

STANISŁAW BARAN, PATRYK OLESZCZUK, EWA BARANOWSKA

## WPŁYW POWODZI NA ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH (WWA) W BIELICOWEJ GLEBIE LEŚNEJ\*

### INFLUENCE OF FLOOD ON POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) CONTENT IN FOREST PODZOL SOIL

Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska, AR Lublin

*Abstract:* The study was aimed at evaluation of flood effect on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) content. Research was carried out in forest soil flooded in year 2001. The content of both 16 PAH sum and individual PAH forms depended on soil type. In the last sampling term, both in control soil and in flooded soil an increase in PAH sum reaching 50 and 26% respectively was noted. In both soils increase in total PAHs was determined by 4-, 5-, and 6-ring compounds. Different range of PAH content changes in investigated soils was most probably related with their physico-chemical properties.

*Key words:* PAHs, flood, soil, degradation, accident.

*Słowa kluczowe:* WWA, powódź, katastrofa, gleba, degradacja.

### WSTĘP

Przemiany zanieczyszczeń organicznych zależą od wielu czynników, wśród których istotną rolę grają właściwości gleb. Gleba jest dynamicznym układem ulegającym pod wpływem zróżnicowanych warunków odwracalnym bądź nieodwracalnym zmianom. W związku z nasilającymi się w ostatnich latach zjawiskami powodzi szczególnie ważne staje się poznanie jej wpływu na właściwości zalanych gleb. Zalanie gleb w wyniku powodzi może powodować biologiczne i chemiczne ich skażenie. Zanieczyszczeniami organicznymi obecnymi niemal we wszystkich elementach środowiska są wielopierś-

\*Praca naukowa finansowana ze środków MNiI w latach 2004–2006 jako projekt badawczy Nr 2 P04G 042 26.

cieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [Maliszewska-Kordybach 1993]. Wymienianym często w literaturze [Krein, Schorer 2000] istotnym źródłem WWA w glebach i wodach są spływy powierzchniowe z dróg i pól. Powódź jest pewnego rodzaju spływem, w wyniku którego zanieczyszczenia obecne w różnej postaci przenoszone są wraz z wodami na tereny objęte jej wpływem.

Celem pracy było określenie zmian zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w objętej powodzią glebie pod drzewostanem iglastym.

## MATERIAŁY I METODY

Badany teren objęty powodzią latem 2001 roku położony jest na obszarze południowo-wschodniej Polski (gmina Gorzyce, miejscowość Sokolniki). Ustąpienie wód powodziowych (08.08.2001), nastąpiło po 10 dniach od przerwania wału (29.07.2001) przeciwpowodziowego rzeki Trześniówka. Badaniami objęto gleby bielicoziemne wytworzone z piasku luźnego wyznaczając punkty badań na terenie zalanym i niezalany 10-letniego drzewostanu iglastego. Gleby charakteryzowały się zbliżonym składem granulometrycznym oraz nieznacznym zróżnicowaniem w obrębie profilu glebowego. W glebie nieobjętej powodzią frakcja 1–0,1 mm stanowiła 92%, frakcja 0,1–0,02 mm – 5%, frakcja < 0,02 – 3%. W glebie zalanej przez wody powodziowe poszczególne frakcje kształtowały się na poziomie odpowiednio 88, 8 i 4%. Do badań pobrano próbki gleb z głębokości 0–20 cm w terminach: w 2001 r. (sierpień – I, listopad – II), w 2002 r. (sierpień – III, listopad – IV) oraz w 2003 r. (listopad – V). W powietrznie suchych próbkach oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne (odczyn, sumę kationów zasadowych, kwasowość hydrolityczną, całkowitą zawartość węgla organicznego, zawartość azotu ogólnego, przyswajalne formy P, K i Mg) [Drozd i in. 1998] oraz zawartość WWA [Oleszczuk, Baran 2004]. Oznaczenie WWA dla każdej próbki wykonano trzykrotnie i jako wynik podano średnią arytmetyczną z tych oznaczeń. Analizę statystyczną wykonano przy wykorzystaniu programu ARSTAT (AR Lublin).

