

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH I DIOKSYN W ŚRODOWISKU GLEBOWO-WODNYM LEŚNEJ STREFY EKOTONOWEJ PRZYLEGŁEJ DO LOKALNEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska

Katedra Inżynierii Leśnej, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu

Wstęp

Gminy, które nie posiadały składowisk odpadów o odpowiednich standardach, przysposabiały w celu składowania odpadów komunalnych wyeksploatowane lokalne wyrobiska piasków. Składowiska te zlokalizowane są na ogół w sąsiedztwie terenów zalesionych i nie posiadają odpowiednich zabezpieczeń ograniczających przenikanie zanieczyszczeń chemicznych do środowiska glebowo-wodnego. Uwalniane substancje (związki metali ciężkich, dioksyny), migrując z wodami gruntowymi, mogą zanieczyszczać tereny zlokalizowane na kierunku splywu wód podziemnych. Zalesione tereny otaczające składowiska są często wyniesione w stosunku do powierzchni składowiska nawet o kilkanaście metrów. Gleby leśne na wyniesionych w stosunku do powierzchni terenach przyległych mogą być zanieczyszczane przede wszystkim w wyniku pylenia transportowanych i składowanych odpadów, a w mniejszym stopniu w następstwie migracji pionowej w gruncie.

Gleby stref ekotonowych stanowią swoisty filtr ochronny ograniczający migrację zanieczyszczeń w głąb lasu. Celem prezentowanych badań była ocena kumulacji metali ciężkich i dioksyn w wierzchniej warstwie gleby leśnej strefy ekotonowej drzewostanu przyległego do składowiska odpadów. W pracy przedstawiono również reprezentatywne wyniki analiz wody pobranej ze źródleńskich zbiorników zlokalizowanych w odległości ok. 200 m od składowiska.

Początki badań nad dioksynami sięgają XIX wieku, kiedy to pojawiły się masowo przypadki zachorowań na zapalenie gruczołów łojowych. Dopiero w XX wieku skojarzono tę chorobę z produkcją polichlorowanych fenoli, a następnie ze zidentyfikowaną 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioksyną (TCDD), będącą zanieczyszczeniem 2,4,5-trichlorofenolu. Wtedy to rozpoczęto intensywne badania oddziaływania dioksyn (PCDDs/PCDFs) na organizmy żywe.

Szacuje się, że proces rozpadu dioksyn w środowisku pod wpływem różnych czynników może trwać nawet kilka lat (np. dla TCDD czas ten wynosi 3–5 lat). Natomiast całkowity rozpad w glebie na głębokości 15 cm (bez udziału światła) zachodzi po 14 latach. Na zmniejszenie się ilości ksenobiotyków typu PCDD/PCDF ma duży wpływ promieniowanie nadfioletowe degradujące ich po-

wierzchniowe skupiska. Na terenach, gdzie powietrze jest czyste, nie ma zapylenia, mgieł i smogu, a słońce operuje aktywnie, fotolityczna degradacja PCDDs/PCDFs następuje szybciej.

Skuteczność promieniowania nadfioletowego na rozkład dioksyn potwierdziły badania prowadzone w różnych laboratoriach w USA, Włoszech i Polsce [CROSBY, WONG 1977; BARBENI, BORGARELLO 1985]. Najszybciej proces ten zachodzi na powierzchniach liści drzew i traw, wolniej na szkle i kamieniu wapienno-magnezowym.

Innym procesem niszczenia dioksyn jest działalność mikroorganizmów z grupy *Arthrobacter*, które degradują pierścienie węglowodorowe. Również grzyby gnilne, np. *Phanerochaete chyrosporium* rozkładają TCDD bez jakiegokolwiek efektów ubocznych dla siebie. Chlorofenole rozkładane są w glebie przez niektóre grzyby z rodzaju *Pseudomonas*. Jednakże biodegradacja jest procesem niezmiernie powolnym i zależnym od wielu czynników (pH środowiska, wilgotności, temperatury, niekiedy obecności metali katalizujących procesy).

