

JACEK PRANAGAL<sup>1</sup>, PATRYK OLESZCZUK<sup>2</sup>

## WPLYW INTENSYWNEGO UŻYTKOWANIA ROLNICZEGO NA ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W WIERZCHNIEJ WARSTWIE WYBRANYCH GLEB LESSOWYCH\*

### INFLUENCE OF INTENSIVE AGRICULTURAL USE ON THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SURFACE LAYER OF SELECTED LOESS SOILS

<sup>1</sup>Institut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska, <sup>2</sup>Pracownia Rekultywacji  
Gleb i Gospodarki Odpadami, IGiKŚ, Akademia Rolnicza w Lublinie

*Abstract:* The aim of the study was to determine the influence of use of soils on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Two soils developed from loess were selected to the study. Samples were collected from apple orchards, hop-gardens and arable fields. The low and very low contents of PAHs were found in the soils studied. Low molecular weight compounds were predominant. The results obtained lead to the conclusion that the influence of soil management on the PAHs content depended mainly on the type of soil. Each type of soil was characterized by a different profile of PAHs.

*Słowa kluczowe:* WWA, rolnicze użytkowanie gleby, trwałe zanieczyszczenia organiczne.

*Key words:* PAHs, agricultural soil use, persistent organic pollutants.

### WSTĘP

Przemiany zanieczyszczeń organicznych zależą od wielu czynników, wśród których istotną rolę odgrywają właściwości gleb [Maliszewska-Kordybach 1999; Aitken, Long 2004; Oleszczuk 2004]. Gleba jest dynamicznym układem ulegającym odwracalnym bądź nieodwracalnym zmianom pod wpływem zróżnicowanych warunków. Zanieczyszczenia organiczne obejmują szereg związków o zróżnicowanych właściwościach, wśród

\* Praca naukowa finansowana w latach 2004–2007 ze środków budżetowych MNiI jako projekt badawczy Nr 2 P06R 059 26.

których istotną grupę stanowią wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) obecne ze względu na pochodzenie niemal we wszystkich elementach środowiska [Maliszewska-Kordybach 1999]. W wyniku ciągłego nagromadzania się WWA w glebach [Jones i in. 1989; Tang i in. 2005] istnieje realne zagrożenie akumulacji tych związków w roślinach [Oleszczuk, Baran, 2005a] oraz ich migracji w głąb profilu glebowego [Oleszczuk, Baran 2005b]. W związku z kancerogennymi i/lub mutagennymi właściwościami większości z nich konieczna jest wnikliwa analiza przemian WWA w glebach, ze szczególnym uwzględnieniem potencjalnego wpływu na organizm człowieka. O ile w licznych pracach [Macek i in. 2000; Oleszczuk, Baran 2006] wykazano istotny wpływ roślin na przemiany WWA w glebach, o tyle w literaturze niewiele jest informacji na temat ich losu w różnych systemach uprawy. W związku z tym, celem niniejszej pracy było porównanie zawartości WWA w poziomach próchnicznych gleb o zróżnicowanej intensywności wieloletniego rolniczego użytkowania.

## MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Badania zlokalizowano na terenie dwóch mezoregionów: Grzędy Sokalskiej (czarnoziem niezdegradowany wytworzony z lessu) oraz Płaskowyżu Nałęczowskiego (gleba płowa typowa wytworzona z lessu). W każdym objętym badaniami mezoregionie wybrano po trzy obiekty o intensywnym sposobie wieloletniego rolniczego użytkowania, tj. ponad 20-letnie sady jabłoniowe, ponad 20-letnie chmielniki oraz przynajmniej stuletnie pola uprawne o dowolnym zmianowaniu.

W analizowanych sadach i chmielnikach stosowano tradycyjne systemy uprawy. W sadach utrzymywano ugór herbicydowy w rzędach drzew za pomocą herbicydów triazynowych (simazyny – Azotopu) i murawę w międzyrzędziach. Badane sady były nawożone wyłącznie azotem w formie saletry amonowej (34%), corocznie zwykle w dawce  $100 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \text{ N}$ . Środki do walki z chorobami drzew i szkodnikami stosowano zgodnie z zaleceniami dla produkcyjnych sadów jabłoniowych. W chmielnikach stosowano corocznie wysokie nawożenie mineralne, w ilości zależnej od zasobności gleby (w  $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$  NPK: 120–200 N, 60–80  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 130–200  $\text{K}_2\text{O}$ ), chemiczne środki ochrony roślin i mechaniczne ugorowanie międzyrzędzi. Na polach uprawnych jako podstawowe nawożenie mineralne stosowano saletrę amonową, superfosfat i sól potasową w dawkach zależnych od zasobności gleby i od wymagań konkretnej rośliny. Pestycydy stosowano tylko sporadycznie, w niewielkich dawkach.

