

ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH GLEB I WODY
GRUNTOWEJ BĘDĄCYCH POD WPŁYWEM METANU
I TETRAHYDROTIOFENU UWOLNIONYCH W CZASIE AWARII
GAZOCIĄGU

HALINA DĄBKOWSKA-NASKRĘT, PIOTR MALCZYK

Akademia Techniczno-Rolnicza, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb
ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz

Keywords: soils, groundwater, methane, tetrahydrothiophene.

CHANGES OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SOILS AND GROUNDWATER
UNDER THE IMPACT OF METHANE AND TETRAHYDROTHIOPHENE EMISSION
DURING THE DAMAGE OF GASPIPE

In 2002 the study of the impact of coal mine methane leakage (in November 2000) due to the damage of underground gaspipe (63 PE) was undertaken. The properties of soils, plant cover conditions and the composition of groundwater on the area of allotment garden in Włocławek was studied.

For the investigation soils were sampled from the following depths: 0–20, 20–40, 60–80 and 100–120 cm of 8 bore-holes; groundwater and plant material (thuja needles) from these sites were sampled, too.

The present state of the soil environment was estimated on the base of indirect indices, which reflect two year impact of the excess of methane: the pH of soils, total sulphur contents, redox properties of soils and the activity of dehydrogenase.

It was observed that methane leaking unsettled the dynamic equilibrium in gaseous phase of soil. The increase of methane content caused the reductive condition in soil and disturbed its microbial and enzymatic activities. The deficit of oxygen caused negative effect on thuja plants and their complete damage in extreme sites. The study showed also still high content of methane and tetrahydrothiophene in groundwater.

Streszczenie

W roku 2002 przeprowadzono badania wpływu wycieku gazu ziemnego (GZ 50), wskutek awarii gazociągu średniego ciśnienia 63 PE, która miała miejsce w listopadzie 2000 r., na właściwości gleb, stan fizjologiczny roślin i skład wody gruntowej na terenie działki rekreacyjno-wypoczynkowej we Włocławku.

Do badań pobrano próbki glebowe z ośmiu odwiertów glebowych z głębokości 0–20, 20–40, 60–80 i 100–120 cm oraz próbki wody gruntowej i materiału roślinnego tj. obumarłych igieł żywotników szmaragdowych i złocistych.

Aktualną ocenę zmian w środowisku glebowym oparto na parametrach pośrednich, które uległy zmianie po około dwuletnim okresie od wystąpienia awarii, takich, jak: odczyn gleb, całkowita zawartość siarki, właściwości redukcyjne gleb i aktywność dehydrogenaz.

W rezultacie awarii nastąpiło głównie zachwianie równowagi dynamicznej w fazie gazowej gleb. Wyniki badań właściwości i składu gleb wykazały, że ułatwiający się gaz spowodował wystąpienie warunków redukcyjnych i zakłócenie aktywności mikrobiologicznej i enzymatycznej. Warunki redukcyjne i niedobór tlenu wywołały negatywny wpływ na roślinność, co przejawiało się w skrajnych przypadkach wypadaniem roślin (żywotników). Stwierdzono również utrzymujący się i wskazujący na zanieczyszczenie poziom metanu i tetrahydrotiofenu w wodzie gruntowej.

WPROWADZENIE

Gaz ziemny jest naturalnym paliwem gazowym; zazwyczaj towarzyszy złożom ropy naftowej lub węgla kamiennego. Jego skład jest mieszaniną węglowodorów (głównie metanu) oraz w zmiennych ilościach azotu, dwutlenku węgla, siarkowodoru i gazów szlachetnych. Po technologicznym wzbogaceniu polegającym na usunięciu z jego składu cząstek stałych, pary wodnej, związków siarki i innych substancji niepożądanych, jest sprężany do wysokiego ciśnienia i systemem gazociągów transportowany do odbiorców końcowych. Gaz ziemny jest lżejszy od powietrza, bezbarwny i bezwonny, dlatego też w sieciach rozdzielczych stosuje się jego nawanianie. Najbardziej rozpowszechnionym środkiem służącym do tego celu jest tetrahydrotiofen C_4H_8S (THT). Zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami minimalna dawka THT wynosi 6–18 $mg\cdot m^{-3}$ [12].

