

UTJECAJ ZAGAĐENOSTI ZRAKA NA SADRŽAJ 3,4-BENZPIRENA U SIROVOM SUNCOKRETOVOM ULJU

V. STEVČEVSKA i J. JOVANOVIĆ-KOLAR

*Tehnološko-metalurški fakultet, Skopje i
Tehnološki fakultet Sveučilišta, Zagreb*

Postavljena je prepostavka da je zagađenost zraka jedan od bitnih elemenata koji uslovjuju kontaminaciju biljnih ulja. Određivan je sadržaj 3,4-benzpirena u sirovom suncokretovom ulju, ekstrahiranom iz sjemena suncokreta, uzgajanog na različito kontaminiranim područjima, kao i u uzorcima zemlje, uzetih sa zasijanih površina. Isključeni su moguće utjecaji u periodu sazrijevanja sjemena (žetva, transport, skladištenje) pa do finalne industrijske prerade. Uzorci sjemena su ručno sabrani i laboratorijskom tehnikom priređeni uzorci ulja. Nađene količine 3,4-benzpirena u ulju, u količinama od 0,4—40,5 µg/kg ulja, pokazuju direktnu ovisnost o intenzitetu zagađivanja zraka. Relativno visoki sadržaj 3,4-benzpirena u uzorcima zemlje (29,3—900,0 µg/kg zemlje) ukazuju na veliku rezistentnost i mogućnost akumulacije ove karcinogene supstance.

S povećanjem broja motornih vozila u saobraćaju i postrojenja koja rade na pogon organskim gorivima, bilo u industriji ili domaćinstvima, povećava se zagađenje atmosfere ispusnim plinovima motornih vozila i plinovima koji nastaju sagorijevanjem organskih goriva. U vezi s tom pojavom često se govori o opasnosti od povećane količine ugljen-monoksida u zraku, a zanemaruje se paralelno stvoreni 3,4 benzpiren, koji je poznat među policikličkim aromatskim ugljikovodicima po svojoj jakoj karcinogenoj aktivnosti (1).

Poznato je da ovaj spoj nastaje kod nepotpunog sagorijevanja organskih goriva, u slučaju loše podešenih automobilskih motora, kod zapušenih ventila industrijskih instalacija ili gradskih sistema grijanja zbog nedovoljne regulacije itd. Zajedno s ispusnim plinovima izlazi u atmosferu i 3,4-benzpiren i taloži se u neposrednoj okolini zagađujući tako zemljište, otvorene vodene rezervoare, vegetaciju, te na taj način može postati ponovnim izvorom zagađenja (2).

U vezi sa zagađenjem vegetacije benzpirenom iz kontaminirane atmosfere provedena su mnoga ispitivanja. Tako su na primjer *Grimmer* i *Hillderbrandt* (3) ispitivali razne žitarice i pri tome konstatirali da su žitarice, koje su rasle u blizini industrije, imale povećani sadržaj benzpirena u odnosu na one koje su se razvijale u neindustrijskoj sredini. U nekim slučajevima ta je količina bila i dvadesetostruko veća.

Intenzivno zagađenje atmosfere gradova, pogotovo industrijskih centara, policikličkim aromatskim ugljikovodicima, među kojima se 3,4-benzpiren izdvaja svojom relativnom postojanošću u atmosferi, prinuđuju nas da se što točnije ustanovi njegovo daljnje djelovanje.

Naša ranija ispitivanja (4) pokazala su da nerafinirano suncokretovo ulje sadrži 3,4-benzpiren, i to u približno jednakim količinama, bez obzira na to da li je ulje dobiveno industrijskim ili laboratorijskim putem. Ispitivani uzorci ulja bili su uzeti iz iste partije sjemena. Rezultati ovih ispitivanja doveli su nas do zaključka da uzrok prisustva ove supstance u nerafiniranom ulju nije način dobivanja, tj. tehnologija nego neki vanjski faktori, koji djeluju već na samo sjeme. To mogu biti primjenjene operacije, kojima se podvrgava sjeme u periodu sazrijevanja do neposredne prerade (žetva, transport, sušenje i skladištenje). Ne može se isključiti i mogućnost, da izvjesna količina karcinogenih policikličkih aromatskih ugljikovodika prodre u sjeme iz okoliša u toku procesa sazrijevanja. U prilog toj pretpostavci govore podaci iz literature prema kojima je sjeme skupljeno ručno sa zasijane površine, sadržavalo veću količinu 3,4-benzpirena od sjemena uzgajanog u eksperimentalnim stanicama.

Smatrali smo stoga vjerovatnim da uzrok kontaminacije suncokretnog sjemena benzpirenom treba tražiti u zagađenoj atmosferi na području gdje se sjeme uzgaja. Stoga je cilj našega rada bio ispitati utjecaj zagađenosti zraka, a eventualno i zemljišta, na prisutnost benzpirena u suncokretovom sjemenu, odnosno ulju, na onom području na kojem je biljka uzgajana.

MATERIJAL I METODE

Za ispitivanje je uzeto pet uzoraka suncokretovog sjemena, s različitim rejonima Skoplja, uzimajući u obzir sanitarno-higijenske karakteristike industrijskih objekata, lociranih u tom području.