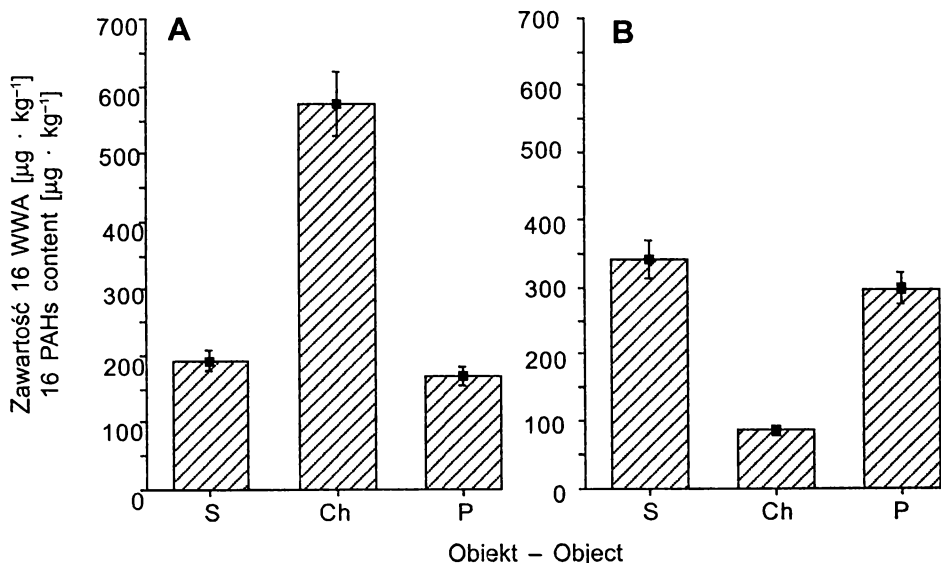
Próbki glebowe do badań pobrano w okresie letnim 2004 roku. Pobierano je z następujących miejsc: sad – pas herbicydowy między drzewami, chmielnik – z rzędu między karpami; pole – z pszenicy ozimej z międzyrzędzia. Probki gleby pobierane były z poziomu próchnicznego (Ap) z warstwy 0–10 cm. Glebę wysuszono w temperaturze pokojowej i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanych próbkach oznaczono zawartość WWA metodą HPLC-UV [Oleszczuk, Baran 2004]. Oznaczono również odczyn badanych gleb – w  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl oraz zawartość węgla organicznego i azotu ogółem.

Różnice między średnimi sprawdzono testem t, a istotność wyników – metodą analizy wariancji. Związek między zawartością WWA w glebie a fizyko-chemicznymi właściwościami gleb określano na podstawie współczynników korelacji Pearsona, oceniając istotność na poziomie  $\alpha \leq 0,05$ .

## WYNIKI I Dyskusja

## Suma zawartości WWA

Suma zawartości 16 analizowanych WWA wyraźnie zależała od sposobu użytkowania, ale również od typu gleby. W poziomie Ap w czarnoziemie najwyższą zawartość oznaczanych związków odnotowano w chmielniku ( $573,9 \pm 47,4 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Oznaczona zawartość WWA była ponad trzykrotnie większa aniżeli w dwóch pozostałych obiektach (rys. 1A). Wartości uzyskane w przypadku sadu (S) i pola uprawnego (P) nie różniły się istotnie statystycznie. W poziomie Ap w glebie płowej zaobserwowano tendencję odwrotną. Najniższą zawartością WWA charakteryzowała się gleba pobrana z obszaru chmielnika, podczas gdy wartości najwyższe (nieistotnie różne) odnotowano w glebach sadu i pola uprawnego. Z prezentowanych danych można wnioskować, że wpływ sposobu rolniczego użytkowania na zawartość WWA w glebie wyraźnie zależy od jej typu. Wybrane w doświadczeniu gleby znacznie różniły się pod względem zawartości węgla organicznego oraz odczynu. W poziomie Ap czarnoziemowi stwierdzono ponad dwukrotnie większą zawartość materii organicznej aniżeli w glebie płowej (tab. 1). Ilość materii organicznej w glebie, jak też jej skład i właściwości mogą wpływać na przemiany wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych [Pignatello 1998; Chefetz i in. 2000]. Brak istotnych zależności między zawartością WWA a węglem organicznym wskazuje, że decydującą rolę w kształtowaniu się poziomu WWA w