Awarie gazociągów tłoczących gaz ziemny, w wyniku których uwalnia się metan i tetrahydrotiofen, mogą być przyczyną zaburzeń zdrowotnych u ludzi i zwierząt. W sytuacjach awaryjnych rejestrowany jest także negatywny wpływ metanu i THT na właściwości fizykochemiczne gleb, stan fizjologiczny roślin, skład chemiczny wód gruntowych i innych elementów środowiska przyrodniczego [15].

Celem badań przeprowadzonych w kwietniu i maju 2002 roku, było określenie wpływu metanu i tetrahydrotiofenu, uwolnionych w wyniku awarii gazociągu średniego ciśnienia 63 PE, która miała miejsce w listopadzie 2000 roku, w bezpośredniej bliskości działki rekreacyjno-wypoczynkowej posesji przy ulicy Świetlanej 48, w dzielnicy Michelin we Włocławku, na właściwości fizykochemiczne środowiska glebowego, stan wieloletnich roślin ozdobnych i skład chemiczny wód gruntowych. Aktualną ocenę zmian w środowisku glebowym oparto na parametrach pośrednich, które uległy zmianie po około dwuletnim okresie od wystąpienia awarii, takich, jak: odczyn gleb, całkowita zawartość siarki, właściwości redukcyjne gleb i aktywność dehydrogenaz.

