

Geochemický Prieskum Pôd Detských Škôlok a Ihrísk Bratislavy

Edgar Hiller

Katedra geochémie

Prírodovedecká fakulta

Univerzita Komenského v Bratislave

Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava

e-mail: hiller@fns.uniba.sk



*Tréningový kurz
Modra - Harmónia
(21-23. január 2015)*



Ciele

- **O**dber vzoriek pôd z povrchu v areáloch materských škôl a ihrísk v rámci Bratislavy
- **S**tanovenie prioritných polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (16 PAU) a vybraných kovov/polokovov v pôde
- **Z**hodnotenie možného zdravotného rizika pôdy vo vzťahu k detskej populácii



Typický dvor materskej školy v BA

Pôdy miest – urbánne pôdy

Za urbánne pôdy sa považujú také, ktoré sa nachádzajú v hraniciach mest

☐ ide prevažne o pôdy výrazne pretvorené alebo dokonca vytvorené človekom

☐ často obsahujú rôzne artefakty (zvyčajne rôzneho stavebného materiálu, plast, trosku, uhlie, sklo a pod.)

☐ pôdny profil je veľmi premenlivý; prechodná hranica medzi pôdnymi vrstvami alebo horizontmi býva ostrá

Pôdny profil antrozemu (Dúbravka) vytvorený zo stavebného odpadu (technogénny subsol) (podľa Sobocká a kol., 2007)



Pôdy miest – urbánne pôdy

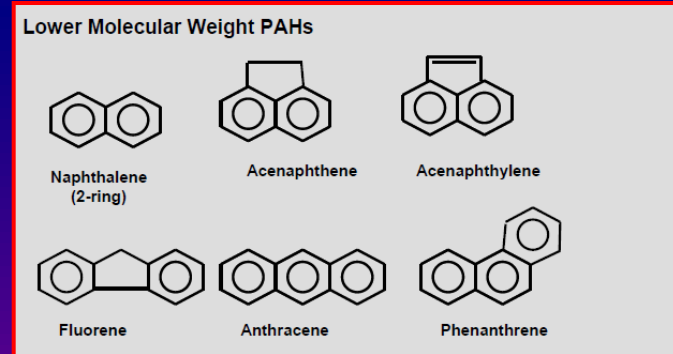
Typickým znakom urbánnych pôd je ich výrazná kontaminácia chemickými prvkami a látkami rôzneho pôvodu a charakteru

▪ Z hľadiska vzťahu medzi kvalitou urbánnych pôd a zdravia obyvateľstva sú zaujímavé napr. polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) a potenciálne toxické prvky (PTP ako Cd, Cu, Hg, Pb, Zn a As)

▪ PAU a PTP v urbánnych pôdach pochádzajú z viacerých ľudských činností; v mestskom prostredí Bratislavy prichádzajú do úvahy predovšetkým:

- doprava (spalovanie palív, opotrebovanie pneumatík a niektorých súčastí brzd, únik motorových olejov)
- výroba tepelnej energie
- petrochemický a chemický priemysel (Slovnaft, Istrochem, chemické podniky po bývalej Matador-ke)
- skládky komunálneho, chemického a stavebného odpadu (napr. skládka CHZJD-Vrakuňa, areál internátov v Slávičom údolí a ďalšie)

Polycyklické aromatické uhľovodíky



Bežné PAU
s nízkou
molekulovou
hmotnosťou

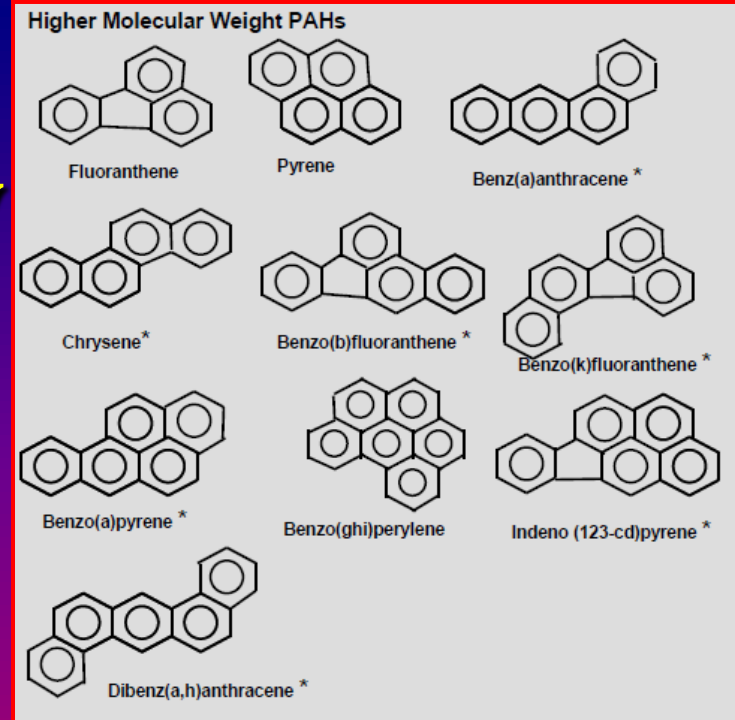
- Je to skupina organických aromatických látok s dvomi a viac benzénovými jadrami
- Sú všadeprítomné a ich zdroje sú prírodné (geogénne), ale prevažujú antropogénne zdroje
- Tvorí sa prevažne pri spaľovacích procesoch – od lesných požiarov, cez spaľovne odpadov, priemysel, tepelné elektrárne, krematóriá až po spaľovacie motory

Polycyklické aromatické uhľovodíky

- Relatívne dlho pretrvávajú v prostredí – **majú perzistentné vlastnosti**

- Dlhodobé pôsobenie PAU cez ovzdušie, potravu, pôdu a vodu na človeka nie je žiaduce, pretože PAU môžu ohroziť ľudské zdravie