RYSUNEK 1. Zawartość 16 WWA w badanych glebach: A – czarnoziem, B – gleba płowa typowa; S, Ch, P – odpowiednio sad jabłoniowy, chmielnik i pole uprawne  
 FIGURE 1. The 16 PAHs content in investigated soils: A – Haplic Phaeozem, B – Haplic Luvisol; S, Ch, P – apple orchards, hop garden and arable fields respectively

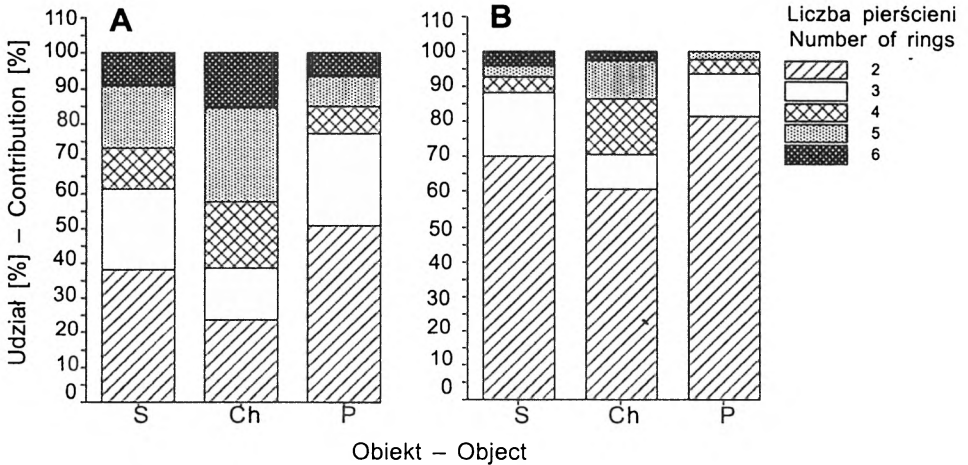
TABELA 1. Wybrane właściwości fizyko-chemiczne w poziomach Ap badanych gleb  
 TABLE 1. The some physico-chemical properties in horizons Ap of investigated soils

Właściwości Properties	Czarnoziem (Z) – Haplic Phaeozem (Z)			Gleba płowa (L) – Haplic Luvisol (L)		
	S	Ch	P	S	Ch	P
Corg [g · kg <sup>-1</sup> ]	23,4	20,4	16,8	12,3	10,3	7,2
Nog [g · kg <sup>-1</sup> ]	2,24	2,44	2,24	1,64	1,68	1,25
C/N	10,4	8,4	7,5	7,5	6,1	5,8
pH (w KCl)	6,1	6,0	5,7	5,6	5,8	5,0

Corg – węgiel organiczny, total organic carbon; Nog – azot ogólny, total content of nitrogen;  
 S – sad jabłoniowy, apple orchard; Ch – chmielnik, hop garden; P – pole uprawne, arable field

analizowanych glebach odgrywa charakter ich użytkowania poprzez tworzenie specyficznych warunków biochemicznych sprzyjających degradacji/akumulacji badanych związków.

Prezentowane w literaturze badania zawartości WWA w glebach użytkowanych rolniczo ograniczają się jedynie do określania poziomu tych związków w glebach uprawnych [Jones i in. 1989; Maliszewska-Kordybach 1993; LABO 1995; Saison i in. 2004], rzadziej użytkach zielonych [Maliszewska-Kordybach 1993; Jones i in. 1989]. Brak jest zupełnie prac dotyczących porównania zawartości WWA w glebach o innym rolniczym sposobie użytkowania. Dane z raportu LABO [1995] dotyczące oznaczeń zawartości WWA w glebach Niemiec wskazują na większą zawartość tych związków w glebach użytków zielonych aniżeli w glebach ornym. Maliszewska-Kordybach [1993]



RYSUNEK 2. Udział poszczególnych grup WWA w badanych glebach: A – czarnoziem, B – gleba płowa, S, Ch, P – odpowiednio sad jabłoniowy, chmielnik i pole uprawne  
 FIGURE 2. The contribution [%] of individual PAHs (in relation to number of rings) in investigated soils: A – Haplic Phaeozem, B – Haplic Luvisol, S, Ch, P – apple orchards, hop garden and arable fields respectively

