

## Wstępne wyniki oznaczeń związków organicznych w glebach, igłach sosny i porostach z obszaru Gór Świętokrzyskich (komunikat)

Zdzisław M. Migaszewski\*, Zofia Dobieszyńska\*\*, Ewa Grabiec-Raczak\*\*, Marta Janasz\*\*, Barbara Kamińska\*\*, Aleksandra Sztuczynska\*\*

**Preliminary results of organic compound analyses in soils, pine needles and lichens from the Holy Cross Mts area (Central Poland)**

**Summary.** This report presents the preliminary results of polyaromatic hydrocarbon (PAHs), polychlorobiphenyl (PCBs), pesticide and phenol analyses done on selected soil, pine needle and lichen samples derived from the Holy Cross Mts area (Fig. 1, Tables 1–4). Soils collected from the northern slopes of the Main Range contained two to three times more total organic compounds (especially PAHs) compared to those from the southern slopes. The raised content of PAH was noted particularly in the northeastern part of the Holy Cross Mts. The drop in the PAHs concentration from older to younger pine needles was also observed. PCBs, pesticides and phenols were generally scarce (below detection limits) in the aforementioned media. The content of organics in the study area seems to be lower than that from other parts of Europe.

pobrano w dniach od 3 do 6 lipca 1995 r. przy słonecznej pogodzie (temp. ok. 20°C). Zakres badań obejmował oznaczenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), polichlorobifenyli (PCB), pestycydów chloroorganicznych i fenoli metodą chromatografii gazowej (tab. 1–4).

Oznaczenia WWA i fenoli przeprowadzono w ekstraktach dichlorometanowych metodą wzorca zewnętrznego przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem spektrometrem masowym GC/MSD (5890II/5971) firmy Hewlett-Packard, natomiast polichlorobifenyli i pestycydów chloroorganicznych przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem wychwytu elektronów GC/ECD (5890II) firmy Hewlett-Packard.

Wymienione badania należą do unikalnych w skali krajowej. Wykonane one zostały w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG w Warszawie w ramach dwóch projektów finansowanych przez U.S.–Poland Maria Curie-Skłodowska Joint Fund II (nr MOS/USGS-94-209) oraz Państwowy Instytut Geologiczny (nr 6.20.1520.00.0).

Badania związków organicznych wykonano na 15 próbkach gleby (poziom A<sub>1</sub>), 15 próbkach trzyletnich (1993), dwuletnich (1994) i jednorocznych (1995) igieł sosny *Pinus sylvestris* oraz dodatkowo na 2 próbkach porostów *Hypogymnia physodes* (ryc. 1). W siedmiu stanowiskach (A, C, E, I, III, VI i VII) zlokalizowanych na wzgórzach pobrano po 1 próbce gleby od strony północnej i południowej w odległości ok. 100–400 m. Podobny sposób opróbowania zastosowano w przypadku dwóch stanowisk sosny (A i C). Próbki

### Gleby

a) Punkty opróbowania z północnego zbocza Pasma Głównego charakteryzują się w porównaniu z odpowiednimi punktami południowymi średnio o 50% większą zawartością sumy związków organicznych w najwyższym poziomie glebowym (A<sub>1</sub>), co może świadczyć o wpływie zakładów przemysłowych zlokalizowanych wzdłuż rzeki Kamiennej.