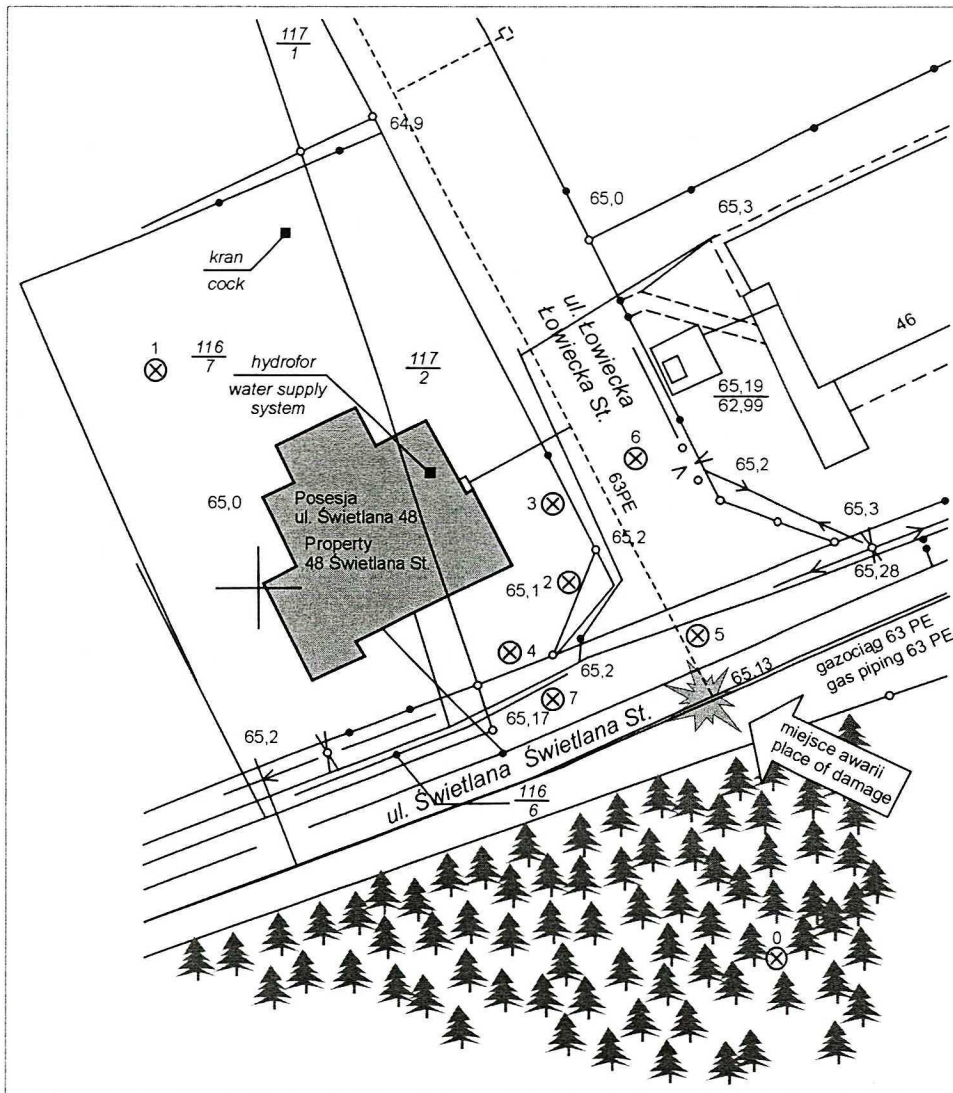
MATERIAŁ I METODYKA

Do badań, w kwietniu 2002 roku, pobrano próbki gleby, materiału roślinnego i wody gruntowej. Próbki pobrano wg ogólnych zasad, które są przyjęte i obowiązują w gleboznawczych pracach terenowych [13] oraz założeń i zaleceń rekomendowanych podczas pobierania próbek środowiskowych [10].

Próbki glebowe pobrano w ośmiu punktach (oznaczonych 0–7) z uwzględnieniem miejsca wystąpienia awarii i zaobserwowanych największych zniszczeń i zmian fizjologicznych roślin występujących na działce. Wyznaczono także punkt odniesienia (0) oddalony około 50 m od miejsca awarii, położony w lesie naprzeciw posesji przy ulicy Świetlanej (Rys. 1). We wszystkich punktach pobrano próbki glebowe o naruszonej strukturze za pomocą świdra oczkowego z następujących głębokości: 0–20, 20–40, 60–80 i 100–120 cm.

Do oceny gęstości objętościowej gleb pobrano próbki o nienaruszonej strukturze w tej części działki, gdzie uprawiane są warzywa (punkt 1). Próbki pobrano w cylinderki Kopeckiego z głębokości 10–20 cm i 30–40 cm, w pięciu powtórzeniach.

Próbki materiału roślinnego stanowiły obumarłe igły żywotników (szmaragdowego i złocistego), które pobrano w okolicy punktów poboru próbek glebowych 2, 3 i 4, z drzew wykazujących największe zniszczenia. Do badań, jako materiał odniesienia (porównawczy), wykorzystano również jedną próbkę żywotnika szmaragdowego, pobraną z działki z okolic Bydgoszczy.



Rys. 1. Schematyczna mapa rozmieszczenia punktów badawczych
Schematic map of layout of investigated sites

Próbki wody gruntowej pobrano z hydroforu i kranu znajdujących się na działce.

Lokalizację miejsc poboru próbek przedstawia rysunek 1.

Próbki glebowe i materiał roślinny wysuszone do stanu powietrznie suchego. Po wysuszeniu próbki gleb przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Materiał roślinny rozdrobnilo za pomocą młynka laboratoryjnego. W próbkach glebowych o naruszonej strukturze oznaczono:

- skład granulometryczny metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego;
- przewodnictwo elektrolityczne metodą konduktometryczną w wyciągu wodnym, uzyskanym na drodze ekstrakcji gleby wodą, przy zachowaniu stosunku 1:5, pomiar

- zaś za pomocą konduktometru CPC-551, produkcji polskiej;
- kwasowość czynną w zawiesinie gleba : woda w stosunku 1:2,5, metodą potencjometryczną z użyciem pehametru CPC-551;
 - kwasowość wymienną w zawiesinie gleba : 1 M roztwór KCl w stosunku 1:2,5;
 - wodnorozpuszczalne formy cynku, miedzi i magnezu oznaczono w ekstrakcie gleba:woda 1:5;
 - przyswajalne dla roślin formy metali ciężkich (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd) oznaczono w ekstraktach DTPA (kwas dietylenotriaminopentaoctowy) wg Lindsay'a-Norvell'a [8], zawartość wodnorozpuszczalnych i przyswajalnych form metali ciężkich oznaczono metodą ASA, za pomocą spektrometru PU 9100 Philips;
 - całkowitą zawartość siarki oznaczono metodą Bradsley'a-Lancastera;
 - całkowitą zawartość rtęci metodą spektrometrii absorpcji atomowej za pomocą analizatora AMA-254 produkcji słowackiej, pomiary wykonano w świeżych próbkach (przed wysuszeniem);
 - właściwości redukcyjne gleby oznaczono testem Barletta [2];
 - aktywność dehydrogenaz – wg Thalmanna [16].
- Próbki o nienaruszonej strukturze poddano ocenie gęstości objętościowej rzeczywistej i chwilowej metodą suszarkowo-wagową.
- W materiale roślinnym oznaczono całkowitą zawartość siarki metodą Bradsley'a-Lancastera.