TABELA 2. Zawartość [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] poszczególnych WWA w zależności od sposobu użytkowania w czarnoziemie wytworzonym z lessu  
 TABLE 2. The content of individual PAHs [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] in Haplic Phaeozem developed from loess on dependence of agricultural soil use

WWA	S	Ch	P
Naftalen	73,4±9,54	136,2±10,90	85,9±7,73
Acenaftylen	2,5±0,25	14,8±1,19	n.d.
AcenafTEN	28,0±2,24	44,1±4,41	30,1±3,31
Fluoren	7,7±0,77	13,6±0,81	9,0±0,72
Fenantren	5,2±0,42	12,5±1,00	3,8±0,23
Antracen	1,2±0,11	2,2±0,22	0,7±0,04
Fluoranten	9,4±0,94	34,1±3,07	7,3±0,51
Piren	7,2±0,36	30,7±2,45	3,0±0,18
Benzo[a]antracen	3,7±0,26	25,2±1,51	1,4±0,13
Chryzen	2,6±0,23	18,6±1,31	1,6±0,16
Benzo[b]fluoranten	8,4±0,67	56,6±3,96	4,1±0,33
Benzo[k]fluoranten	18,3±0,92	23,7±2,37	2,8±0,25
Benzo[a]piren	7,5±0,67	73,2±6,59	7,2±0,58
Dibenz[ah]antracen	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ghi]perylene	10,7±0,97	43,2±3,89	6,1±0,55
Indeno[1,2,3-cd]piren	6,9±0,55	45,2±4,07	5,2±0,52

S – sad jabłoniowy, apple orchards; Ch – chmielnik, hop gardens; P – pole uprawne, arable fields

obserwowała dwukrotnie wyższą zawartość WWA w glebach użytków zielonych niż w glebach uprawnych. Zabiegi agrotechniczne, jak sugeruje Saison i in. [2004], mogą stwarzać warunki sprzyjające degradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Różna w stosunku do sadu i pola uprawnego zawartość sumy WWA w chmielniku (rys. 1) wskazuje, że tam panują zupełnie odmienne warunki, w których jednak kształtowanie się WWA wyraźnie zależy od typu gleby.

TABELA 3. Zawartość [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] poszczególnych WWA w poziomach Ap gleby płowej wytworzonej z lessu w zależności od sposobu użytkowania

TABLE 2. The content [ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] of individual PAHs in horizon Ap of Haplic Luvisol developed from less on dependence of agricultural soil use

WWA	S	Ch	P
Naftalen	239,5±23,95	51,4±4,11	242,9±14,58
Acenaftylen	34,0±3,06	3,0±0,18	15,9±1,27
Acenaften	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoren	17,0±1,53	2,2±0,20	14,2±1,14
Fenantren	8,7±0,79	2,7±0,22	5,6±0,39
Antracen	2,8±0,19	0,5±0,03	1,0±0,09
Fluoranten	7,2±0,51	3,9±0,31	6,4±0,38
Piren	3,7±0,30	4,2±0,34	2,9±0,23
Benzo[a]antracen	2,3±0,21	3,4±0,21	1,4±0,11
Chryzen	2,2±0,15	1,8±0,16	1,2±0,10
Benzo[b]fluoranten	3,2±0,23	4,5±0,27	3,4±0,24
Benzo[k]fluoranten	2,0±0,18	1,5±0,09	n.d.
Benzo[a]piren	5,1±0,31	3,0±0,24	2,9±0,23
Dibenz[ah]antracen	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo[ghi]perylene	8,0±0,64	n.d.	n.d.
Indeno[1,2,3-cd]piren	6,4±0,58	2,4±0,24	0,5±0,04

S – sad jabłoniowy, apple orchard; Ch – chmielnik, hop garden; P – pole uprawne, arable field

### Profil WWA

W przypadku poszczególnych form WWA zaznaczyły się istotne różnice pomiędzy wybranymi obiektami (rys. 2). Każdą glebę charakteryzował odmienny profil WWA specyficzny dla danego sposobu użytkowania. W poziomie Ap czarnoziemiu najkorzystniejszy skład poszczególnych WWA notowano na obszarze pola uprawnego. Węglowodory 2- i 3-pierścieniowe stanowiły w tym przypadku ponad 50%, podczas gdy udział mutagennych i kancerogennych 5- i 6-pierścieniowych związków nie przekraczał w