## WYNIKI I DYSKUSJA

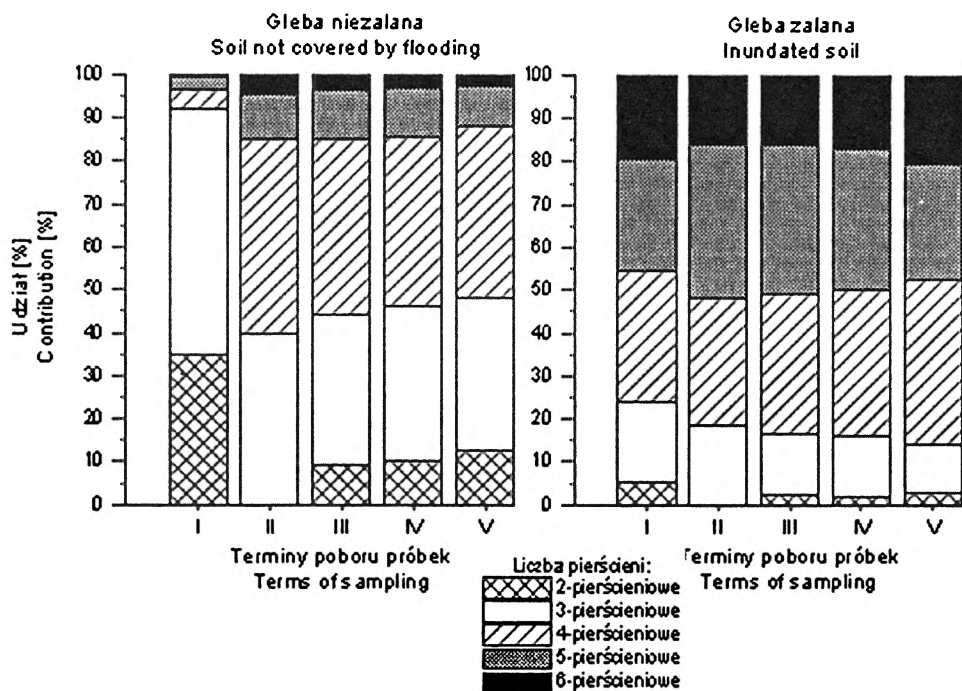
### Zawartość WWA w glebie po ustąpieniu wód powodziowych

Zawartość sumy 16 WWA w glebie zalanej bezpośrednio po ustąpieniu wód powodziowych wynosiła  $560 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$  i była o 20% niższa (tab. 1) aniżeli w glebie kontrolnej (nieobjętej powodzią). W obydwu glebach poziom sumy 16 WWA był charakterystyczny dla gleb o podobnym sposobie użytkowania [Wilcke, Zech 1997; Kraus i in. 2000; Weiss i in. 2000]. Oznaczona przez Krausa i in. [2000] zawartość 20 WWA w leśnych glebach Bawarii wahała się od 60 do  $2606 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ . Podobne wyniki uzyskali Weiss i in. [2000] w glebach leśnych Austrii. Wilcke i Zech [1997], prowadząc badania nad zawartością 20 WWA w glebach leśnych, zaobserwowali zróżnicowanie wynikające z lokalizacji. Na terenach o ograniczonej antropopresji zawartości WWA zbliżone były do wartości uzyskiwanych w niniejszych badaniach ( $550\text{--}674 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ ), natomiast w glebach terenów zurbanizowanych były wyraźnie większe ( $1383\text{--}7476 \mu\text{g} \times \text{kg}^{-1}$ ).

TABELA 1. Zawartość [g × kg<sup>-1</sup>] poszczególnych WWA w badanej glebie leśnej  
 TABLE 1. Content [g × kg<sup>-1</sup>] of individual PAHs in investigated forest soil

