

ZAWARTOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH
(WWA) W GLEBACH W ZALEŻNOŚCI OD SKŁADU FRAKCYJNEGO MATERII
ORGANICZNEJ

Degradacja gleb przez związki chemiczne to jeden ze współczesnych problemów ochrony powierzchni ziemi (COM(2006)231). Proces ten prowadzi do zaburzenia równowagi chemicznej, niekorzystnych zmian przyswajalności składników oraz ograniczenia aktywności biologicznej gleb. Gleby zanieczyszczone wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA), zasługują na szczególną uwagę ze względu na stosunkowo wysoką odporność tych związków na rozkład, długi czas pozostawania w glebie oraz toksyczne właściwości względem organizmów żywych. Podstawowym czynnikiem wpływającym na zakres akumulacji WWA oraz ich oddziaływania w środowisku glebowym jest zawartość materii organicznej (OM).

Ogólnym celem badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej była analiza wpływu składu frakcyjnego OM na zawartość WWA w glebach. Cele szczegółowe pracy obejmowały adaptację metod frakcjonowania materii organicznej wraz z oceną wdrożonych metodyk (Cel 1) oraz wytypowanie frakcji OM, które mogą w istotny sposób wpływać na akumulację WWA w glebach (Cel 2). Zakres pracy obejmował badania gleb z terenu poddanego długotrwałej i silnej antropopresji przemysłowej.

Do realizacji Celu 1 wykorzystano materiał glebowy zarchiwizowany w Zakładzie Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów IUNG-PIB, pochodzący z poziomu orno-próchnicznego (0 – 25 cm) gleb użytkowanych rolniczo. Do badań wytypowano 6 gleb o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, dla których główne kryterium wyboru stanowiła zawartość węgla organicznego (C_{org}) oraz skład granulometryczny. W pracy oznaczano zawartość frakcji OM o istotnym znaczeniu środowiskowym, które ze względu na właściwości mogą wpływać na akumulację WWA. Oznaczenia te obejmowały: węgiel frakcji substancji humusowych (HS), w tym frakcji fulwowej (FU- C_{org}), frakcji kwasów fulwowych – (FA- C_{org}), frakcji kwasów huminowych – (HA- C_{org}) i frakcji humin – (HN- C_{org}); węgiel rozpuszczalny w zimnej wodzie – (CWE- C_{org}) i w gorącej wodzie (HWE- C_{org}) oraz tzw. „czarny węgiel”- (BC). Podczas optymalizacji i adaptacji metod frakcjonowania OM wprowadzono modyfikacje dotychczasowych metodyk (w metodzie oznaczania CWE wydłużono czas ekstrakcji; metoda oznaczania HS obejmująca frakcjonowanie z wydzieleniem

FU-C_{org} oraz pominięciem etapu oczyszczania FA-C_{org} na żywicy polimerowej DAX; metoda oznaczania BC obejmująca wprowadzenie oznaczenia zawartości węglanów w próbce związane z pominięciem dodatku silnego kwasu w celu dekalcytacji) oraz wyznaczono podstawowe parametry walidacyjne zastosowanych metod (precyzja, powtarzalność, obciążenie metody błędem systematycznym i proporcjonalnym, poprawność metody).

Przeprowadzony proces oceny metod ekstrakcji analizowanych frakcji OM (substancje humusowe, węgiel rozpuszczalny w zimnej i gorącej wodzie, „czarny węgiel”), dostarczył obiektywnych dowodów potwierdzających poprawność wprowadzonych metodyk w warunkach ich stosowania oraz spełnienie założonych kryteriów jakościowych (ISO VIM:2006; ISO/IEC 17025:2018) tj. poprawność, precyzja, brak występowania obciążenia metod błędem stałym. Wyznaczone parametry walidacyjne wskazały, że procesy analiz przebiegały w sposób rzetelny oraz dały miarodajne i wiarygodne wyniki dla potrzeb prowadzonych badań, co umożliwiło realizację Celu 2.