– **známe je ich chronické pôsobenie za vzniku rakovinových ochorení**

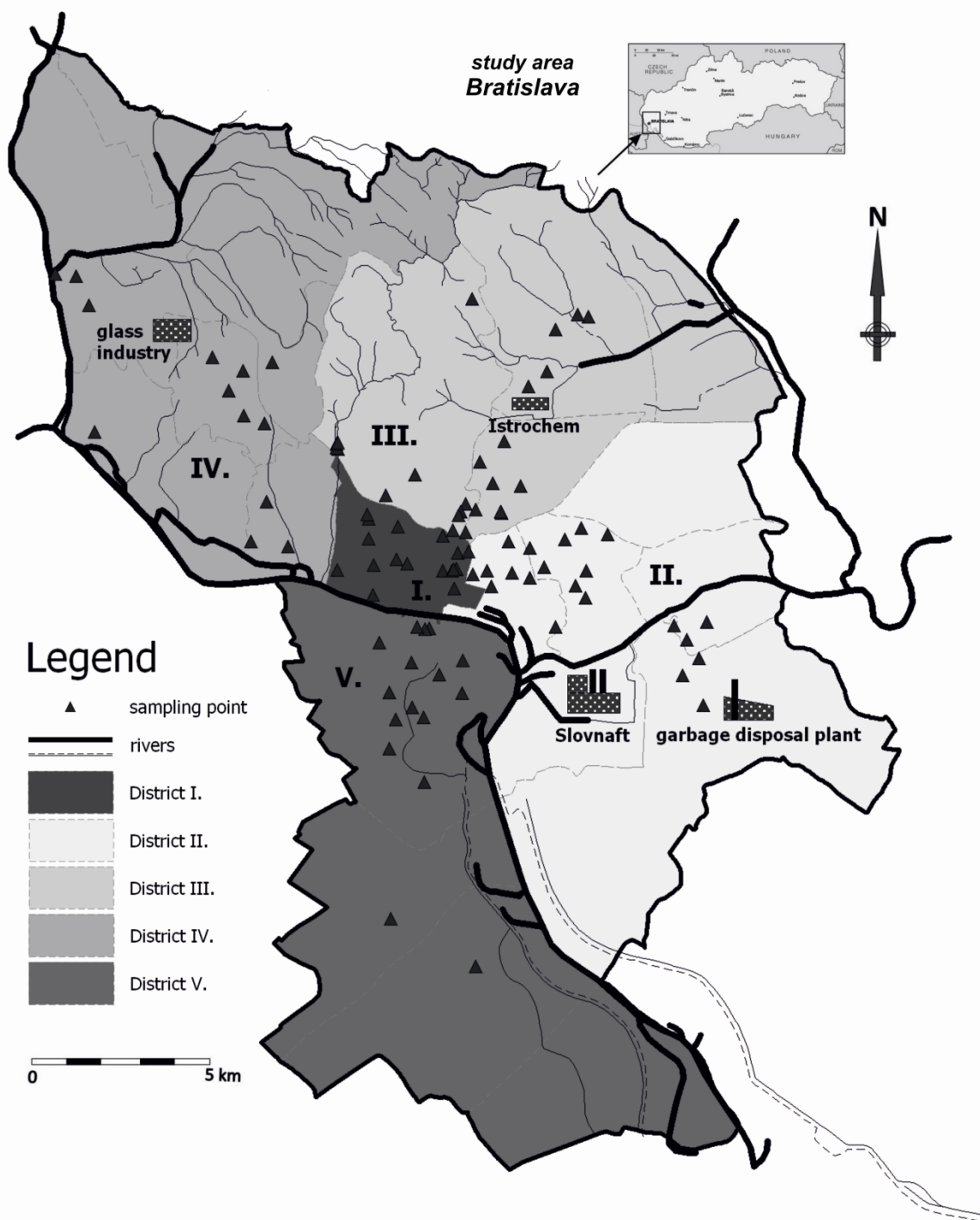


Bežné PAU s vysokou molekulovou hmotnosťou – PAU s karcinogénnymi vlastnosťami sú označené hviezdíčkou

Pôdy miest – odberové miesta

- Študovali sme vrchnú vrstvu pôdy (0–10 cm) z areálov vybraných verejných materských škôl Bratislavy a mestských parkov – *urbánne územie s vysokou prioritou, nakoľko detská populácia je zvlášť citlivá na znečistené životné prostredie*
 - PAU sa stanovili vo vzorkách pôd upravených štandardnými metódami (sušenie, sitovanie cez sito s veľkosťou oka 2 mm, homogenizácia) spolu s niektorými ukazovateľmi pôd (pH, zrnitostné zloženie a obsah organického uhlíka)





Schématická mapa Bratislavy, ktorá znázorňuje odberové miesta pôdnych vzoriek

V. obvod (Petržalka, Jarovce a Rusovce) – 16 vzoriek

IV. obvod (Karlova Ves, Dúbravka, Devín, Devínska Nová Ves a Lamač) – 12 vzoriek

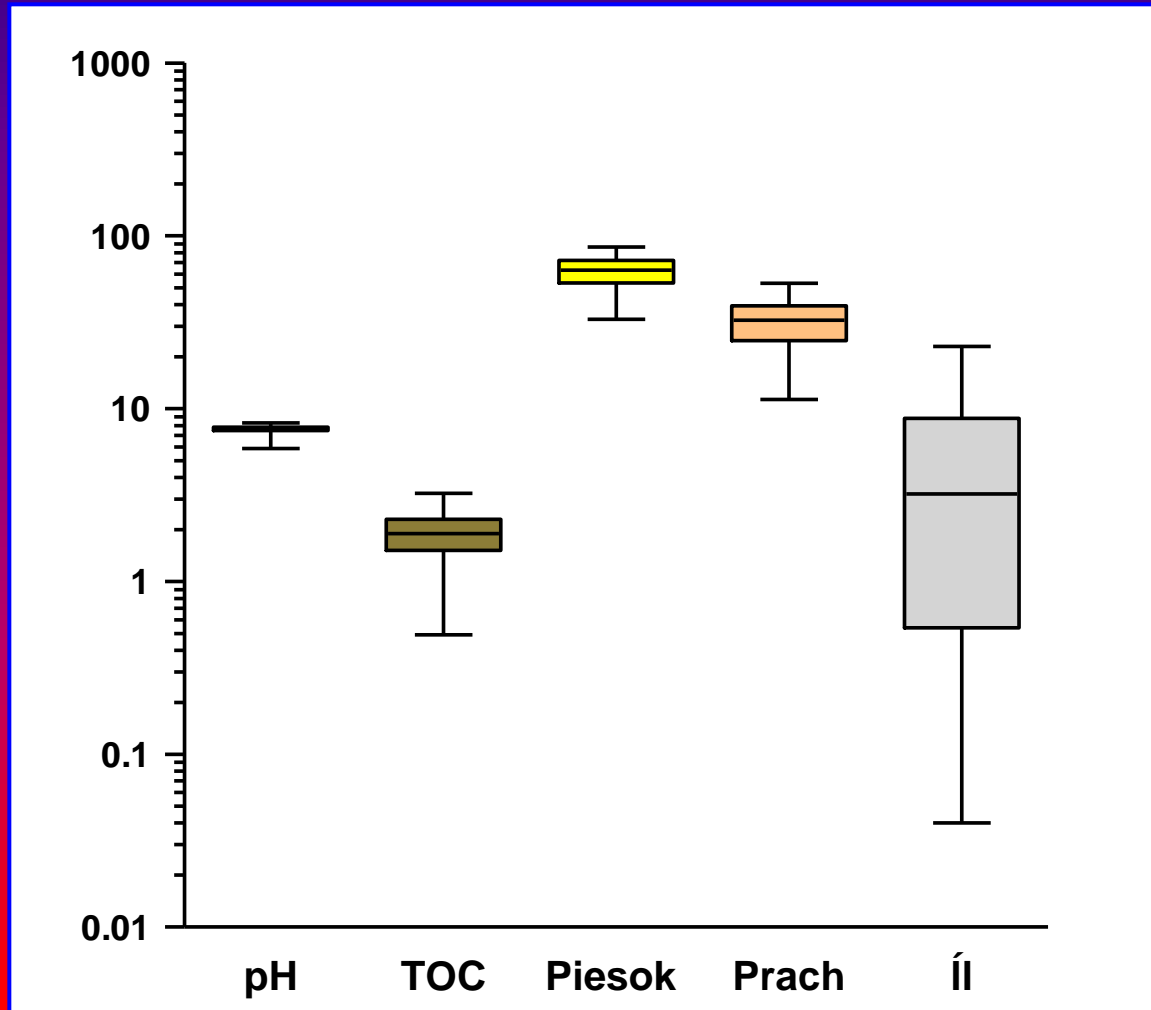
III. obvod (Rača, Krasňany a Nové Mesto) – 34 vzoriek