W pobranych próbkach wody oznaczono:

- odczyn, metodą potencjometryczną z wykorzystaniem pehametru CPC-551 produkcji polskiej;
 - przewodnictwo elektrolityczne metodą konduktometryczną, za pomocą konduktometru CPC-551;
 - całkowitą zawartość Zn, Cu, Cd, Pb, Cr i Ni metodą ASA; pomiary przeprowadzono z wykorzystaniem spektrometru PU 9100 Philips;
 - całkowitą zawartość rtęci za pomocą analizatora AMA-254;
 - zawartość metanu i tetrahydrotiofenu metodą chromatografii gazowej z detektorem FID za pomocą chromatografu firmy SRI 8610C prod. USA, anality zagęszczano w przystawce „purge and trap” i ekstrahowano z fazy nadpowierzchniowej helem.
- Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach, a pomiary gęstości objętościowej w pięciu. Wyniki przedstawione w tabelach stanowią średnie arytmetyczne z powtórzeń.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Dnia 21.11.2000 roku w dzielnicy Włocławka – Michelin, przy ul. Świetlanej, miała miejsce awaria gazociągu średniego ciśnienia 63 PE, przebiegającego na głębokości ok. 1 m. Bezpośrednią przyczyną awarii był wadliwie wykonany zgrzew elektrooporowy mufy 63 PE. Do gleby przedostał się gaz ziemny typu GZ 50, który obok metanu (97,891%) zawierał: 0,874% etanu, 0,288% propanu, 0,051% n-butanu, 0,050% i-butanu, 0,005% n-pentanu, 0,010% i-pentanu, 0,003% C₆₊, 0,047% CO₂ i 0,781% N. Obok wymienionych składników gaz zawierał siarkę pochodzącą z nawaniacza – tetrahydrotiofenu (C₄H₈S). Dodawany on jest w ilości 30 mg·m⁻³, wobec czego zawartość siarki w 1 m³ gazu wynosiła 10,9 mg (tj. 0,0015%).

W wyniku awarii gazociągu stwierdzono, na podstawie badań przeprowadzonych w listopadzie 2001 roku (rok po wystąpieniu awarii), skażenie wód gruntowych. Badania

zawartości metanu i tetrahydrotiofenu w wodach gruntowych pobranych z ujęcia na terenie posesji, przy ulicy Świetlanej 48, wykazały obecność obu składników na poziomie: w próbce wody pobranej z hydroforu – metan $0,844 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, tetrahydrotiofen $0,222 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w próbce wody pobranej z kranu na działce – metan $0,120 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, tetrahydrotiofen $0,303 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Tab. 1).

Tabela 1. Niektóre właściwości badanych próbek wód gruntowych
Selected properties of investigated samples of groundwater

Analizowana cecha Analysed parameter	Próbka Sample	
	hydrofor water supply system	kran cock
Odczyn Reaction	6,87	6,97
Przewodnictwo elektrolityczne ($\mu\text{S cm}^{-1}$) Electrolytic conductivity	408,32	400,64
Zawartość Hg (mg dm^{-3}) Content of Hg	0,00013	0,00016
Zawartość Zn (mg dm^{-3}) Content of Zn	1,16	2,298
Zawartość Cu, Pb, Cd, Cr, Ni (mg dm^{-3}) Content of Cu, Pb, Cd, Cr, Ni	n.w. n.i.	n.w. n.i.
Potencjał Eh (mV) Potential Eh	- 1	- 5
Zawartość tetrahydrotiofenu w 2001 roku (mg dm^{-3}) Content of tetrahydrothiophen in 2001	0,222	0,303
Zawartość tetrahydrotiofenu w 2002 roku (mg dm^{-3}) Content of tetrahydrothiophen in 2002	0,071	0,021
Zawartość metanu w 2001 roku (mg dm^{-3}) Content of methane in 2001	0,844	0,120
Zawartość metanu w 2002 roku (mg dm^{-3}) Content of methane in 2002	0,060	0,043

