsiedztwie jest większa niż w glebie sąsiadującej ze starą drogą używaną przez wiele lat. Istotnego wpływu na obserwowane w tym przypadku zjawisko można dopatrywać się w zwiększającej się liczbie pojazdów zaopatrzonych w katalizatory korzystających z analizowanego odcinka drogi. Na podstawie tych spostrzeżeń należy zasygnalizować powagę problemu znacznych różnic w emisji badanych pierwiastków na zwykłych szlakach komunikacyjnych i drogach szybkiego ruchu.

Ponadto można zauważyć pewne różnice w ilości badanych metali w zależności od odległości od centrum miasta. Pozwala to stwierdzić, że w centrum miasta, gdzie ruch samochodowy odbywa się wolniej, ale przy dużym natężeniu, ilości metali są większe. Wraz z oddalaniem się od centrum miasta, mimo wzrastającej prędkości poruszania się pojazdów i tym samym intensywniejszą emisją spalin samochodowych, natężenie ruchu maleje a tym samym obserwuje się niewielką tendencję spadkową depozycji metali ciężkich w glebie. W badaniach zawartości metali ciężkich wykonanych w pobliżu głównych ulic Poznania (ul. Głogowska, Starołęcka, B. Krzywoustego i J.H. Dąbrowskiego) zaobserwowano, że zwartość ołowiu w bezpośrednim sąsiedztwie jezdni była większa niż w miejscach zlokalizowanych w większych odległościach od ich osi [21].

Obserwując zawartość ołowiu w próbkach gleby pobranych wzdłuż drogi 11 biegnącej w kierunku Katowic, widoczne jest równomierne rozłożenie zawartości tego pierwiastka w glebie na całej badanej długości od centrum Poznania (tab. 2). Jedynie w początkowym odcinku tej drogi (5 km) stwierdzono nieco większą ilość tego pierwiastka niż w pozostałych punktach pomiarowych. Wynikało to prawdopodobnie z faktu, że jest to teren pagórkowaty i częściowo zalesiony. Prawdopodobnie czynniki te sprawiły, że zanieczyszczenia te osadziły się na powierzchni gruntu w bliskiej odległości od miejsca ich emisji.

Na uwagę zasługuje fakt, że zaczynając od Swarzędza, tj. ok. 15 km od centrum miasta, na drodze 92 w kierunku Warszawy, stwierdzono znaczny wzrost zawartości ołowiu w glebie (rys. 3). Powodem tego zjawiska może być miejsko-przemysłowy charakter obszaru oraz dominujący wiatr zachodni, który niesie z sobą zanieczyszczenia z obszaru aglomeracji Poznania. Pewne różnice w zawartości ołowiu w glebie wzdłuż dróg w kierunku Warszawy można zaobserwować między ilością stwierdzoną w sąsiedztwie starej drogi (92) oraz nowej autostrady (A2). Podobne prawidłowości uwidoczniły się także w przypadku tych samych dróg w kierunku Berlina. Jest to odcinek charakteryzujący się najwyższą zawartością ołowiu z pośród wszystkich monitorowanych szlaków komunikacyjnych, co wynika z faktu, że jest to teren, na którym od dawna znajdowała się droga o dużym natężeniu pojazdów samochodowych, co pozwoliło na długotrwałą kumulację tego metalu. Analiza danych dotyczących zawartości ołowiu w glebie wzdłuż drogi (11) w kierunku Koszalina pozwala zaobserwować, że wraz ze wzrostem odległości od centrum Poznania ilość ołowiu wzrastała, po czym na odcinku pomiędzy 5 km a 10 km miała ona tendencję do osiągnięcia stałej wartości. Obserwowane zmiany ilości ołowiu w glebie wraz z odległością od osi jezdni były nieregularne. Największa zawartość ołowiu wystąpiła w odległości 5 km od centrum Poznania (12,2 μgPb/kg), co mogło wynikać z osadzania się na tym terenie zanieczyszczeń niesionych wiatrem z centrum miasta. W miarę wzrostu odległości od centrum miasta malały różnice w zawartości ołowiu wraz o odległością od osi jezdni. Na tym samym odcinku w odległości 60 m od osi jezdni zaobserwowano najmniejszą ilość ołowiu (1,13 μgPb/kg) spośród wszystkich badanych punktów pomiarowych. W pozostałych lokalizacjach, na 10 km w rejonie wsi Złotniki oraz 15 km w okolicy wsi Golęczewo, zawartość ołowiu zmieniała się wraz z odległością. Środkowe punkty (30 m od osi jezdni) wykazały mniejszą obecność ołowiu, co oznacza, że największa ilość spalin osadza się blisko jezdni oraz jest przenoszona z wiatrem na duże odległości w przypadku, gdy nie ma naturalnych filtrów biogeochemicznych, np. w postaci pasów zieleni.