Metody badań

Badania przeprowadzono w sąsiedztwie składowiska odpadów komunalnych zlokalizowanego w gminie Orchowo w Wielkopolsce. Sąsiadujące z wysypiskiem lasy administrowane są przez Nadleśnictwo Gniezno. Odpady deponowano przez kilkanaście lat w wyrobisku nieczynnej piaskowni. Głębokość wyrobiska wynosiła ok. 12 m. Miąższość zdeponowanych odpadów sięgała ok. 3 m. Składowane odpady były sukcesywnie przykrywane wapnem posodowym oraz zalądowywane materiałem glebowym. Różnica rzędnych sąsiadującego terenu leśnego i powierzchni składowiska wynosiła ok. 9 m. Przynależność systematyczną gleby określono w oparciu o kryteria genetyczne, na podstawie wykonanych odkrywek glebowych do głębokości do 2,5 m. Gleba (bielicowa) badanej strefy ekotonowej charakteryzowała się małymi wartościami pH (4,0–5,0). Kwaśny odczyn gleb sprzyja migracji i nasila fitoprzywajalność metali ciężkich. Na podstawie wykonanych do głębokości 8 m odwiertów geotechnicznych stwierdzono, że uziarnienie gruntów odpowiadało piaskom średnim i grubym oraz żwirom i pospółkom.

Próbki glebowe pobierano ze skraju lasu z poziomu mineralnego z głębokości 0,3 m. Badania chemiczne gleby i wody wykonano zgodnie z obowiązującymi procedurami. Podane wyniki są średnimi z trzech powtórzeń.

Próbki gleby do badań zawartości dioksyn wykonano według procedur opartych na technikach ekstrakcji w układzie ciecz – ciało stałe oraz technikami wielostopniowej chromatografii cieczowej [GROCHOWALSKI 1997]. Analizy wykonano techniką chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową z podwójną fragmentacją badanej cząsteczki przy wykorzystaniu urządzeń typu MAT GCQ i GC-MS/MS. Dioksyny oznaczano na unikatowej aparaturze Laboratorium Zespołu Analiz Śladowych Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej weryfikowanej w międzynarodowych porównaniach laboratoryjnych organizowanych m.in. przez Uniwersytet w Örebro w Szwecji, Ministerstwo Ochrony Środowiska Stanu Ontario w Kanadzie i Uniwersytet w Wenecji. Techniki analityczne prowadzące do oznaczania PCDDs i PCDFs oparto na normach EPA 1613, EPA 8280 oraz procedurach opracowanych w Laboratorium Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Polite-

chniki Krakowskiej [GROCHOWALSKI 2000]. Odzysk analitu obliczano w oparciu o wprowadzone do próbek przed ekstrakcją wzorce znaczone izotopowo ^{13}C -PCDDs, ^{13}C -PCDFs.

Poziom toksyczności analizowanych próbek wyrażony jako wartość standaryzowana TEQ, obliczono przy pomocy tzw. współczynnika równoważnego toksyczności TEF na podstawie wyników analiz chemicznych zawartości masowej wszystkich 17 kongenerów PCDDs i PCDFs posiadających atomy chloru w położeniach 2, 3, 7 i 8. Wartość liczbowa parametru TEQ jest wartością sumaryczną parametrów cząstkowych otrzymanych z pomnożenia wyniku analitycznego stężenia pojedynczego kongeneru przez odpowiedni współczynnik TEF.

Wartości liczbowe TEF zestawione w tabeli 1 określają względną toksyczność każdego kongeneru PCDD, PCDF w odniesieniu do najbardziej toksycznego 2, 3, 7, 8-TCDD i 1, 2, 3, 7, 8-P₅CDD, dla których przyjęto współczynniki TEF = 1. Odpowiednio, dla najmniej toksycznych OCDD i OCDF przyjęto współczynniki TEF = 0,0001. Sumując pomnożone ilości masowe poszczególnych kongenerów PCDDs i PCDFs oznaczonych w analizowanych próbkach przez odpowiadające im jednostkowe współczynniki TEF otrzymano wartość liczbową nazywaną poziomem toksyczności analizowanej próbki – TEQ. Jest to wartość masowa.