n.w. – nie wykryto
n.i. – no indicated

Analizy próbek wody gruntowej, wykorzystywanej do podlewania ogrodu, wykazały, że charakteryzuje się ona odczynem w zakresie 6,87–6,97 pH. Niski, ujemny potencjał Eh próbek wody wskazuje, że występuje ona w warunkach redukcyjnych, typowych dla naturalnego nagromadzenia metanu np. w wodach bagiennych. Istnienie warunków redukcyjnych w wodzie gruntowej potwierdza jej wysoki odczyn ok. pH 7. Warunki redukcyjne związane są z wyparciem rozpuszczonego tlenu przez metan. Rozpuszczalność tego węglowodoru w wodzie obliczono wg wzoru [4]:

$$\text{CH}_4(\text{aq}) = K_{\text{H}} \cdot M$$

gdzie: K_{H} – ciśnienie parcjale metanu w temp. 25°C ,
 M – masa molowa metanu.

Wyliczona rozpuszczalność metanu w wodzie w temp. 25°C : $4,54 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ rośnie wraz ze zmniejszaniem się temperatury.

Wyniki badań zawartości metanu i tetrahydrotiofenu w próbkach wody gruntowej, uzyskane w 2002 roku, przedstawione zostały w tabeli 1. Jak z niej wynika w obu badanych

próbekach wody nadal utrzymuje się pewna ilość wymienionych składników. Jest ona niższa niż zarejestrowana w tych samych punktach poboru w listopadzie 2001 roku. Jednak obecność ich wskazuje jednoznacznie na skażenie wód gruntowych występujących pod działką. Wyniki badań zawartości metanu i THT w wodach gruntowych, wskazują, że ich stężenie może być przyczyną dalszej degradacji środowiska glebowego i roślinnego, a także może stwarzać zagrożenie dla zdrowia mieszkańców korzystających z tej wody.

Pozostałe mierzone parametry próbek wody (przewodnictwo elektrolityczne, zawartość metali ciężkich – tabela 1) były w zakresie charakterystycznym dla wód gruntowych niezanieczyszczonych [4, 5].

Badania terenowe i laboratoryjne wykazały, że gleby działki wykazują prostą budowę. Pod poziomem próchnicznym o miąższości 30–40 cm, wykazującym uziarnienie piasków słabogliniastych, występują piaski luźne zawierające w przewodzie frakcje drobne i średnie. Zgodnie z obowiązującą „Systematyką gleb Polski” [14] badane gleby zakwalifikowano do gleb antropogenicznych, przekształconych z gleb rdzawych. Skałą macierzystą tych gleb są fluwioglacjalne piaski luźne całkowite. Oznaczone gęstości, objętościowa chwilowa i rzeczywista, w poziomach powierzchniowych (10–20 cm) analizowanych gleb kształtowały się na poziomie odpowiednio 1,46 i 1,37 kg·dm⁻³, a poniżej tj. na głębokości 30–40 cm 1,25 i 1,04 kg·dm⁻³. Poziom wody gruntowej zarejestrowano na głębokości 2,5–3,0 m poniżej gruntu.

Zawartość węgla organicznego była charakterystyczna dla gleb ogrodowych i wahała się w poziomach próchnicznych, na głębokości 0–20 cm, w przedziale od 1,35 do 1,95%, co po przeliczeniu na zawartość próchnicy stanowi 2,33 do 3,36%. Zawartość węgla organicznego w poziomach powierzchniowych gleb nie świadczy o niekorzystnym zachwianiu warunków siedliskowych, spowodowanym przez inne czynniki.

W warunkach naturalnych, niezakłóconych czynnikami antropogenicznymi, gleby tego obszaru charakteryzują się kwaśnym odczynem. Odczyn taki wykazywała próbka „0”, pobrana poza obszarem wpływu gazociągu (Tab. 2). Pomiary pH badanych próbek (1, 2, 3, 4, 5 i 6) wykazały, że odczyn ich waha się w przedziale 6,71–7,57 – w H₂O i 6,44–8,20 w 1 M roztworze KCl. Szczególnie wysokie było pH próbek w punktach 1, 2, 3 i 4 w obrębie całych badanych profili tj. do głębokości 120 cm. Tak wysoki odczyn próbek, spowodowany może być warunkami redukcyjnymi związanymi z deficytem tlenu, który został wyparty przez metan – składnik gazu. Przemawia za tym również wysoka zawartość siarki ogólnej w próbkach glebowych (Tab. 2), zwłaszcza w punktach 1, 2, 3 i 4, gdzie stwierdzono największe zniszczenia roślin wskutek wycieku gazu. Nagromadzenie siarki związane jest tutaj z wpływem nawianicza, który stanowi komponent gazu ziemnego – tetrahydrotiofenu. Mineralizacja tetrahydrotiofenu powoduje kilkakrotnie wyższe (2–4-krotnie) stężenie siarki ogólnej w próbkach gleby, będących pod wpływem oddziaływania zanieczyszczenia.