Realizacja Celu 2 obejmowała badania gleb z terenów rolniczych (poziom orno – próchniczny) potencjalnie zanieczyszczonych WWA, poddanych silnej i długotrwałej antropopresji przemysłowej (subregion zachodni województwa śląskiego, gmina Czerwionka-Leszczyny). Gleby poddano ocenie podstawowych właściwości fizykochemicznych, zawartości 16 WWA (16 WWA z listy US EPA 1976) oraz analizom zawartości i składu frakcyjnego OM opracowanym podczas realizacji Celu 1.

Zawartość sumy 16 WWA w glebach badanego obszaru była zróżnicowana, a jej średnia wartość nieco wyższa w porównaniu do gleb użytkowanych rolniczo na innych zanieczyszczonych terenach. W glebach dominowały węglowodory wysoko molekularne (≥ 4 pierścieni w cząsteczce) pochodzenia pyrogenicznego, na co wpłynął wysoki stopień antropopresji przemysłowej pochodzący głównie z sektora wydobywczego. Nisko molekularne WWA (< 4 pierścieni w cząsteczce) stanowiły niewielką część całkowitej zawartości badanych związków ze względu na wysoką lotność i niewielkie natężenie petrogenicznych źródeł emisji.

Ogólna zawartość OM różniła się w zależności od sposobu użytkowania gruntu. W glebach użytków zielonych i użytków odłogowanych zaobserwowano wyższe zawartości C_{org} niż w gruntach ornych. Większość gleb charakteryzowała się wysokimi indeksem humifikacji ($HI = HA-C_{org} / FA-C_{org}$) oraz stopniem humifikacji ($((HN-C_{org} / C_{org}) * 100)$), wskazującymi na znaczny udział stabilnych form materii organicznej. Spośród wydzielonych frakcji dominowały HS ($HN-C_{org} > HA-C_{org} > FA-C_{org} > FU-C_{org}$ w użytkach zielonych i użytkach odłogowanych oraz $HA-C_{org} > HN-C_{org} > FA-C_{org} > FU-C_{org}$ w gruntach ornych; natomiast najmniejszy udział

stanowiły frakcje węgla rozpuszczalnego w wodzie ($HWE-C_{org} > CWE-C_{org}$) i frakcja „czarnego węgla” (BC).

Zasobność gleb w węgiel organiczny okazała się kluczowym parametrem wpływającym na ocenę zależności WWA – OM. W glebach ubogich w C_{org} ($C_{org} < 12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) potencjał akumulacji WWA zależał głównie od fizykochemicznych właściwości gleb (skład granulometryczny, pH), podczas gdy w glebach bogatych w C_{org} ($C_{org} > 12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) zaobserwowano istotny wpływ składu frakcyjnego OM. Użytkowanie gruntu w znacznym stopniu determinowało zawartość C_{org} , dlatego istotne zależności OM – WWA obserwowano w użytkach zielonych i użytkach odłogowanych o wyższej zawartości ($C_{org} > 12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ocena wpływu zróżnicowania składu frakcyjnego OM na poziom akumulacji WWA wskazała, że retencja badanych związków (szczególnie węglowodorów wysokomolekularnych (≥ 4 pierścieni w czasteczce) uzależniona była głównie od stabilnych form materii organicznej tj. HN i BC, natomiast wpływ pozostałych frakcji HS, w tym FU, FA, HA oraz frakcji DOC był negatywny i zależał od ich udziału w całkowitej zawartości C_{org} . Pomimo, że w badanych glebach zaobserwowano niejednoznaczne zależności pomiędzy zawartością HA i WWA (dodatnie korelacje z WWA jedynie w użytkach zielonych oraz ujemne korelacje HA- C_{org} z WWA w glebach o wyższej zawartości $C_{org} \geq 12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), to na podstawie analizy PCA (tab. 47) i danych literaturowych (Hu i in., 2000; Pan i in., 2006; Pan i in., 2007) należy przypuszczać, że kwasy humusowe współuczestniczą w procesach akumulacji badanych związków pełniąc pośrednią rolę, która ze względu na zakres prowadzonych badań nie została dostatecznie zidentyfikowana.

Stwierdzono, że procesy akumulacji WWA w glebach uwarunkowane są w istotnym zakresie zawartością i składem frakcyjnym materii organicznej, a siła wzajemnych powiązań uzależniona jest od szeregu czynników związanych zarówno z właściwościami OM, jak również właściwościami WWA.