Wartość masową *TEQ* obliczano wg wzoru:

$$TEQ = \sum_{i=1}^{i=17} (m_i \cdot TEF_i)$$

gdzie:

TEQ – poziom toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$),

m_i – masa i-kongeneru PCDD i PCDF ($\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$),

TEF_i – współczynnik równoważny toksyczności 2,3,7,8-TCDD dla i-kongeneru PCDD i PCDF.

Wyniki i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych analiz sumaryczną zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w badanej glebie leśnej strefy ekotonowej określono na poziomie $0,4832 \text{ ng PCDD/F}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Dla porównania zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w glebie terenów użytkowanych rolniczo nie powinna przekroczyć $10,0 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$, a w glebie terenów nieużytkowanych rolniczo – $50,0 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Wartości stężeń analizowanych w glebie metali ciężkich (tab. 2) nie przekraczały wartości dopuszczalnych przyjętych dla obszarów poddanych ochronie na podstawie przepisów o ochronie przyrody, czyli dla terenów najczystszych (grupa A) [ROZPORZĄDZENIE MŚ 2002].

Wyniki analiz wód powierzchniowych (tab. 3) wskazują, że woda w analizowanych zbiornikach nie podlegała silnym wpływom antropogenicznym [ROZPORZĄDZENIE MŚ 2004].

Tabela 1; Table 1

Zestawienie zawartości kongenerów PCDDs i PCDFs w glebie
Record sheet of the content of PCDDs and PCDFs congeners in soil

Kongener; Congener PCDDs /PCDFs	TEF	Oznaczona masa Determined mass (m_i)	Cząstkowy Corpuscular TEQ
			($m_i \cdot \text{TEF}$)
		ng·kg ⁻¹	ng TEQ·kg ⁻¹
2,3,7,8-TCDD	1	0,094	0,09392
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	0,072	0,07205
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,105	0,01047
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0,1	0,287	0,02873
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0,1	0,216	0,02161
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0,01	2,316	0,02316
OCDD	0,0001	9,298	0,00093
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,323	0,03229
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0,05	0,074	0,00369
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0,5	0,048	0,02407
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,629	0,06290
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,446	0,04458
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0,1	0,329	0,03295
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0,1	0,050	0,00501
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0,01	2,500	0,02500
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0,01	0,144	0,00144
OCDF	0,0001	4,135	0,00041
Wynik oznaczenia Result of determination	ng PCDD/F-TEQ·kg ⁻¹		0,48321

TEF współczynnik równoważny toksyczności dla i-kongeneru PCDD i PCDF w odniesieniu do 2,3,7,8-TCDD; Toxicity Equivalency Factor for the i- congener of PCDD and PCDF in relation to the toxicity of 2,3,7,8-TCDD

TEQ poziom toksyczności badanej próbki wyrażony w jednostkach masowych (ng·kg⁻¹); international Toxic Equivalent of the tested sample expressed in mass measure units ((ng·kg⁻¹))

m_i masa i-kongeneru PCDD i PCDF ((ng·kg⁻¹)); mass of individual i-congener of PCDD and PCDF ((ng·kg⁻¹))

PCDDs polichlorowane dibenzodioksyny; polichlorinated dibenzodioxins

PCDFs polichlorowane dibenzofurany; polichlorinated dibenzofurans

TCDD tetrachlorodibenzodioksyna; tetrachlorodibenzodioxine

P₅CDD pentachlorodibenzodioksyna; pentachlorodibenzodioxine

H₆CDD heksachlorodibenzodioksyna; heksachlorodibenzodioxine

H₇CDD heptachlorodibenzodioksyna; heptachlorodibenzodioxine

OCDD oktachlorodibenzodioksyna; octachlorodibenzodioxine

TCDF tetrachlorodibenzofuran; tetrachlorodibenzofurane

P₅CDF pentachlorodibenzofuran; pentachlorodibenzofurane

H₆CDF heksachlorodibenzofuran; heksachlorodibenzofurane

H₇CDF heptachlorodibenzofuran; heptachlorodibenzofurane

OCDF oktachlorodibenzofuran; octachlorodibenzofurane

Tabela 2; Table 2

Zawartość metali ciężkich w glebie i wodzie
Content of heavy metals in soil and water