Analiza gleb wykazała duże nagromadzenie siarki w poziomach wierzchnich, co związane jest z dyfuzją metanu wraz z tetrahydrotiofenem ku górze w profilu glebowym i jego akumulację w warstwie powierzchniowej.

Gaz ziemny w przypadku rozszczelnienia gazociągu ulatnia się do powietrza glebowego, a następnie z uwagi na mniejszą gęstość aniżeli gęstość powietrza przedostaje się ku górze i rozprasza w atmosferze [7]. W przypadkach szczególnych, przy określonych typach terenu ulatniający się gaz może gromadzić się, stwarzając nawet zagrożenie pożaru lub wybuchu. Do najbardziej niekorzystnych warunków utrudniających dyfuzję i rozpraszanie się metanu do atmosfery należą: niesprzyjające warunki atmosferyczne, bezruch powietrza, jego wysoka

wilgotność oraz inwersyjność, a także niekorzystne warunki glebowe, tj. niska porowatość gleby, jej zwięzłość oraz zadarnienie, które stanowią barierę utrudniającą wymianę gazów na drodze dyfuzji pomiędzy glebą a powietrzem atmosferycznym [1, 9].

Tabela 2. Niektóre właściwości fizykochemiczne badanych gleb
Selected physicochemical properties of investigated soils

Nr próbki No sample	Głębokość pobrania Depth of sampling (cm)	pH H ₂ O	pH 1 M KCl	Przewodnictwo elektrolityczne Electrolytic conductivity $\mu\text{S cm}^{-1}$	S ogółem S total (mg 100 g ⁻¹)	Aktywność dehydrogenaz glebowych Activity of dehydrogenases	
						mg TPF g ⁻¹ ·24h ⁻¹	cm ³ H ₂ kg ⁻¹ ·d ⁻¹
0	0–20	4,57	3,85	48,26	192,72	0,084	18,8
0	20–40	4,90	4,14	29,12	117,51	0,070	15,8
0	60–80	6,49	4,97	27,71	78,92	0,018	4,1
0	100–120	6,39	5,56	32,06	83,19	0,007	1,5
1	0–20	7,45	7,23	190,85	908,20	1,186	265,7
1	20–40	7,23	7,44	112,06	279,85	0,040	9,0
1	60–80	7,43	7,94	68,52	107,38	0,024	5,3
1	100–120	7,57	8,20	63,10	91,26	0,009	2,0
2	0–20	7,45	7,25	147,20	479,36	0,177	39,7
2	20–40	7,39	7,54	96,51	175,63	0,064	14,3
2	60–80	7,11	7,92	55,04	96,17	0,024	5,3
2	100–120	7,16	7,98	66,18	92,80	0,005	1,1
3	0–20	7,30	7,24	x	578,56	0,471	105,6
3	20–40	7,18	7,06	x	123,71	0,043	9,7
3	60–80	6,90	7,16	x	88,88	0,023	5,2
3	100–120	6,99	6,96	x	71,99	0,008	1,8
4	0–20	7,16	7,42	x	580,82	0,680	152,3
4	20–40	7,29	7,43	x	139,02	0,045	10,1
4	60–80	7,09	7,18	x	108,62	0,025	5,6
4	100–120	7,12	7,39	x	108,97	0,005	1,1
5	0–20	7,29	7,92	67,84	133,87	0,035	7,9
5	20–40	6,93	6,94	50,05	130,67	0,029	6,5
5	60–80	7,10	7,32	43,90	125,15	0,025	5,5
5	100–120	7,15	7,22	32,26	116,31	0,007	1,5
6	0–20	7,13	7,18	x	191,83	0,084	18,8
6	20–40	7,39	7,40	x	171,38	0,047	10,5
6	60–80	6,91	6,66	x	169,78	0,042	9,4
6	100–120	6,71	6,44	x	119,64	0,017	3,8
7	0–20	5,98	5,21	38,53	185,25	0,057	12,7
7	20–40	6,09	5,45	37,50	117,51	0,040	9,0
7	60–80	6,39	5,93	29,82	115,38	0,040	5,9
7	100–120	6,53	6,21	30,85	104,35	0,007	1,5