b) Podobną prawidłowość obserwuje się w rozkładzie

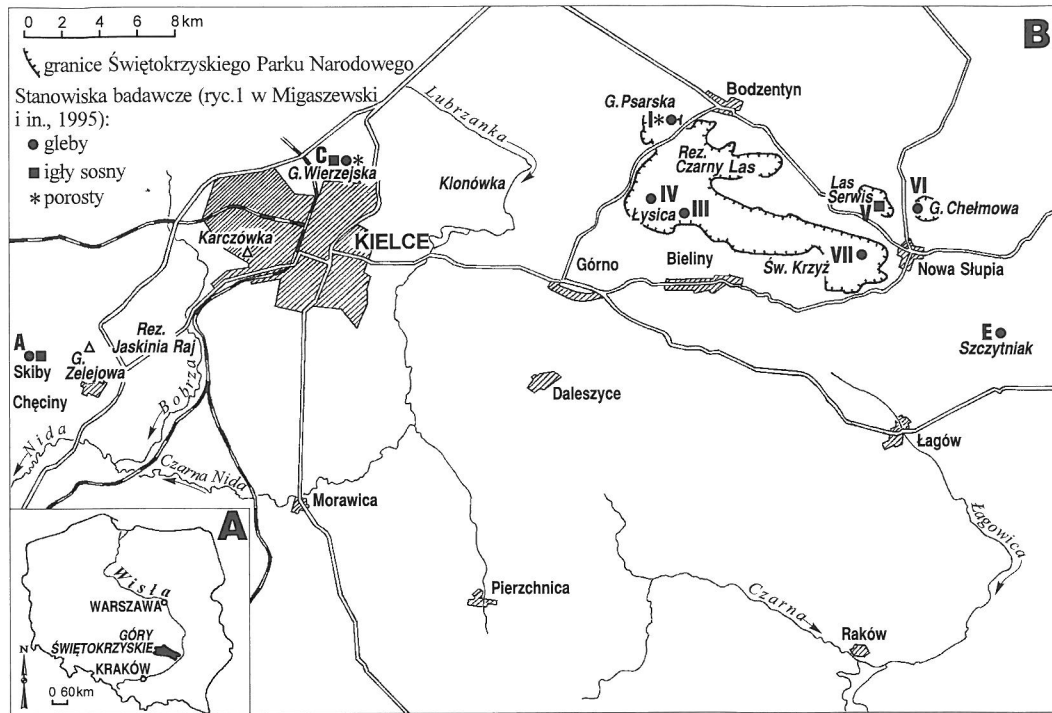
**Tab. 1. Przedziały zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach (poziom A<sub>1</sub>), igłach sosny i porostach w µg kg<sup>-1</sup> (ppb)**

WWA	Gleba (poziom A <sub>1</sub> )	Igły sosny <i>P. sylvestris</i>			Porosty <i>H. physodes</i>
		z 1993 r.	z 1994 r.	z 1995 r.	
Acenaften	<0,01–10,80	<1,00–23,46	5,72–28,86	<1,00–10,79	<0,30
Acenaftylen	0,13–5,90	3,60–23,48	2,58–12,30	<0,60–3,70	<0,20
Antracen	<0,01–4,01	<1,60–6,21	<1,60–4,13	<1,60–28,77	<0,30–1,53
Benzo[a]antracen	2,23–91,39	<6,00–12,29	<6,00	<6,00	<0,80
Benzo[b]+Benzo[k]fluoranteny	13,24–804,38	<6,00	<6,00	<6,00	88,12–95,89
Benzo[g,h,i]perylen	6,09–247,28	<6,00–13,65	<6,00	<6,00	<1,40
Benzo[a]piren	5,82–168,48	<6,00	<6,00	<6,00	<1,10
Chryzen	4,71–273,50	<4,40–35,12	<6,00–11,24	<6,00	90,93–94,27
Dibenzo[ah]antracen	<0,05–52,05	<7,00	<7,00	<7,00	<1,50
Fenantren	2,58–64,38	212,50–936,81	80,70–808,92	6,31–27,25	159,67–229,19
Fluoranten	9,41–271,93	39,22–218,29	22,36–244,72	<2,00–88,97	16,13–27,28
Fluoren	0,11–4,59	16,13–236,00	18,15–217,29	2,46–7,60	<1,10
Indeno[1,2,3-cd]piren	5,19–262,49	4,40–10,35	<4,40	<4,40	101,68–259,37
Piren	3,03–83,13	2,00–109,95	<2,00–27,26	<2,00–63,80	107,59–149,51

\*Oddział Świętokrzyski, PIG, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce

\*\*Centralne Laboratorium Chemiczne, PIG, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