WWA PAHs	Gleba nieobjęta powodzią – Soil not covered by flooding					Gleba objęta powodzią – Inundated soil				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
Na	247,8±22,3	n.d.	100,2±11,0	114,7±10,3	135,6±10,8	31,1±3,1	n.d.	15,9±1,3	13,9±1,4	19,7±1,8
Ace	122,0±9,8	139,3±11,1	99,7±8,0	106,8±10,7	121,4±9,7	15,3±1,2	79,0±6,3	65,2±5,9	63,3±5,1	51,7±4,7
Ac	212,2±21,2	220,1±13,2	200,1±14,0	187,2±16,8	155,7±7,8	28,9±2,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fl	59,8±5,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	38,9±3,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fen	5,7±0,4	75,7±5,3	66,8±4,0	72,8±4,4	89,4±6,3	15,0±1,2	15,5±1,1	19,7±2,0	21,2±1,7	15,2±1,2
Ant	5,4±0,4	18,7±1,5	25,7±2,3	26,7±1,6	22,9±1,8	5,4±0,5	4,8±0,4	7,7±0,6	9,8±0,9	14,9±1,3
Fln	18,3±1,1	259,9±20,8	217,4±15,2	194,4±13,6	159,7±9,6	74,0±5,2	66,0±4,0	88,3±6,2	83,8±7,5	90,2±9,0
Pir	5,5±0,3	160,1±9,6	122,7±9,8	124,1±9,9	126,5±7,6	30,7±1,5	24,9±2,2	39,4±2,8	42,6±3,4	49,5±3,5
BaA	3,3±0,2	58,9±2,9	52,1±4,2	55,7±2,8	69,8±5,6	33,9±2,0	42,1±2,9	49,7±4,0	53,6±3,2	60,7±3,6
Ch	3,2±0,3	41,2±3,3	59,7±3,0	62,3±3,7	76,6±5,4	31,5±2,5	28,3±1,7	33,2±3,0	43,2±3,0	69,7±5,6
BbF	4,6±0,3	71,6±5,7	66,4±6,0	57,8±5,2	45,4±4,1	22,1±2,0	107,3±9,7	100,3±10,0	89,5±8,1	75,7±5,3
BkF	8,1±0,5	11,6±1,0	15,8±1,6	17,6±1,2	21,8±1,3	61,9±4,3	24,3±1,9	49,4±4,0	55,4±5,0	61,2±5,5
BaP	8,3±0,6	37,2±2,6	42,3±3,4	45,7±3,7	34,8±2,4	64,2±4,5	61,9±4,3	79,8±6,4	72,8±5,8	55,7±4,5
DahA	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BghiP	3,7±0,3	24,7±2,0	21,8±1,7	18,2±1,5	15,6±1,1	28,8±2,3	37,1±2,2	44,6±4,0	49,1±3,4	62,8±3,8
Ind	n.d.	25,1±2,3	20,1±1,4	17,7±1,2	13,7±0,7	78,0±3,9	47,2±2,8	57,5±4,6	62,3±4,4	79,6±5,6
16 WWA	708±63,1	1141±81,4	1111±85,6	1102±86,7	1088,9±74,2	560±39,4	538±39,6	651±54,6	661±52,9	707±55,3

Na – Naftalen, Ace – Acenaftylen, Ac – Acenaften, Fl – Fluoren, Fen – Fenantren, Ant – Antracen, Fln – Fluoranten, Pir – Piren, Ba0A – Benz[a]antracen, Ch – Chryzen, BbF – Benzo[b]fluoranten, BkF – Benzo[k]fluoranten, BaP – Benzo[a]piren, DahA – Dibenz[ah]antracen, BghiP – Benzo[ghi]perylen, Ind – Indeno[1,2,3-cd]piren; n.d. – nie oznaczono – not detected; ± – odchylenie standardowe – standard deviation error (SD)



RYSUNEK 1. Udział [%] poszczególnych WWA (pod względem liczby pierścieni) w badanych glebach  
FIGURE 1. Contribution [%] of individual PAHs (with respect to the number of rings) in the investigated soils

Mimo niewielkiej różnicy w zawartości sumy WWA (tab. 1) między badanymi glebami, w pierwszym terminie badań zaznaczyła się istotna statystycznie różnica w składzie grupowym tych związków (rys. 1). W glebie kontrolnej dominowały 2- i 3-pierścieniowe WWA, stanowiące 92% wszystkich oznaczanych związków. Największym udziałem charakteryzowały się: naftalen (35%), acenaften (30%) oraz acenaftylen (17,2%). Udział związków 5- i 6-pierścieniowych wynosił odpowiednio 3,0 i 0,5%. Zupełnie odmiennie przedstawiał się profil WWA w glebie objętej powodzią. Dominowały w niej węglowodory 5- i 6-pierścieniowe stanowiące odpowiednio 27 i 19%, podczas gdy udział związków 2- i 3-pierścieniowych nie przekraczał 24%.

Uzyskane wyniki świadczą o niekorzystnym wpływie powodzi na skład grupowy WWA, polegający na zwiększeniu (nawet kilkakrotnym) zawartości związków mutagennych i kancerogennych. Na podstawie przedstawionych danych należy przypuszczać, że w wyniku powodzi, związki lekkie (2- lub 3-pierścieniowe) charakteryzujące się znaczną (w porównaniu z innymi WWA) rozpuszczalnością w wodzie zostały wypłukane w głąb profilu, podczas gdy węglowodory 4–6-pierścieniowe naniesione przez wody powodziowe zostały związane w glebie. Na taką interpretację obserwowanego zjawiska wskazuje niemal dziesięciokrotnie mniejsza zawartość 5- i 6-pierścieniowych WWA w glebie nieobjętej powodzią.