II. obvod (Mlynské Nivy, Ružinov, Pod. Biskupice a Vrakuňa) – 20 vzoriek

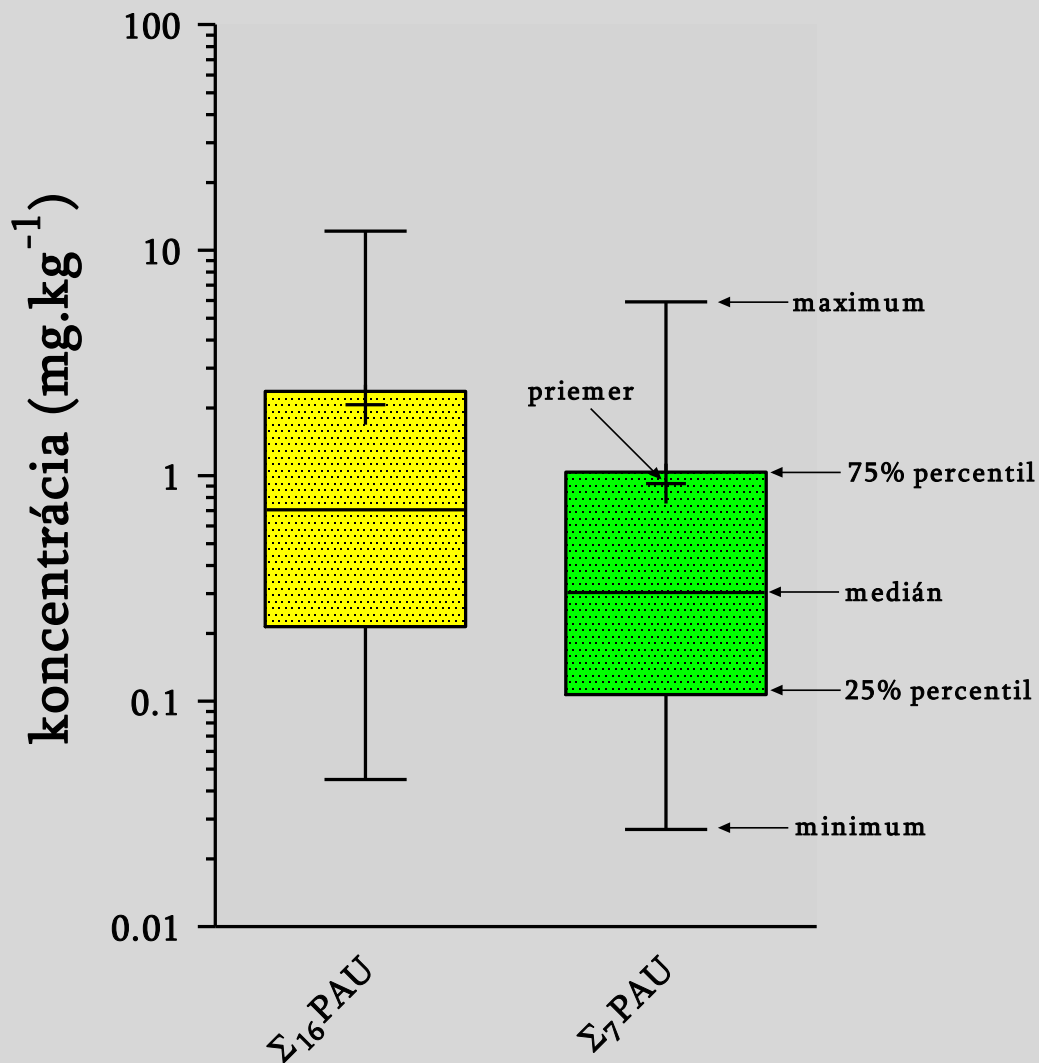
I. obvod (Staré Mesto) – 20 vzoriek

Pôdne vlastnosti

- Pôdna reakcia leží v úzkom intervale s mediánovou hodnotou 7,62
- Obsah organického uhlíka (TOC) je variabilnejší (maximum 3,23 hm.% - minimum 0,49 hm.%) s mediánom 1,89 hm.%
- Pôdy sú prevažne piesočnaté, piesočnato-hlinité a hlinito-piesočnaté



PAU – Výskyt a Distribúcia

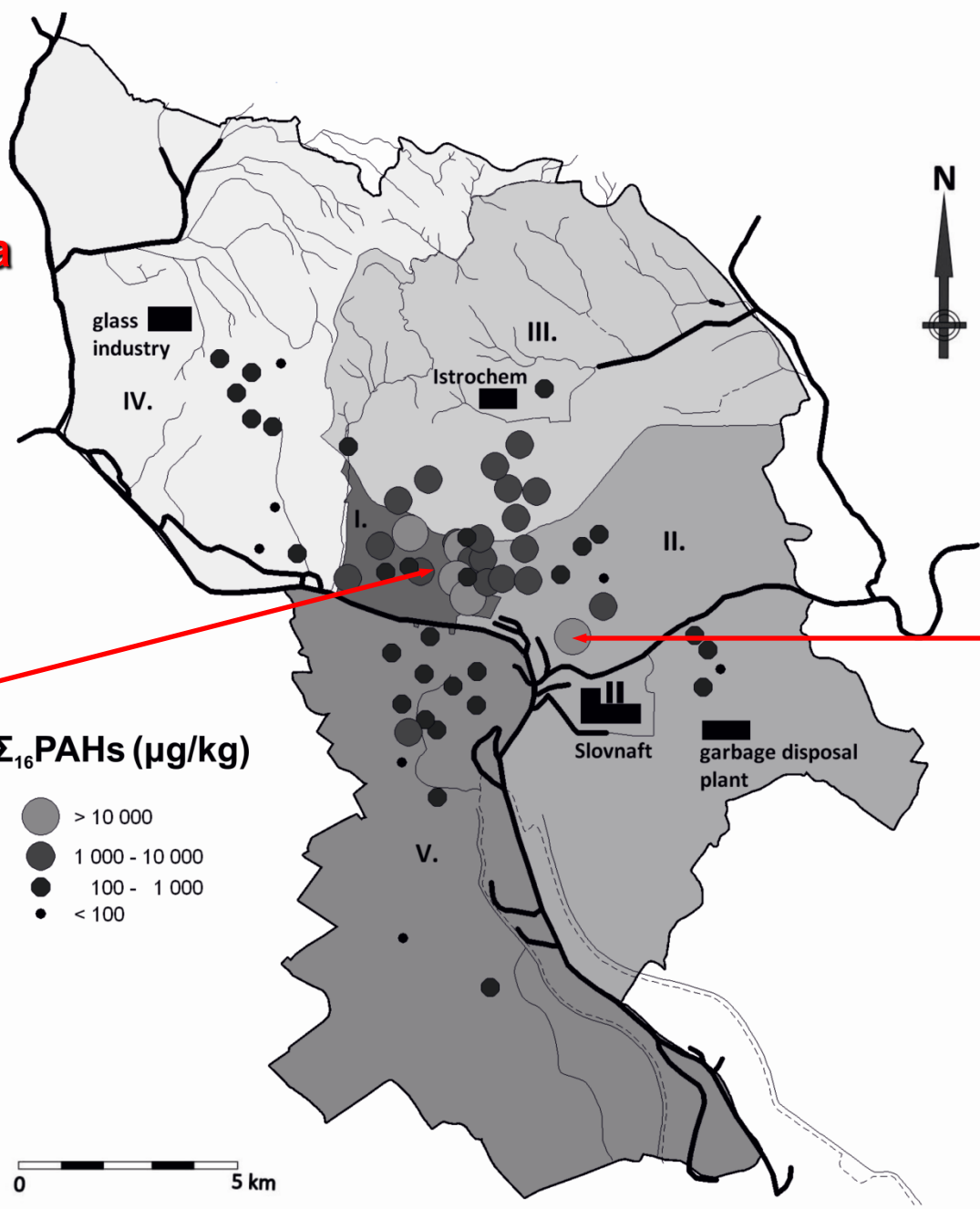


□ koncentrácia súčtu všetkých 16 PAU bola veľmi premenlivá – od 0,045 do 12,15 mg.kg⁻¹ s priemerom 2,06 mg.kg⁻¹ a mediánom 0,71 mg.kg⁻¹