WWA (tab. 1), przy czym różnice między północnymi i południowymi zboczami są tu jeszcze wyższe (2–3-krotne). Do wyjątków należą tu stanowiska C (Góra Wierzejska) i I



Ryc. 1. Mapa Gór Świętokrzyskich i Świętokrzyskiego Parku Narodowego z miejscami opróbowania  
 Fig. 1. Sketch map of the Holy Cross Mts and Holy Cross Mountain National Park with sample locations

Tab. 2. Przedziały zawartości polichlorobifenili w glebach (poziom A1), igłach sosny i porostach w  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (ppb)

Polichlorobi fenyle	Gleba (poziom A1)	Igły sosny <i>P. sylvestris</i>	Porosty <i>H. physodes</i>
PCB 28	<0,40–1,68	<0,80	<0,80
PCB 52	<0,50–2,99	<1,10–8,83	<1,10
PCB 101	<0,20–1,86	<0,50	<0,50
PCB 118	<0,25–0,49	<0,50–26,09	<0,50
PCB 138	<0,30–0,30	<0,70–16,53	<0,50
PCB 153	<0,20–0,20	<0,50–1080,65	<0,70
PCB 180	<0,30–0,30	<0,60	<0,60

Tab. 3. Przedziały zawartości pestycydów w glebach (poziom A1) i igłach sosny w  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (ppb)

Pestycydy	Gleba (poziom A1)	Igły sosny <i>P. sylvestris</i>	Porosty <i>H. physodes</i>
Aldehyd endrinu	<0,40–2,29	<0,90–36,58	<0,90
Aldrin	<0,60	<1,30–3,97	<1,30
$\alpha$ -BHC	<0,40–7,32	<0,90–25,19	<0,90
$\beta$ -BHC	<0,40	<0,80–111,77	<0,80
$\gamma$ -BHC	<0,70–4,55	<1,60–198,29	<1,60–2,03
$\delta$ -BHC	<0,70–2,34	<1,50–22,02	<1,50
4,4'-DDD	<0,50–102,00	<1,10–53,85	4,88–7,82
4,4'-DDE	<0,20–78,90	<0,40–52,61	3,57–4,12
4,4'-DDT	<4,00–9,87	<9,00–332,17	<9,00
Dieldrin	<0,10–2,66	<0,30–28,90	<0,30
Endosulfan I	<0,20	<0,30–2,56	<0,30–0,82
Endosulfan II	<0,40–1,39	<0,90–52,25	<0,90
Endrin	<0,90–79,70	<2,00–530,97	<2,00
Epoksyd heptachloru	<0,20–1,70	<0,40–5,74	<0,40
Heptachlor	<1,00–2,43	<2,20–60,08	<2,20
Metoksychlor	<0,60–2,91	<1,40	<1,40
Siarczan endosulfanu	<0,40–15,70	<1,00–24,77	<1,00

(Góra Psarska), gdzie podwyższoną zawartość tych związków notuje się w obrębie południowych punktów opróbowania. Najwyższą sumaryczną koncentrację WWA, podobnie jak wielu pierwiastków śladowych (Migaszewski i in., 1995) rejestruje się w północno-wschodniej części Gór Świętokrzyskich, a szczególnie na Szczytniaku-E ( $2096,77 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) i Świętym Krzyżu-IV ( $1308,92 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), co wskazuje na bezpośredni wpływ emisji lotnych węglowodorów i pyłów z huty w Ostrowcu Świętokrzyskim.

c) W zdecydowanej większości związki z grupy PCB (tab. 2) występują poniżej poziomu wykrywania. Tylko nieliczne ujawniają kilkakrotnie podwyższone zawartości na północnych stokach stanowisk C i VII (PCB 28) oraz E (PCB 101) lub odpowiednio południowych — I (PCB 52), III (PCB 28) i VI (PCB 101).