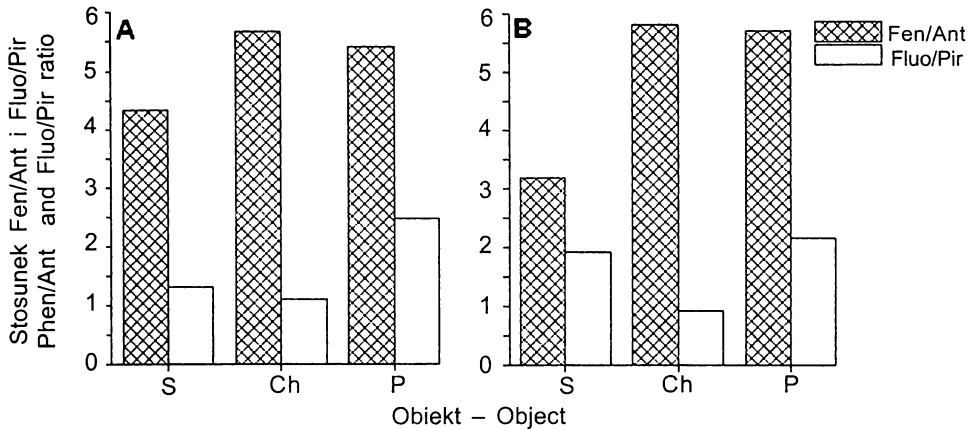
sumie 16%. W pozostałych analizowanych obiektach notowano znacznie większy udział 5- i 6-pierścieniowych WWA na poziomie 27% w sadzie oraz 42% w chmielniku (rys. 2A). W poziomie Ap gleby płowej typowej, podobnie jak w czarnoziemie największy udział (81%) lekkich WWA zaznaczył się na polu uprawnym (P). W glebie chmielnika (Ch) ponownie obserwowano w stosunku do innych obiektów większy udział związków 5- i 6-pierścieniowych.

Analiza poszczególnych WWA potwierdza istotny wpływ sposobu intensywności użytkowania na zawartość WWA w poziomie uprawnym gleby. Sugerowane wcześniej odmienne warunki w glebach chmielnika znajdują odzwierciedlenie w analizie składu grupowego WWA. Zarówno w czarnoziemie, jak też w glebie płowej notowano najniższy udział WWA 2–3-pierścieniowych oraz większy (w porównaniu z pozostałymi obiektami) udział związków 4–6-pierścieniowych (rys. 2). Intensywne zabiegi agrotechniczne na tym obiekcie (stosowanie środków ochrony roślin, wielokrotne mechaniczne mieszanie gleby itp.) stymulowały procesy związane ze stratami (ulatnianie, wymywanie, biodegradację) związków 2–3-pierścieniowych, w związku z czym zwiększały się względne udziały wysokocząsteczkowych WWA. Bez względu jednak na to WWA o niskiej masie cząsteczkowej dominowały (>40%) we wszystkich obiektach.

Na podstawie udziału poszczególnych związków lub wzajemnych ich stosunków możliwe jest określenie w przybliżeniu intensywności i występowania prawdopodobnych źródeł WWA na pewnym obszarze [Gschwend, Hites 1981; Baran, Oleszczuk 2003]. Bardzo niski poziom badanych związków, kwalifikujący według propozycji IUNG [Kabata-Pendias i in. 1995] oraz aktualnie obowiązującego Rozporządzenia [Dz. U. Nr 165, poz. 1359] gleby do niezanieczyszczonych, wskazuje na ograniczone wpływy antropogeniczne na obydwu obszarach. Potwierdza to również niski udział WWA o dużej masie cząsteczkowej oraz bardzo wysoki udział naftalenu. WWA o niskiej masie cząsteczkowej (jak np. naftalen) są bardziej lotne, pozostają w atmosferze przez długi czas i są podatne na transport na znaczne odległości w przeciwieństwie do WWA o wysokiej masie cząsteczkowej [Wilcke, Amelung 2000]. Na rysunku 3 przedstawiono wzajemne stosunki wybranych WWA. Uzyskane wartości zbliżone są do wcześniej notowanych na obszarach o wyraźnie ograniczonej antropopresji [Baran, Oleszczuk 2003]. Wyliczone wartości współczynników Fen/Ant kształtujące się w przedziale 3,2–5,7 (czarnoziem) i 4,3–5,7 (gleba płowa) oraz wartości stosunku Fluo/Pir 1,1–2,5 (czarnoziem) i 0,9–2,2 (gleba płowa) wyraźnie wskazują na pirolityczne pochodzenie zanieczyszczeń [Gschwend, Hites 1981; Baran, Oleszczuk 2003].