□ koncentrácia 7 karcinogénnych PAU bola v intervale 0,027–5,90 mg.kg⁻¹ a tvorili 20–86% zo všetkých sledovaných PAU

Σ₇PAU = benzo(a)antracén, chryzén, benzo(b,k)fluorantén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-cd)pyrén a dibenzo(a,h)antracén

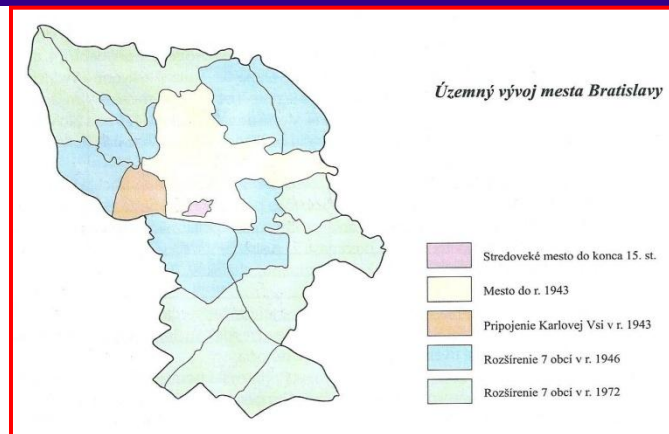
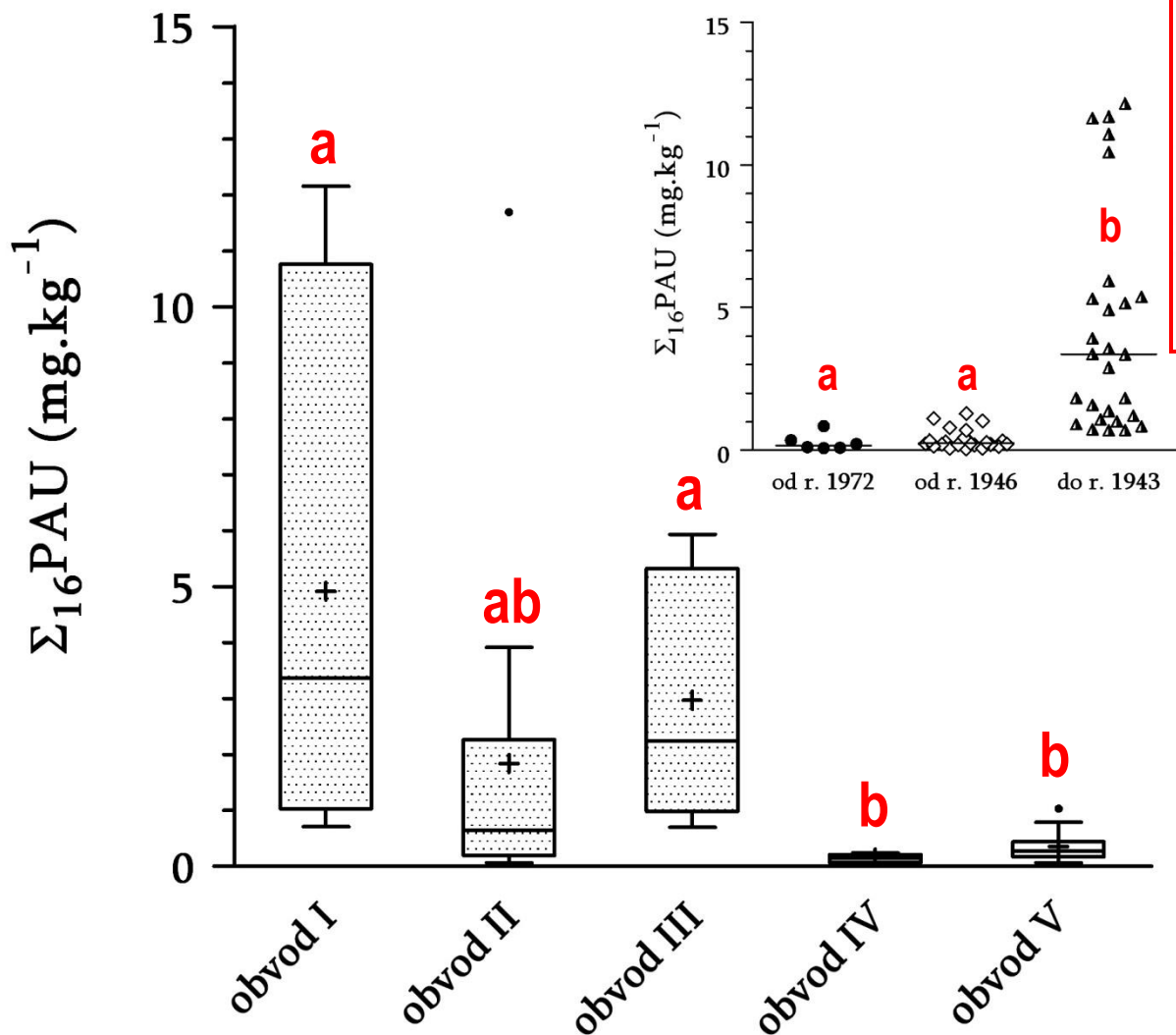
**Priestorová
distribúcia sumy
PAU v pôdach z
areálov
materských škôl a
detských ihrísk**



Koncentrácie sumy PAU nad 10 mg/kg – Staré mesto (I. obvod)