Wybór odcinka nowej autostrady A2 do badań był podyktowany możliwością uzyskania informacji dotyczących wpływu stosowania benzyny ołowiowej na zawartość ołowiu w próbkach gleby pobranej z poboczy. Jak się spodziewano, ten nowy odcinek autostrady Berlin–Warszawa odznaczał się małą ilością ołowiu w glebie, w porównaniu z pozostałymi badanymi odcinkami tras wylotowych z Poznania. Wynikało to z faktu, że na tym odcinku pojazdy samochodowe zasilane benzyną ołowiową poruszały się przez stosunkowo krótki czas (wycofanie benzyny ołowiowej w Polsce nastąpiło 01-02-2005). Uzyskane wyniki wskazują na tendencję spadku zawartości ołowiu wraz ze wzrostem odległości punktu pomiarowego od centrum Poznania. Badany odcinek był porównywalny ze wschodnim odcinkiem autostrady A2 w kierunku Warszawy, a występujące różnice, tj. nieco mniejsza zawartość ołowiu w zestawieniu z pozostałymi badanymi drogami wynikały prawdopodobnie z faktu, że jest to najnowszy odcinek autostrady. Najwyższą zawartość ołowiu odnotowano w najdalej położonych punktach tej drogi, tj. w odległości 15 km od centrum miasta w rejonie gminy Dopiewo (stara droga wylotowa z Poznania na zachód). Średnia zawartość tego pierwiastka w promieniu 15 km od Poznania wynosiła 5,82 μgPb/kg, co oznacza, że w rejonie wszystkich badanych punktów zawartość ołowiu mieściła się w dopuszczalnych granicach.

Podsumowanie

Zawartości ołowiu i platyny w badanych próbkach gleby przy trasach wylotowych z Poznania nie przekraczały wartości dopuszczalnych. Wycofanie z użycia benzyny ołowiowej nie powinno jednak powodować rezygnacji z prowadzenia monitoringu tego pierwiastka w środowisku. Gleby wzdłuż nowych odcinków autostrad wykazują zawartość platyny na poziome przekraczającym wartość tła geochemicznego. Należy sądzić, że ilość tego pierwiastka w glebie sąsiadującej z drogami będzie wzrastać ze względu na emisję z układów katalitycznych, w które wyposażone są pojazdy samochodowe, co powinno zwrócić uwagę również na konieczność jego monitorowania.

LITERATURA

1. J. MERKISZ: Ekologiczne problemy silników spalinowych. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998.
2. R.M. HECK, R.J. FARRAUTO, S. GULATI: Catalytic Air Pollution Control. John Wiley & Sons Inc., New York 2002.
3. W. SEŃCZUK: Toksykologia. PZWL, Warszawa 2002.
4. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1999.
5. K. GRABAS: Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu „Kowary" (powiat jeleniogórski). *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 2, ss. 49–54.
6. E. SZALIŃSKA, A. KOPERCZAK, A. CZAPLICKA-KOTAS: Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 21–25.
7. R. CRUCQ, A. FRENNET: Catalysis and Automotive Pollution Control. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1987.
8. R. DAKE: Modeling and Control of Cold Start Hydrocarbon Emissions. Indian Institute of Technology, Bombay 2005.
9. C. BOTRE, M. TOSI, F. MAZZEI, B. BOCCA, F. PETRUCCI, A. ALIMONTI: Automotive catalytic converters and environmental pollution: Role of the platinum group elements in the redox reactions and free radicals production. *International Journal of Environment and Health* 2007, Vol. 1, No. 1, pp. 142–152.
10. J. KASEDORF: Gaźniki i katalizatory. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności. Warszawa 2002.
11. G.W. VAN LOON, S.J. DUFFY: Environmental Chemistry – A Global Perspective. Oxford University Press, Oxford 2005.
12. J.R. DOJLIDO: Ekologia i ochrona środowiska. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1997.
13. Polska Norma BN-78/9180.02.
14. E. BULSKA, K. PYRZYŃSKA: Zastosowanie metod spektrometrii atomowej w przemyśle i ochronie środowiska. Komisja Analityczna Spektrometrii Atomowej, KChA PAN, Warszawa 1999.
15. A. CYGAŃSKI: Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
16. K. DITTRICH: Absorpcyjna spektrometria atomowa. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1988.
17. Polska Norma PN-ISO 11466.
18. T. SOBCZYŃSKI, H. ELBANOWSKA, J. ZERBE, J. SIEPAK: Mineralizacja próbek osadów dennych jako etap poprzedzający oznaczanie ogólnej zawartości metali ciężkich. *Gospodarka Wodna* 1996, nr 6, ss. 173–176.
19. Polska Norma PN-81 C-04570/00.
20. Polska Norma PN-92 C-04570/01,02,04.
21. J. SIEPAK, H. ELBANOWSKA, L. KOZACKI: Arrangement contamination of soil by heavy metals near public main road in the city of Poznan. *Polish Journal of Environmental Studies* 1996, Vol. 5, No. 2, pp. 45–48.

Hofman, M., Wachowski, L. Soil Concentrations of Platinum and Lead Along the Main Exit Routes from the City of Poznan. *Ochrona Srodowiska* 2010, Vol. 32, No. 3, pp. 43–47.

Abstract: The paper addresses the problem of lead and platinum occurrence in the soil along roads and highways, the case in point being the main exit routes from the city of Poznan. While the soil concentrations of lead have been monitored not only along recently constructed roads but also those used over a long period, the presence of platinum in those soils was left without due consideration. The study reported on in this paper has revealed that despite the common use of unleaded petrol, the soil concentrations of lead along main roads are still high although they do not exceed the admissible levels. Another major finding of this study is that the soil concentrations of platinum exceed the geochemical background values. This corroborates the necessity of monitoring the presence of this noble metal, since its emission from the catalytic systems in motor vehicles continues to increase.

Keywords: Lead, platinum, soil, pollution, main road, monitoring.