Uzorak 1 uzet je iz neposredne okoline velikog metalurškog poduzeća (Željezara) koja u svojim pogonima upotrebljava kao gorivo koks, kok-sni plin, mazut i lignit. Sagorijevni plinovi bez prethodnog pročišćavanja odlaze u atmosferu i zagađuju najbliža naselja — Butel i Sinđelić.

Uzorak 2 uzet je iz onog dijela grada gdje je lociran veći broj tvornica, koje koriste kao gorivo ugljen, i termoelektrična centrala koja radi na lignitu. U ovom rejonu nalaze se zasijane površine.

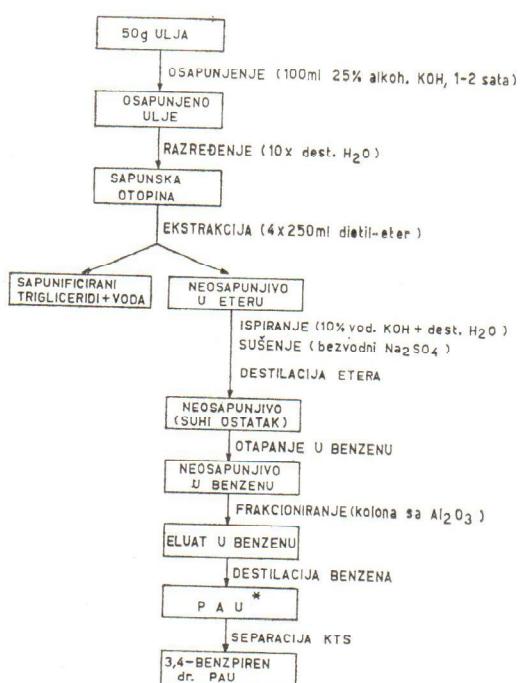
Uzorak 3 uzet je s područja ložionice, gdje je željeznička stanica glavni izvor zagađenja okoline benzpirenom.

Uzorak 4 uzet je s površine koja je udaljena 3—4 m od glavne cestovne saobraćajnice. Ovaj dio ceste je vrlo prometan, pogotovo u ljetnim mjesecima, kad je promet motornih vozila, koja se njime kreću, znatno povećan.

Uzorak 5 potječe iz relativno čiste sredine, sa sela udaljenog od industrijskih postrojenja, saobraćaja i drugih izvora zagađenja benzpirenom.

Svi uzorci sjemena su uzeti krajem augusta 1972. godine. Potječu iz iste vrste sjemena »VNIIMK 8931«, sabrani su sa zasijanih površina ručno, neposredno prije žetve.

Od sakupljenog sjemena sa svake lokacije uzet je prosječni uzorak. Sjeme je samljeveno u laboratorijskom mlinu i nakon toga je ekstrahirano 24 sata dietileterom u Soxletovom aparatu. Nakon što je izdestilirano otapalo na vodenoj kupelji, ulje je prosušeno u vakuum sušioniku kod 20°C i analiziramo po priloženoj shemi (sl. 1).



Sl. 1. Ekstrakcija i separacija 3,4-benzpirena

Na isti način su obrađeni i uzorci zemlje, uzeti sa zasijanih površina na kojima je rasla suncokretova kultura. Svaka proba uzeta je s površine od 0,5 cm², na dubini od 5 cm, i prosušena na sobnoj temperaturi. Za analizu je uzeta odvaga od 10 g. Ekstrakcija je provedena benzenom u Soxletovom aparatu, u trajanju od 4 do 5 sati. Benzenski ekstrakti su analizirani primjenjenom kromatografskom tehnikom (5).

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja ulja, ekstrahiranog iz sjemena suncokreta s različitim zasijanim površinama, na sadržaj 3,4-benzpirena prikazani su u tablici 1.

Tablica 1

Sadržaj 3,4-benzpirena u uzorcima suncokretnog sjemena i ulja sa različitim reona Skoplja

Uzorak	Karakteristika ispitivanog reona	Broj uporednih analiza	Srednji sadržaj 3,4-benzpirena μg/kg sjemena	Srednji sadržaj 3,4-benzpirena μg/kg ulja
1.	Reon metalurškog kombinata — željezara	4	16,2	40,5
2.	Reon industrijskog centra sa T E C	4	11,5	38,9
3.	Reon u blizini ložionice	3	7,2	18,2
4.	Pored autoputa — 10 km istočno od Skoplja	3	9,2	23,1
5.	Selo Rašće — udaljenost 20 km od Skoplja	4	0,16	0,4

U svim ispitivanim uzorcima pronađene su različite količine 3,4-benzpirena. Međutim, uzorci 1 i 2 pokazuju vidljivo povećanu količinu. S obzirom na to što ta dva uzorka potječu iz najzagadenije okoline industrijskim otpadnim plinovima, pokušali smo ispitati i zemljište s istih površina s kojih su uzeti uzorci sjemena za ekstrakciju i analizu.

Rezultati tih analiza prikazani su u tablici 2.