## Kształtowanie się zawartości WWA w badanym okresie

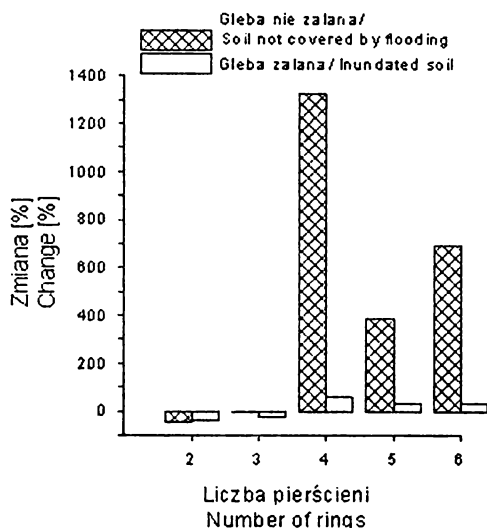
W tabeli 1 przedstawiono kształtowanie się zawartości sumy WWA w badanych glebach w zależności od terminu badań. W glebie nieobjętej powodzią po 3 miesiącach od rozpoczęcia badań (termin II) stwierdzono istotny ( $P \leq 0,05$ ) wzrost zawartości opisywanych związków (tab. 1). W późniejszych terminach zmiany w ich zawartości nie były istotne statystycznie. W glebie objętej powodzią istotna statystyczna zmiana zawartości sumy 16 WWA zaznaczyła się dopiero w III terminie badań, a późniejsze zmiany zawartości WWA mimo widocznego wzrostu (tab. 1) nie były istotne.

Zwiększenie (o ponad 60%) zawartości WWA w glebie nieobjętej powodzią w drugim terminie badań determinowane było przede wszystkim zmianą zawartości związków 3-, 4- i 5-pierścieniowych (tab. 1), w tym przede wszystkim: fenantrenu, pirenu, benzo[a]antracenu, chryzenu i benzo[b]fluorantenu. Zwiększenie zawartości WWA obserwowane w glebie objętej powodzią w III terminie badań charakteryzowało się jedynie 16-procentowym wzrostem sumy 16 WWA determinowanym głównie przez benzo[b]fluoranten i benzo[ghi]perylen.

Na rysunku 1 przedstawiono kształtowanie się udziału WWA w glebach podczas całego okresu badań. W celu oceny intensywności zmian badanych związków przeprowadzono analizę statystyczną opartą na współczynnikach zmienności. Największą dynamiką zmian zawartości charakteryzował się naftalen (97,1 i 77,1% odpowiednio w glebie nieobjętej i objętej powodzią). Zbliżone wartości w obydwu glebach (23,0 i 19,5%) notowano również dla związków 3-pierścieniowych. W przypadku pozostałych grup WWA, tj. 4–6-pierścieniowych w glebie kontrolnej notowano kilkakrotnie wyższe współczynniki zmienności aniżeli w glebie objętej powodzią.

Oceniając zmianę zawartości oznaczanych związków po 27 miesiącach od rozpoczęcia badań, w glebie kontrolnej (nieobjętej powodzią) stwierdzono ponad 50% wzrost zawartości sumy 16 WWA. Jedynie w przypadku związków 2- i 3-pierścieniowych notowano obniżenie się ich zawartości odpowiednio o 45 i 4%. W przypadku związków 4-, 5- i 6-pierścieniowych zaobserwowano natomiast odpowiednio 13-, 4- i 7-krotne zwiększenie się ich zawartości (rys. 2). Mniejsze wartości współczynników zmienności oznaczanych ksenobiotyków notowano w glebie objętej powodzią. W przypadku sumy WWA stwierdzono o połowę mniejszy (26,2%) wzrost ich zawartości w ostatnim terminie badań w stosunku do początku doświadczenia. Podobnie jak w glebie nieobjętej powodzią wzrost zawartości sumy WWA determinowany był przez 4–6-pierścieniowe WWA (rys. 2, tab. 1). W przypadku związków 2- i 3-pierścieniowych notowano obniżenie się ich zawartości odpowiednio o 36,7 i 21,0%.