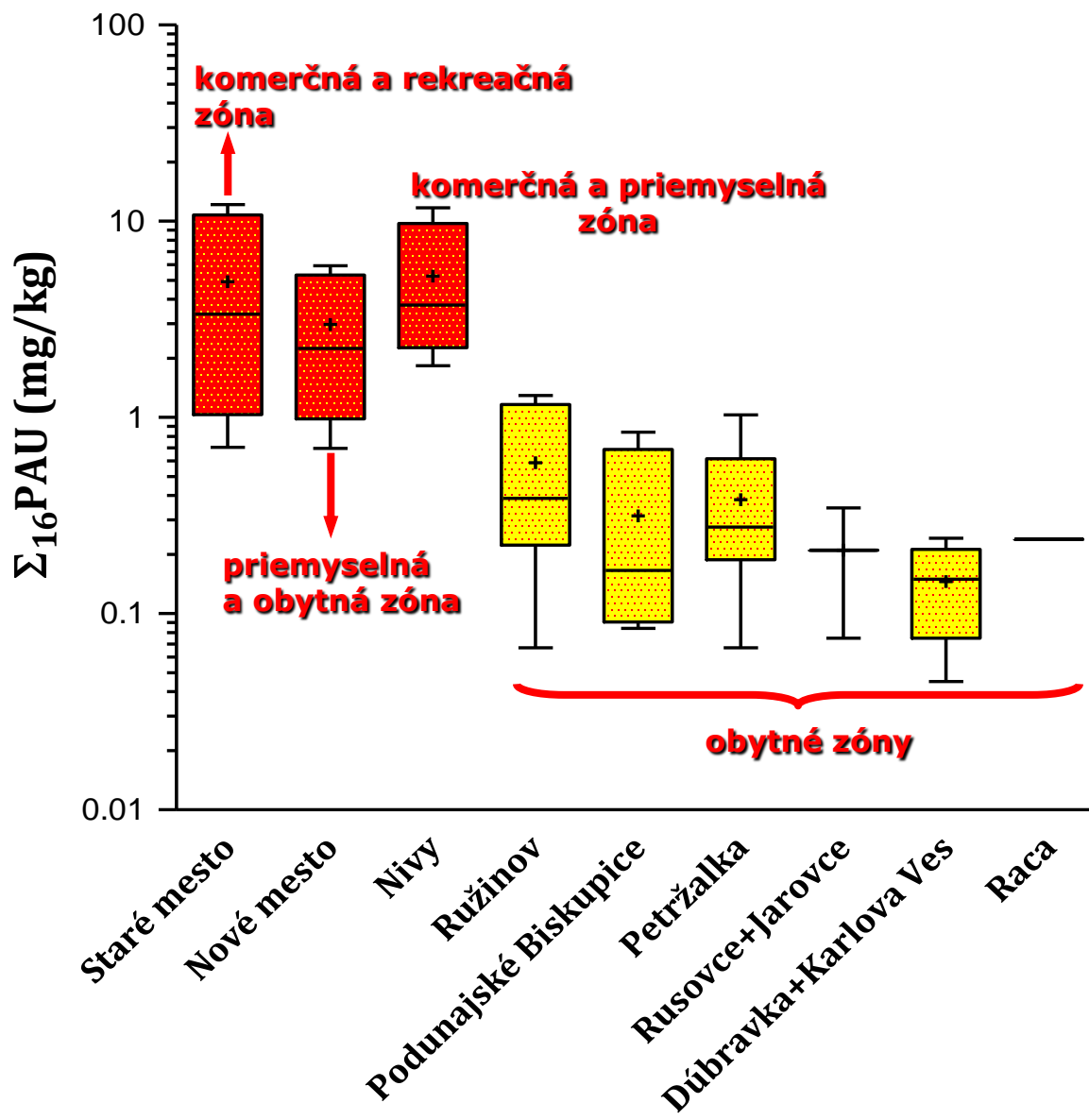
Druhá najvyššia koncentrácia sumy PAU – oblasť Pálenisko v II. obvode

PAU – Výskyt a Distribúcia



Priestorové rozloženie koncentrácií $\Sigma_{16}\text{PAU}$ naznačuje, že výskyt PAU súvisí aj s **historickým územným vývojom Bratislavy**

PAU – Výskyt a Distribúcia

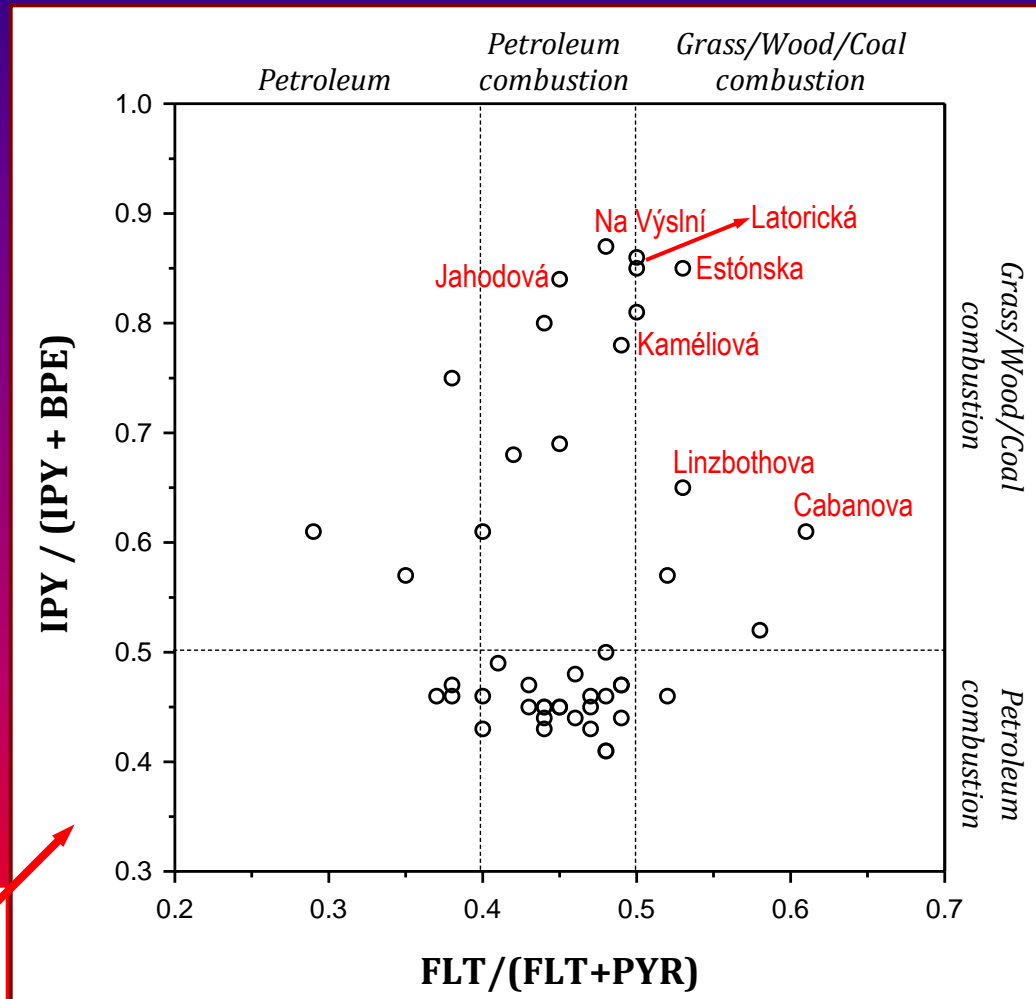


□ rozdiely v $\Sigma_{16} \text{PAU}$ sa začínajú zvyrazňovať, keď sa rozdelia podľa mestských častí

□ súvislosť s rozdielnym využívaním pôdy?