Tablica 2

Sadržaj 3,4-benzpirena u uzorcima zemlje sa ispitivanih reona

Uzorak	Karakteristika ispitivanog reona	Broj uporednih analiza	Srednji sadržaj 3,4-benzpirena μg/kg zemlje
1.	Reon metalurškog kombinata — željezara	3	900,0
2.	Reon industrijskog centra sa T E C	3	746,5
3.	Reon u blizini ložionice	4	168,1
4.	Pored autoputa — 10 km istočno od Skoplja	4	250,5
5.	Selo Rašće — udaljenost 20 km od Skoplja	4	29,3

Primjećuje se direktna ovisnost zagađivanja sjemena i zemlje o karakteru industrijskih poduzeća, lociranih u ispitivanim područjima. Što se tiče uzoraka 3 i 4 očekivali smo veću količinu 3,4-benzpirena na području ložionice. Međutim, uzorak 4 s površine pored ceste sadrži povećanu količinu benzpirena u odnosu na uzorak 3 za oko $80 \mu\text{g}/\text{kg}$. Ne bismo mogli sa sigurnošću tvrditi da su površine zasijane pored auto-puta zagađenije i da su uzrok tome ispusni plinovi motornih vozila, jer se ovaj dio ceste nalazi u smjeru Željezare. Iako je ta površina udaljena 10 km od izvora stalnog zagađenja, postoji mogućnost da je djelomično kontaminirana i plinovima iz Željezare. Prema literaturnim podacima zona zagađivanja karcinogenim materijama prelazi higijensko sanitarnu zaštitnu zonu. Maksimalna udaljenost ove zone iznosi 2 km, dok se utjecaj zagađenosti karcinogenim ugljikovodicima može ustanoviti na udaljenosti i do 15 km uz povoljne meteorološke uvjete. Zato je uzorak 4 dvostruko kontaminiран, no jače ispušnim plinovima motornih vozila.

Uzorak 5 s lokacije prilično udaljene od Skoplja (20 km), daleko od industrije i saobraćaja, koji uzrokuju prisustvo benzpirena u atmosferi, pokazuju minimalni sadržaj ove karcinogene materije. Budući da je to relativno čista sredina, to se i ovaj mali sadržaj 3,4-benzpirena može objasniti time da se materija koja zagađuje okolinu prenosi pod povoljnim meteorološkim uvjetima na tako velike udaljenosti. Naime, 3,4-benzpiren, kao slabo kemijski aktivni spoj, može se dugo zadržati u atmosferi. *Borneff i Fabijan* (6) govore o nekoj prirodnoj sintezi 3,4-benzpirena u biljnog svijetu. Kad bi imali uzorak suncokretove kulture, koji bi se razvijao u strogo kontroliranim uvjetima i u njemu našli ovu supstancu, onda bi se mogao naći odgovor na ovu pretpostavku. Međutim, i kad bi u prirodi dolazilo do takve sinteze 3,4-benzpirena, te količine bi svakako bile male u usporedbi s onim količinama koje su nađene u ispitivanim uzorcima.

Na kraju se može reći da zagađivanje atmosfere policikličkim aromatskim ugljikovodicima na području Skopja, sve većom industrijalizacijom i motorizacijom saobraćaja, znatno utječe na kontaminaciju suncokreto-vog sjemena 3,4-benzpirenom.

Literatura

1. Rohrlich, M., Suchow, P.: *Brot Gebäck*, 8 (1971) 145.
2. Ščerbak, N. P.: Avtoref. dis., Moskva, 1967.
3. Grimmer, G., Hilderbrandt, A.: *Z. Krebsforsch.*, 67 (1965) 272.
4. Stevčevska, V., Jovanović-Kolar, J.: III. Jugoslovanski kongres za čisto in uporabno kemijo, Ljubljana, 1972, Izvlečki referatov, IX—37.
5. Grigorenko, L. T. i sur.: *Prikl. Biokhim. Mikrobiol.*, 2 (1970) 142.
6. Borneff, I., Fabian, B.: *Arch. Hyg. Bakteriol.*, 150 (1966) 485.

Summary

THE INFLUENCE OF AIR POLLUTION ON THE CONTENT
OF 3,4-BENZPYRENE IN NONREFINED OIL OBTAINED FROM
SUNFLOWER SEEDS GROWN IN DIFFERENTLY POLLUTED AREAS

It is supposed that air pollution is one of crucial factors in contamination of vegetable oils.

The content of 3,4-benzpyrene was determined in nonrefined oil, obtained from sunflower seeds which were grown in areas with varying degree of pollution, and in the samples of soil taken from the same areas. Possible influences during the ripening of the seed (harvest, transport, storage) until the final industrial processing were excluded. Seed samples were hand collected and oil samples prepared under laboratory conditions.

The amount of 3,4-benzpyrene in oil ranges from 0.4—40.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ oil and shows direct relationship with the intensity of air pollution. A relatively high content of 3,4-benzpyrene in soil samples (29.3—900.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ soil) points at a high resistance and possibility of accumulation of this carcinogenic substance.

*Faculty of Technology and Metallurgy, Skopje
and Faculty of Technology, Zagreb*