Metale; Metals	Gleba; Soil	Woda; Water
	mg·kg ⁻¹	mg·dm ⁻³
Kadm; Cadmium	0,6	0,004
Kobalt; Cobalt	1,2	0,008
Chrom; Chromium	1,5	0,016
Miedź; Copper	1,3	0,004
Żelazo; Iron	3350	0,209
Nikiel; Nickel	0,1	0,001
Ołów; Lead	9,2	0,018
Cynk; Zinc	7,6	0,079

Tabela 3; Table 3

Wyniki analiz wód powierzchniowych
Results of analyses of the surface waters

Wskaźnik jakości wody Quality coefficient water		Staw 1 Pond 1	Staw 2 Pond 2	Staw 3 Pond 3	
Przewodność; Conductivity	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	462	446	432	
Odczyn pH; pH reaction		6,47	6,43	6,71	
ChZT z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	mg $\text{O}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	51,2	56,4	51,6	
Amoniak; Ammonia	mg $\text{NH}_4\cdot\text{dm}^{-3}$	0,86	0,90	0,80	
Azotyny; Nitrites	mg $\text{NO}_2\cdot\text{dm}^{-3}$	0,027	n.w.	n.w.	
Azotany; Nitrates	mg $\text{NO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$	n.w.	n.w.	n.w.	
Siarczany; Sulphates	mg $\text{SO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$	98	95	80	
Chlorki; Chlorides	mg $\text{Cl}\cdot\text{dm}^{-3}$	17	20	19	
Fosforany rozpuszczone; Dissolved phosphates	mg $\text{PO}_4\cdot\text{dm}^{-3}$	n.w.	n.w.	n.w.	
Fosfor ogólny; Total phosphorus	mg $\text{P}\cdot\text{dm}^{-3}$	0,21	0,23	n.w.	
Potas; Potassium	mg $\text{K}\cdot\text{dm}^{-3}$	1,5	1,4	1,3	
Sód; Sodium	mg $\text{Na}\cdot\text{dm}^{-3}$	14,8	12,6	13,0	
Wapń; Calcium	mg $\text{Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$	59,2	57,2	57,1	
Magnez; Magnesium	mg $\text{Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	20,7	21,2	19,1	
Twardość; Hardness	ogólna; total	mg CaCO_3	228	149	221
	węglanowa; temporary	$\text{mval}\cdot\text{dm}^{-3}$	2,9	2,3	2,6

n.w. nie występuje; not detected

Wnioski

1. Badania chemiczne nie wykazały procesu migracji w układzie pionowym metali ciężkich i dioksyn ze składowiska odpadów do gleby leśnej strefy ekotonowej.

2. Woda w zbiornikach zlokalizowanych w kompleksie leśnym sąsiadującym ze składowiskiem odpadów nie uległa zanieczyszczeniu metalami ciężkimi. Ewentualna migracja zanieczyszczeń chemicznych z dna składowiska została ograniczona w wyniku filtrującego i buforującego oddziaływania gruntów głębszego podłoża (piasków, żwirów i pospólek).

Literatura

BARBENI M., BORGARELLO E. 1985. *Photochemical degradation of chlorinated dioxins, biphenyls, phenols and benzene on semiconductor dispersion.* Conference DIOXIN' 85. Bayreuth: 143.

CROSBY D., WONG A. 1977. *Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD).* Science: 1337–1338.