PAU – Identifikácia zdrojov

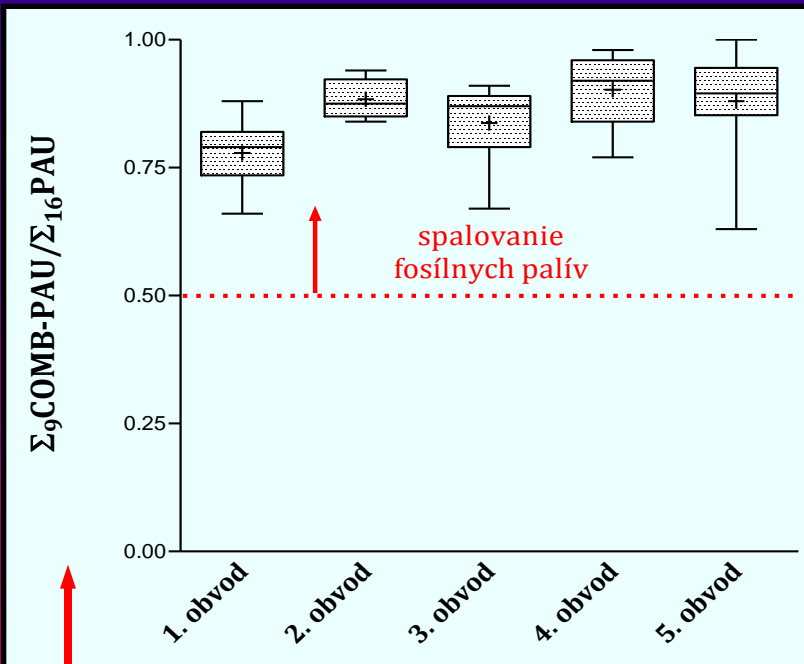
- Zdroje PAU boli identifikované na základe diagnostických pomerov jednotlivých PAU a viacfaktorovej štatistickej analýzy dát



Diskriminačný diagram diagnostických pomerov naznačuje, že **hlavným zdrojom PAU** v urbánnych pôdach z areálov materských škôl a ihrísk sú **emisie zo spaľovania palív (doprava)**

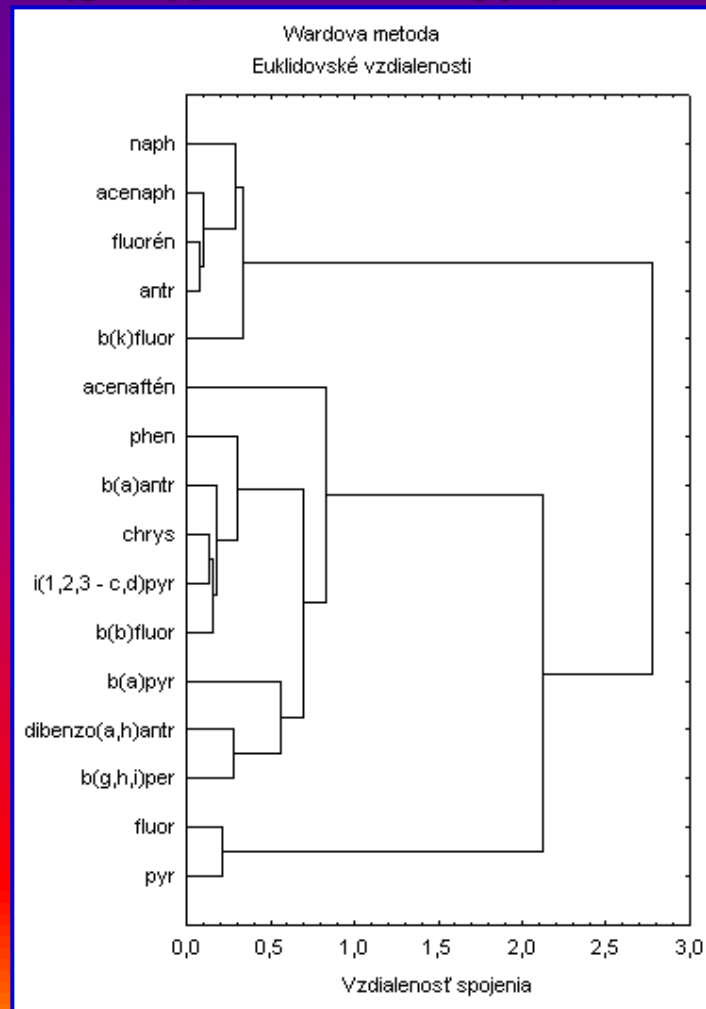
IPY = indeno(1,2,3-cd)pyrén; BPE = benzo(g,h,i)perylén; FLT = fluorantén; PYR = pyrén

PAU – Identifikácia zdrojov



Zhluková analýza ukazuje na 3 veľké skupiny PAU (1. ľahšie – naph-antr; 2. typické pre emisie z dopravy – phen-b(g,h,i)per; 3. fluor-pyr)

Keď je pomer $\Sigma_9\text{COMB-PAU}/\Sigma_{16}\text{PAU} > 0,5$ –
**hlavný zdroj je
spalovanie fosílnych
palív a biomasy**