Trudno jest wytłumaczyć tak dużą dynamikę obserwowanych zmian, przede wszystkim w glebie nieobjętej powodzią. Prowadzone wcześniej badania [Baran, Oleszczuk 2003], jak również badania innych autorów [Aamot i in. 1996] wskazują, że na obszarach o ograniczonej antropopresji głównym źródłem WWA jest depozycja atmosferyczna. W cytowanych badaniach [Baran, Oleszczuk 2003] nie notowano jednak – w przeciągu kilku lat – zmian w zawartości poszczególnych WWA większych aniżeli kilka procent. Znacznej dynamiki zmian w początkowym okresie badań należy dopatrywać się we właściwościach fizyko-chemicznych badanych gleb. Analizując



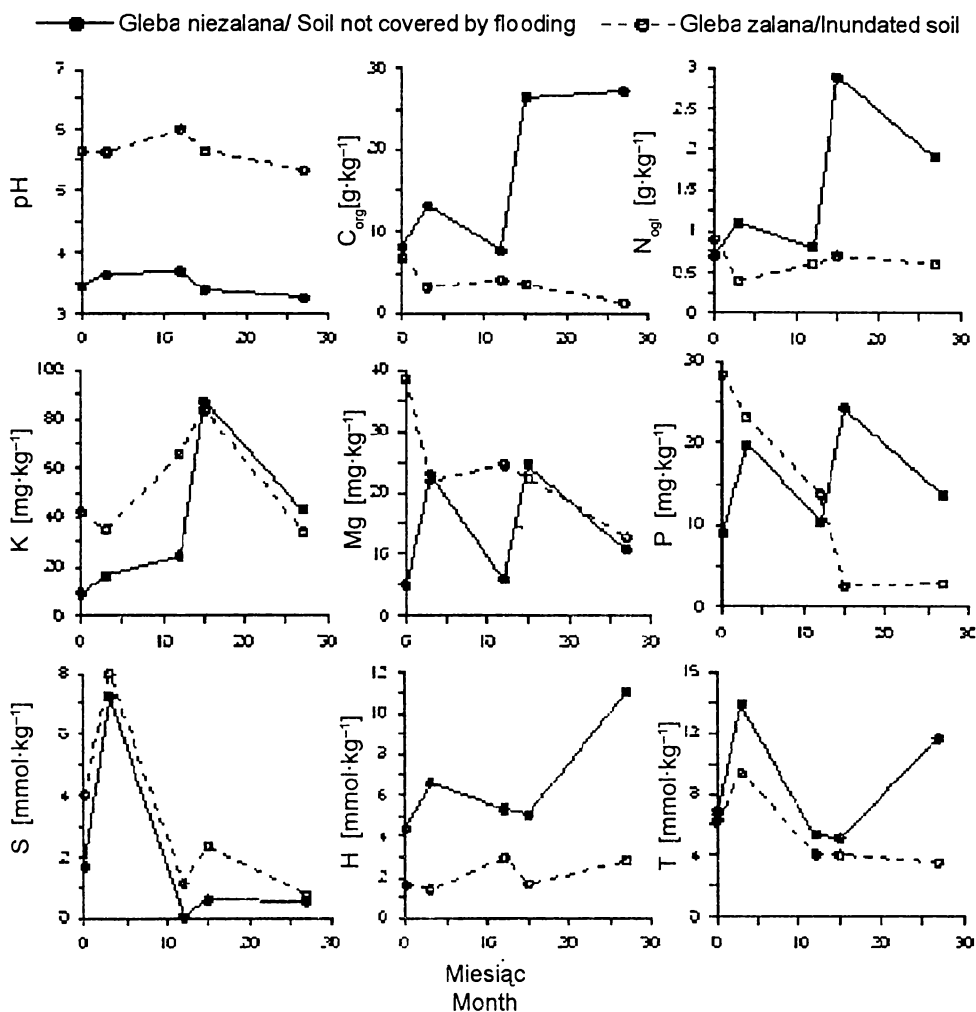
RYSUNEK 2. Zmiana [%] zawartości WWA (w zależności od liczby pierścieni) w ostatnim terminie badań w stosunku do I terminu badań  
 FIGURE 2. Change [%] of PAHs (with respect to the number of rings) in last term of experiment in relation to I experiment period

degradację większości WWA. Również wcześniejsze badania autorów [Oleszczuk, Baran 2003] wykazały, że degradacja WWA intensywniej przebiega w glebach bogatszych we wspomniane makroelementy. Na ograniczenie degradacji WWA w glebie kontrolnej może również wskazywać wyraźnie większa aniżeli w glebie objętej powodzią zawartość węgla organicznego (rys. 3), który ogranicza biodostępność zanieczyszczeń organicznych [White i in. 1999]. Na podstawie przedstawionych informacji obserwowane różnice w kształtowaniu się zawartości WWA w badanych glebach należy wiązać z różną intensywnością degradacji opisywanych ksenobiotyków, co najprawdopodobniej wynika z różnych właściwości badanych gleb.