GROCHOWALSKI A. 2000. *Badania nad oznaczaniem polichlorowanych dibenzodiosk-syn, dibenzofuranów i bifenyli.* Zesz. Nauk. Politechniki Krakowskiej, Monografia 272: 143 ss.

GROCHOWALSKI A. 1997. *Metody poboru próbek ze składowisk odpadów i analizy na zawartość toksycznych związków organicznych.* Mat. z Symp. Nauk. „Zasady pobierania i przygotowania próbek ze składowisk odpadów w oparciu o metodyki krajowe i zagraniczne”. Warszawa 20 XI, KAO KChA PAN-WICHIR: 79–90.

ROZPORZĄDZENIE MŚ 2002. *Z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.* Dz. U. Nr. 02.165.1359 z dnia 4 października 2002 r.

ROZPORZĄDZENIE MŚ 2004. *Z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód.* Dz. U. Nr 32, poz. 283 i 284.

Słowa kluczowe: składowisko odpadów, dioksyny, metale ciężkie, środowisko glebowo-wodne

Streszczenie

Oceniono kumulację metali ciężkich i dioksyn w wierzchniej warstwie gleby leśnej strefy ekotonowej drzewostanu przyległego do składowiska odpadów. W pracy przedstawiono wybrane wyniki analiz wody pobranej ze śródlęśnych zbiorników zlokalizowanych w odległości ok. 200 m od składowiska.

W wyniku przeprowadzonych analiz sumaryczną zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w badanej glebie leśnej strefy ekotonowej określono na poziomie 0,4832 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹. Zawartość kongenerów PCDDs i PCDFs w glebie terenów użytkowanych rolniczo nie powinna przekroczyć 10,0 ng·kg⁻¹, a w glebie terenów nieużytkowanych rolniczo – 50,0 ng·kg⁻¹. Stwierdzono także brak kumulacji metali ciężkich, zarówno w glebie, jak i w wodach zbiorników śródlęśnych zlokalizowanych w odległości ok. 200 m od lokalnego składowiska odpadów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono brak migracji zanieczyszczeń ze składowiska odpadów do gleby otuliny drzewostanowej oraz do wód śródleśnych zbiorników wodnych. Migracja zanieczyszczeń chemicznych z dna składowiska została ograniczona w wyniku filtrującego i buforującego oddziaływania gruntów głębszego podłoża.

CONTENT OF HEAVY METALS AND DIOXINS
IN THE SOIL-WATER ENVIRONMENT
OF THE ECOTONE FOREST ZONE NEXT TO
LOCAL DUMPING SITE

Andrzej Czerniak, Agata Poszyler-Adamska
Department of Forest Engineering,
Agricultural University, Poznań

Key words: dumping site, dioxins, heavy metals, soil-water environment

Summary

The aim of the investigations in focus was an evaluation of the cummulation of heavy metals and dioxins in the soil top layer of the ecotone forest zone next to a local dumping site. The paper also presents selected results of water analyses collected from forest reservoirs situated 200 m from the dumping site.

The total content of congeners PCDDs and PCDFs in the investigated soil of the forest ecotone zone was evaluated as a result of analyses at the level of 0.4832 ng PCDD/F-TEQ·kg⁻¹. The content of congeners PCDDs and PCDFs in the soil of agriculturally utilized lands should not exceed 10.0 ng·kg⁻¹, and in non-arable soil – 50.0 ng·kg⁻¹. Moreover, the absence of heavy metal cummulation both in soil and water of forest reservoirs situated 200 m from the local dumping site was observed.

The absence of contaminants migration from the dumping site to the soil of the buffering wood stands zone soil, as well as to forest water reservoirs was observed. Migration of chemical contaminants from the bottom of the dumping site was limited as a result of buffering and filtering influence of the grounds of the thicker substratum.

Dr hab. inż. Andrzej **Czerniak**
Katedra Inżynierii Leśnej
Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego
ul. Mazowiecka 41
60-623 POZNAŃ
e-mail: aczerni@au.poznan.pl