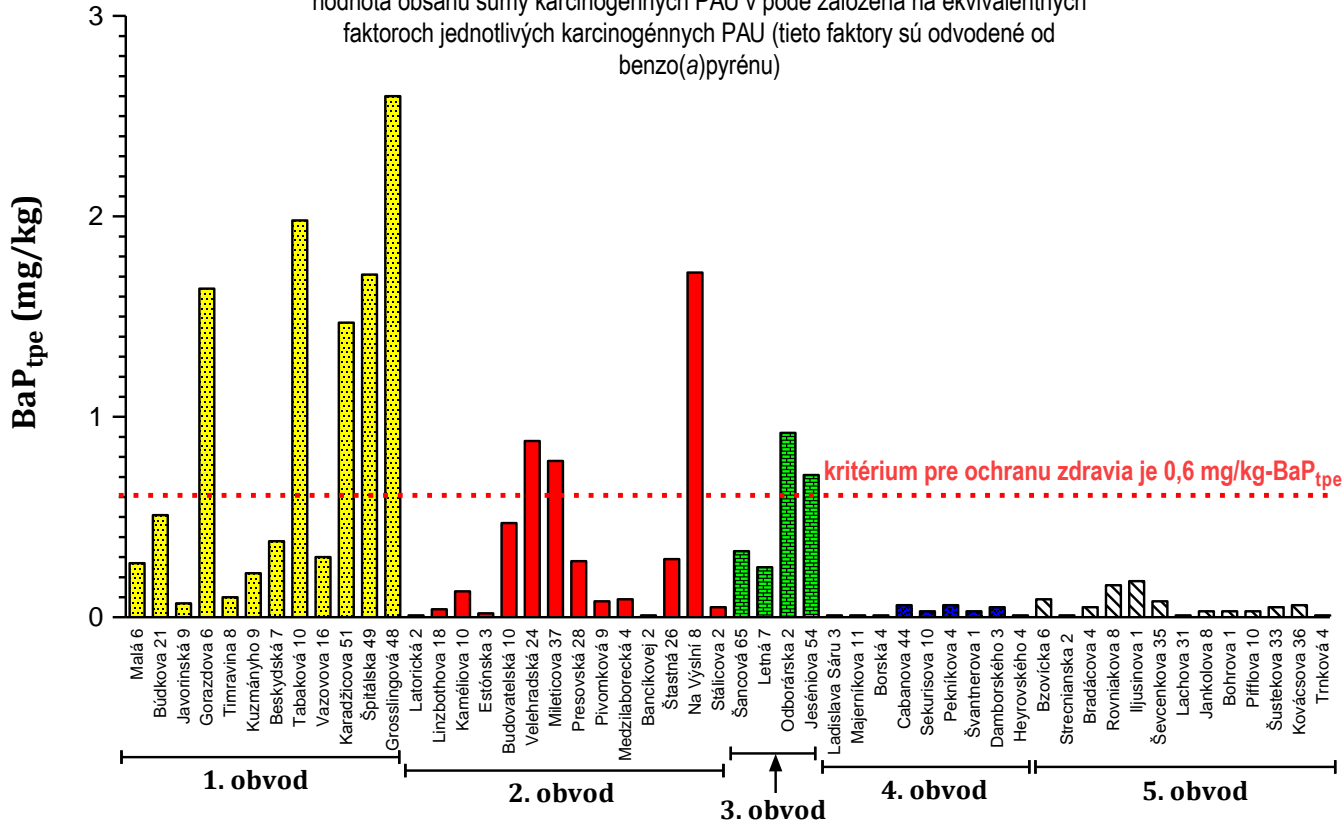


PAU – Hodnotenie rizika

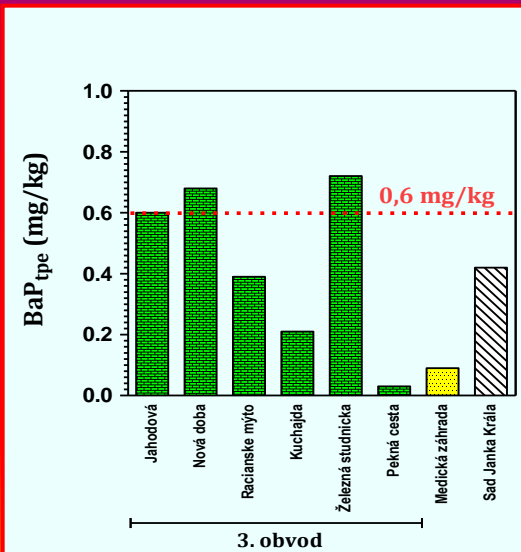
Materské školy

BaP_{tpe}

hodnota obsahu sumy karcinogénnych PAU v pôde založená na ekvivalentných faktoroch jednotlivých karcinogénnych PAU (tieto faktory sú odvodené od benzo(a)pyrénu)



Parky a zóny oddychu



PAU – Hodnotenie rizika

- Priebežné kvantitatívne hodnotenie rizika (PQRA) zahrňuje výpočet ILCR, čo je vzostupné celoživotné karcinogénne riziko

$$ILCR = (D_{ing} \times SF_{ing}) + (D_{inh} \times SF_{inh}) + (D_{derm} \times SF_{derm})$$

$$D_{ing} = \frac{C_S \times IR_S \times RAF_{oral} \times D_2 \times D_3 \times D_4}{BW \times LE}$$

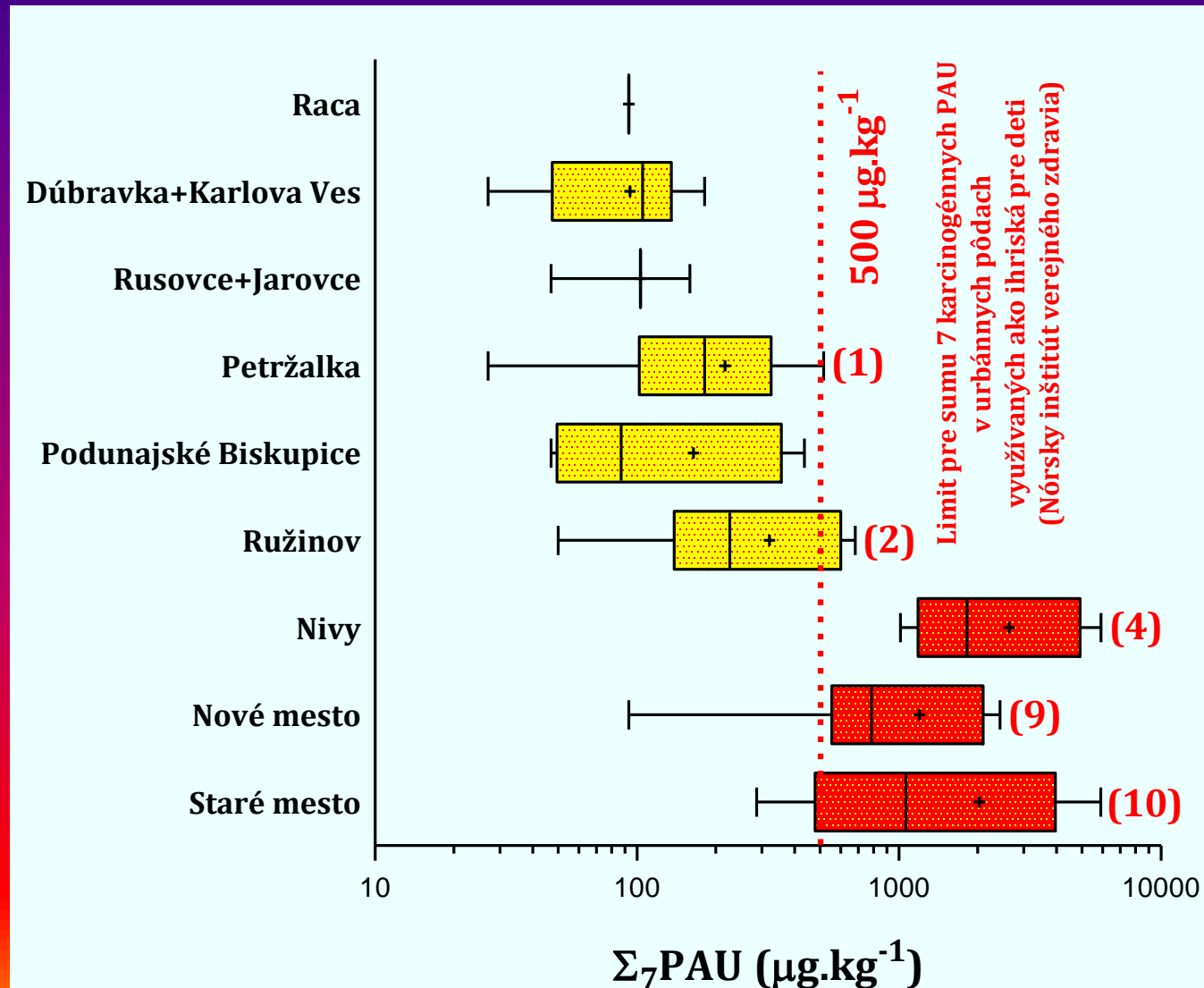
$$D_{inh} = \frac{C_S \times P_{air} \times IR_A \times RAF_{inh} \times D_1 \times D_2 \times D_3 \times D_4}{BW \times LE}$$

$$D_{derm} = \frac{C_S \times SA_H \times SL_H \times RAF_{derm} \times EF \times D_2 \times D_3 \times D_4}{BW \times LE}$$

- Hodnoty ILCR pre naše pôdne vzorky boli nízke ($7,39 \times 10^{-9}$ až $2,79 \times 10^{-6}$) – výrazne nižšie ako je prahová hodnota $ILCR \leq 1 \times 10^{-5}$ (*Health Canada, 2010*)

PAU - Hodnotenie rizika

V Nórsku existujú limitné hodnoty pre koncentráciu všetkých 16 PAU (Σ_{16} PAU), pre koncentráciu najviac karcinogénneho PAU (BaP) a pre koncentráciu 7 PAU (Σ_7 PAU) s karcinogénnymi účinkami (benz(a)antracén, chryzén, benzo(b)fluorantén, benzo(k)fluorantén, benzo(a)pyrén, indeno(1,2,3-cd)pyrén, dibenz(a,h)antracén)