d) Większość związków z grupy pestycydów (tab. 3) występuje poniżej granicy wykrywania. Podwyższone koncentracje niektórych pestycydów (szczególnie 4,4'-DDE i 4,4'-DDD) stwierdzono zarówno na zboczach północnych (A, VI i VII), jak

Tab. 4. Przedziały zawartości fenoli w igłach sosny w  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (ppm)

Fenole	Igły sosny <i>P. sylvestris</i>
2-chlorofenol	<0,20
4-chloro-3-metylofenol	<0,50–151,03
2,4-dichlorofenol	<0,70–4,47
2,4-dimetylofenol	<1,00–3,35
2,4-dinitrofenol	<14,00
4,6-dinitro-o-krezol	<4,20–11,20
Fenol	<0,40–2,21
2-nitrofenol	<1,20–1,68
4-nitrofenol	15,28–73,48
Pentachlorofenol	<1,40
2,4,6-trichlorofenol	<3,00

również południowych (C i I). Najwyższe zawartości pestycydów ( $>186 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) rejestruje się w obrębie Pasma Głównego, a szczególnie Łysicy (IV).

d) W żadnej z analizowanych próbek gleb nie stwierdzono obecności fenoli.

### Igły sosny

a) W większości przypadków igły sosny od 3-letnich do jednorocznych wykazują kolejno spadek zawartości WWA (tab. 1). Zbyt mała liczba stanowisk badawczych uniemożliwia przeprowadzenie analizy rozkładu przestrzennego wymienionych związków.

b) Wśród związków z grupy PCB (tab. 2) granicę wykrywania ( $< 0,50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) przekracza zdecydowanie tylko PCB 153 (do  $1080,65 \mu\text{g kg}^{-1}$ ).

c) Zawartość pestycydów chloroorganicznych (tab. 3) nie wykazuje żadnego związku z wiekiem igieł i jest prawdopodobnie związana ze stosowaniem w różnych latach określonych związków w rolnictwie. Największą częstotliwość występowania wykazują szczególnie dwa związki:  $\gamma$ -BHC i 4,4'-DDE.

d) Większość fenoli (tab. 4) występuje poniżej granicy wykrywania. Jedyne wyjątek stanowi 4-nitrofenol, którego zawartość waha się od  $15,28$  do  $73,48 \mu\text{g kg}^{-1}$ , znacznie przekraczając poziom wykrywania ( $3,50 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Nie obserwuje się jednak spadku ich zawartości od igieł starszych do młodszych.

### Porosty

a) Znaczna część WWA (tab.1) występuje poniżej poziomu wykrywania. Najwyższą koncentrację tych związków ( $620,56 \mu\text{g kg}^{-1}$ ) stwierdzono na stanowisku C.

b) PCB, fenole oraz większość pestycydów występują poniżej poziomu wykrywania.

Dotychczas nie wykonano badań nad wpływem wymienionych związków organicznych na fizjologię roślin i zwierząt. Jest bardzo prawdopodobne, że część WWA, PCB i fenoli zawarta w igłach sosny i porostach nie jest pochodzenia antropogenicznego lecz reprezentuje produkty przemian metabolicznych. Powyższy wniosek wydaje się potwierdzać, brak fenoli w glebach i porostach w zestawieniu z ich zawartością w igłach sosny. Wstępne wyniki badań gleb, igieł sosny i porostów z obszaru Gór Świętokrzyskich wydają się wskazywać na mniejszą koncentrację związków organicznych w porównaniu z innymi obszarami Europy. Świadczą o tym pośrednio oznaczenia PCB w porostach reprezentujących gatunek *Cladina rangiferina* z północnej Szwecji, w obrębie których zanotowano w latach 1961–1972 wzrost koncentracji PCB od  $<2$  do  $>400 \mu\text{g g}^{-1}$  (Villeneuve & Holm, 1984).

### L i t e r a t u r a

- MIGASZEWSKI Z.M., PASŁAWSKI P., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1995 — Prz. Geol., 43: 472–477.  
VILLENEUVE J.P. & HOLM E. 1984 — Chemosphere, 13: 38–1133.