## WNIOSKI

1. Suma zawartości 16 WWA bez względu na sposób użytkowania kształtowała się na bardzo niskim poziomie, kwalifikując profile uprawne gleb do niezanieczyszczonych zgodnie z aktualnie obowiązującymi regulacjami prawnymi.
2. Wpływ sposobu wieloletniego rolniczego użytkowania na zawartość WWA w glebie (w poziomie 0–10) zależał głównie od jej typu.
3. Każdą glebę charakteryzował odmienny profil WWA specyficzny dla danego sposobu użytkowania.



RYSUNEK 3. Wzajemne stosunki wybranych WWA w badanych glebach: A – czarnoziem, B – gleba płowa, S, Ch, P – odpowiednio sad jabłoniowy, chmielnik i pole uprawne  
 FIGURE 3. The some ratios of individual PAHs in investigated soils: A – Haplic Phaeozem, B – Haplic Luvisol, S, Ch, P – apple orchards, hop garden and arable fields respectively

4. Wysoki udział naftalenu oraz wzajemne stosunki poszczególnych WWA w badanych poziomach próchnicznych gleb lessowych wskazują, bez względu na sposób użytkowania na pirogeniczne pochodzenie oznaczanych związków.

## LITERATURA

- AITKEN M.D., LONG T.C. 2004: Biotransformation, biodegradation, and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Soil Biology*, vol. 2 „Biodegradation and Bioremediation”, (ed.) A. Singh, O.P. Ward, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: 83–124.
- BARAN S., OLESZCZUK P. 2003: Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie lekkiej w zależności od źródeł emisji. *Rocz. Glebozn.* **54**,3: 49–60.
- CHEFETZ B., DESHMUKS A., HATCHER P.G. 2000: Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **34**: 2925–2930.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz. U.* Nr 165, poz. 1359.
- GSCHWEND P.M., HITES R.A. 1981: Fluxes of the polycyclic aromatic compounds to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**: 2359–2367.
- JONES K.C., STRATFORD J.A., WATERHOUSE K.S., VOGT N.B. 1989: Organic contaminants in Welsh soils. *Environ. Sci. Technol.* **23**: 540–550.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH C. 1995: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*, PIOS, Warszawa.
- LABO 1995: Soil background and reference values in Germany. Bund-Länder Arbeitsgruppe Bodenschutz Report, Ed. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen.
- MACEK T., MACKOVA M., KAS J. 2000: Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotech. Adv.* **18**: 23–34.



- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1993: Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie. IUNG Puławy.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH B. 1999: Persistent organic contaminants in the environment: PAHs as a case study. Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment. Ph. Baveye et al. Eds, Kluwer Academic Publishers, Netherlands: 3–34.
- OLESZCZUK P. 2004: Pozostałość związana (PZ) tworzona w glebach przez trwałe zanieczyszczenia organiczne. *Post. Mikrobiol.* **43**: 189–204.
- 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. 2005a: Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*Salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil. *Water Air Soil Poll.* **168**: 91–111.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2005b: Influence of sewage sludge amendment on leaching of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in plot experiments. *Pol. J. Environ. Stud.* **14**: 491–500.
- OLESZCZUK P., BARAN S. 2006: Content of potentially bioavailable polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rhizosphere soil in relation to properties of soils. *Chem. Spec. Bioavailab.* **18**: 39–48.
- PIGNATELLO J.J. 1998: Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Inter. Sci.* **76–77**: 445–467.
- SAISON C., PERRIN-GANIER C., SCHIAVON M., MOREL J.L. 2004: Effect of cropping and tillage on the dissipation of PAH contamination in soil. *Environ. Pollut.* **130**: 272–285.
- TANG L., TANG X.Y., ZHU Y.G., ZHENG M.H., MIAO Q.L. 2005: Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China. *Environ. Inter.* **31**: 822–828.
- WILCKE W., AMELUNG W. 2000: Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **64**: 2140–2148.

*Dr Patryk Oleszczuk*

*Pracownia Rekultywacji Gleb i Gospodarki Odpadami IGIKŚ, AR*

*ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin*

*patryk.oleszczuk@ar.lublin.pl*