PAU a Iné charakteristiky pôd

Korelačná matica pre vzájomný vzťah medzi typickými urbánnymi prvkami, ktorý je vyjadrený Spearmanovým korelačným koeficientom a hladinou významnosti (**veľmi významný**; **významný**; **málo významný**; ⁿnevýznamný)

	As	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Fe	TOC	pH	íl	prach	Σ_{16} PAU
As	1											
Cd	0,75	1										
Cu	0,56	0,54	1									
Hg	0,31	0,34	0,64	1								
Pb	0,29	0,34	0,71	0,77	1							
Zn	0,37	0,43	0,77	0,70	0,84	1						
Fe	0,54	0,55	0,61	0,25	0,29	0,48	1					
TOC	0,02n	0,21n	0,27	0,27	0,49	0,16n	0,07n	1				
pH	0,49	0,38	0,14n	0,02n	-0,16n	0,14n	0,24n	-0,60	1			
íl	0,06n	0,07n	-0,10n	-0,05n	-0,14n	-0,23n	0,02n	0,10n	-0,09n	1		
prach	0,43	0,45	0,20n	-0,05n	-0,08n	-0,13n	0,38	0,16n	0,21n	0,36	1	
Σ_{16} PAU	0,36	0,36	0,67	0,65	0,80	0,82	0,25n	0,27	0,12n	-0,25n	-0,1n	1

*„urbánne“
kovy*

Závery

- **H**oci koncentrácie skúmaných karcinogénnych polycyklických aromatických uhľovodíkov v pôdach materských škôl a ihrísk Bratislavy prekračujú v mnohých prípadoch (päťina vzoriek) limitnú hodnotu $BaP_{tpe} = 0,6 \text{ mg/kg}$, priebežná kvantitatívna riziková analýza nenaznačuje ohrozenie zdravia detí, hoci to neznamená úplne, že PAU v týchto pôdach nepredstavujú určité riziko pre zdravie

Závery

- **K**oncentrácie PAU sú najvyššie v pôdach z najstarších mestských častí (Staré mesto) a klesajú smerom k vonkajším mestským častiam – najnižšie obsahy sú v rezidenčných územiach a významným faktorom určujúcim ich obsahy v pôdach mesta je **územný vývoj Bratislavy** a **blízkosť veľkých bodových zdrojov znečistenia**

Viaceré detaily možno nájsť aj v tomto článku:

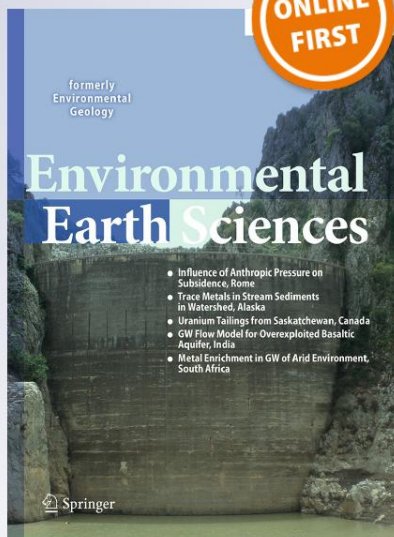
Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils from kindergartens and playgrounds in Bratislava, the capital city of Slovakia

Edgar Hiller, Lucia Lachká, Ľubomír Jurkovič & Jaroslav Vozár

Environmental Earth Sciences

ISSN 1866-6280

Environ Earth Sci
DOI 10.1007/s12665-014-3894-1



 Springer

Author's personal copy

Environ Earth Sci
DOI 10.1007/s12665-014-3894-1

ORIGINAL ARTICLE

Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils from kindergartens and playgrounds in Bratislava, the capital city of Slovakia

Edgar Hiller · Lucia Lachká · Ľubomír Jurkovič · Jaroslav Vozár

Received: 30 July 2014 / Accepted: 15 November 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract One of the most urgent environmental problems in the world is contamination of soils by a variety of chemical pollutants in urban regions. The main goal in this study was to determine concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (Σ_{16} PAHs) in soils in kindergartens and playgrounds because children are most often exposed to the soil surface. Totally, 61 surface soil samples (0–10 cm) were collected from the city of Bratislava and analyzed for basic soil properties and PAHs. The concentrations of Σ_{16} PAHs ranged from 45 to 12,151 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with a mean concentration of 2,064.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and correlated positively with total organic carbon contents of the soils (Spearman $r = 0.272$, $p < 0.034$). There were significant differences in PAH concentrations between the old inner part of the city and the younger outer part. Kindergartens and playgrounds with more contaminated soils are located in the oldest part of the city (i.e., city center). Source apportionment using PAH diagnostic ratios indicated that traffic was likely the primary source of PAHs in soils, but wood or coal combustion from domestic heating as an additional contamination source could not be excluded. The benzo(a)pyrene equivalent concentrations for carcinogenic PAHs (BaP_{TEQ}) in 21 % of the soil samples were higher than the Canadian risk-based soil criterion. Nevertheless, total incremental lifetime cancer risks of PAHs ranged from 7.39×10^{-9} to 2.79×10^{-6} , indicating

negligible risk for the health of children even in the most contaminated soils.

Keywords Polycyclic aromatic hydrocarbons · Urban soil · Contamination · Risk assessment · Slovakia

Introduction

Approximately half of the world's population lives in urban areas, where anthropogenic activities such as petrochemistry and usage of fossil fuels have resulted in the contamination of urban soils by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Wang 2013). Once deposited PAHs may remain in urban soils for many years because they are resistant to microbial and chemical degradation. Due to their persistence in the soil environment, PAHs may become concentrated over time, thereby posing a risk to human health and ecological functioning. It is well-known that some PAHs, such as benzo(a)anthracene, dibenzo(a,h)anthracene and benzo(a)pyrene, have the potential to cause cancer in a wide variety of vertebrate species including humans (Jacob 2008).

In comparison to rural soils and soils from remote sites, urban soils exhibit usually much greater concentrations of PAHs as a consequence of the additional, mainly anthropogenic inputs such as industrial and traffic emissions, and waste incineration. Edwards (1983) has reported that the typical endogenous concentrations of PAHs in soils range from 1 to 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and come from plant synthesis, forest and prairie fires, oil seeps and coal. However, the concentrations of PAHs in urban soils vary over several orders of magnitude and are generally 10 up to 100 times higher than those in unpolluted soils. For example, high levels of contamination with sixteen EPA priority PAHs in urban

E. Hiller (✉) · L. Lachká · Ľ. Jurkovič
Department of Geochemistry, Faculty of Natural Sciences,
Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina G,
842 15 Bratislava, Slovak Republic
e-mail: hiller@fns.uniba.sk

J. Vozár
Ecological Laboratories, EL Ltd., Radlinského 17A,
052 01 Spišská Nová Ves, Slovak Republic

Published online: 23 November 2014

 Springer

**Chcel by som poďakovať *Lucii Lachkej,*
Romanovi Tóthovi a *Ľubomírovi Jurkovičovi*
ktorí pracujú spolu so mnou na tomto
zaujímavom výskume**

**... a všetkým prítomným
ďakujem za pozornosť.**