## WNIOSKI

1. Gleba objęta powodzią mimo podobnej zawartości sumy 16 WWA w stosunku do gleby kontrolnej, charakteryzowała się wyraźnie większym udziałem związków 5- i 6-pierścieniowych.
2. W obydwu badanych glebach stwierdzono w badanym okresie zwiększenie zawartości sumy 16 WWA, przy czym w glebie objętej powodzią był on o połowę mniejszy aniżeli w glebie niezalanej.
3. Zwiększenie zawartości sumy 16 WWA determinowany był głównie przez związki 4-, 5- i 6-pierścieniowe. W przypadku większości związków 2- i 3-pierścieniowych notowano zmniejszenie się ich zawartości.

dane przedstawione na rysunku 3 wyraźnie widać zróżnicowanie w obrębie tych właściwości w zależności od gleby. W glebie kontrolnej notowano większe wartości w porównaniu z glebą nieobjętą powodzią w przypadku: odczynu, sumy kationów zasadowych oraz przyswajalnych form Mg, K i P (w początkowym okresie badań). Odczyn gleby jest istotnym czynnikiem decydującym o jej aktywności biologicznej. Maliszewska-Kordybach [1993] odnotowała, że obniżenie pH gleby wpływa na wzrost trwałości WWA. Oleszczuk i Baran [2005] również często notowali ujemną zależność między zmianą zawartości WWA a odczynem gleby użyźnionej osadem ściekowym. Poza odczynem gleby na aktywność mikrobiologiczną wpływają również składniki odżywcze. Liebeg i Cutright [1999], stwierdzili pozytywny wpływ przyswajalnych form P i K na



RYSUNEK 3. Kształtowanie się właściwości fizyko-chemicznych badanych gleb leśnych  
 FIGURE 3. Changes of physico-chemical properties in investigated forest soils

4. Odmienny kierunek kształtowania się zawartości WWA w badanych glebach mógł być związany ze zróżnicowaniem ich właściwości fizyko-chemicznych, które istotnie determinują przemiany opisywanych ksenobiotyków w środowisku.

## LITERATURA

- AAMOT E., STEINNES E., SCHMID R. 1996: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: impact of long range atmospheric transport. *Environ. Poll.* **92**: 275–280.  
 BARAN S., OLESZCZUK P. 2003: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie lekkiej w zależności od źródeł emisji. *Rocz. Glebozn.* **3**: 49–60.

- DROZD J., LICZNAR M., LICZNAR S.E., WEBER J. 1998: Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii. Wydaw. AR, Wrocław.
- KRAUS M., WILCKE W., ZECH W. 2000: Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* **110**: 79–88.
- KREIN A., SCHORER M. 2000: Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments. *Water Res.* **34**: 4110–4115.
- LIEBEG E.W., CUTRIGHT T.J. 1999: The investigation of enhanced bioremediation through the addition of macro- and micronutrients in a PAH contaminated soil. *Intern. Biodeter. Biodegrad.* **44**: 55–64.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1993: Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. IUNG Puławy.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2003: Degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in soil polluted with aircraft fuel. *Pol. J. Environ. Stud.* **12**: 431–437.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2004: Application of solid-phase extraction to determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge. *J. Hazard Matter* **113**: 237–245.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2005. Kinetics of PAHs losses and relationships between PAHs properties and properties of soil in sewage sludge-amended soil. *Polycyc. Arom. Comp.* **25**: 245–269.
- WEISS P., LORBEER G., SCHARF S. 2000: Regional aspects and statistical characterisation of the load with semivolatile organic compounds at remote Austrian forest sites. *Chemosphere* **40**: 1159–1171.
- WHITE J.C., HUNTER M., NAM K., PIGNATELLO J.J., ALEXANDER M. 1999: Correlation between biological and physical availabilities of phenanthrene in soils and soil humin in aging experiments. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**: 1720–1727.
- WILCKE W., ZECH W. 1997: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest floors of the Northern Czech Mountains. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **160**: 573–579.

*Dr Patryk Oleszczuk*

*Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska, AR Lublin*

*ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin*

*patryk.oleszczuk@ar.lublin.pl*