x – nie oznaczono, x – no analysed

Warunki redukcyjne, które wystąpiły w glebie w wyniku wycieku gazu (metanu) ograniczyły aktywność mikroorganizmów, szczególnie aerobowych, co potwierdziły parametry oznaczone w pobranych próbkach. W warunkach niedoboru tlenu, jak miało to miejsce bezpośrednio po wycieku metanu do gleby, w środowisku glebowym następowała kolejno redukcja azotanów, tlenków manganu i żelaza, fosforanów i siarczanów, a pH gleby rosło [3]. Znalazło to swoje odbicie w cechach morfologicznych badanych próbek profilowych. Im wyższe jest stwierdzone pH gleby tym bardziej redukcyjne warunki i niedotlenienie gleby zaistniały [6]. Odpowiada temu podwyższona aktywność enzymatyczna. Badania poziomu aktywności dehydrogenaz glebowych wykazały, że jest ona nawet kilkanaście razy wyższa w próbkach najbardziej narażonych na zanieczyszczenie w porównaniu do próbki kontrolnej „0” (Tab. 2), gdzie nie było wpływu zanieczyszczenia.

Test wg Barletta [2] nie wykazał obecności siarczków w próbkach glebowych, jednakże należy wziąć pod uwagę fakt, że wyciek gazu miał miejsce blisko półtora roku wcześniej (listopad 2000), a obecny stan odbiega od sytuacji nagromadzenia zanieczyszczeń gazowych bezpośrednio po awarii.

Zaistniała awaria spowodowała głównie zachwianie równowagi dynamicznej w fazie gazowej gleby, zatem aktualna ocena zmian w środowisku glebowym może wyłącznie opierać się na parametrach pośrednich, które mogły ulec zmianie po tak długim okresie, szczególnie, że problem dotyczy zanieczyszczenia w fazie gazowej.

W opisywanym przypadku zaistniały warunki utrudniające usuwanie metanu z gleby:

- zadarnienie – trawnik i system korzeniowy traw utrudniają uwalnianie metanu, ponieważ zmniejszona jest wymiana gazowa pomiędzy glebą, a powietrzem atmosferycznym;
- warunki anaerobowe związane z niedoborem tlenu w powietrzu glebowym utrudniają utlenianie metanu przez bakterie metanotrofowe oraz nityfikacyjne (naturalny proces usuwania metanu z gleb);
- użytkowanie rolne gleb i związane z tym sporadyczne nawożenie, szczególnie nawożenie azotowe, inhibituje utlenianie metanu w glebie na drodze mikrobiologicznej [17];
- niska temperatura powietrza i gruntu w okresie, kiedy nastąpił wyciek gazu, utrudniały uwalnianie metanu i przewietrzanie gleby oraz stwarzały korzystne warunki do adsorpcji zanieczyszczenia na ziarnach gleby;
- pokrywa śniegu po awarii na obszarze zanieczyszczonym również nie sprzyjała wymianie gazowej, co mogło doprowadzić do dużego nagromadzenia metanu.

Test na kategorii redox gleb wg Barletta [2] wykazał, że w glebach badanych występowały warunki redukcyjne.

Jednocześnie, analizy pomocnicze próbek glebowych nie wykazały innych przyczyn, które mogłyby mieć wpływ na warunki wegetacji roślin. Stwierdzono, że przewodnictwo elektrolityczne wodnych ekstraktów gleb było charakterystyczne dla gruntów o uziarnieniu piasków, z wykluczeniem ewentualnego zasolenia, spowodowanego np. nadmiernym nawożeniem lub zabiegami zimowego utrzymania przyległej jezdni – tabela 2.

Skład chemiczny badanych gleb również nie odbiegał od składu gleb niezanieczyszczonych w odniesieniu do metali. Zawartości metali ciężkich w formach przyswajalnych dla roślin były bliskie zawartościom tych komponentów w glebach o składzie piasków, tj. bliskie wartościom tła geochemicznego – tabela 3.

Oznaczane zawartości wodnorozpuszczalnych form metali w glebach, także były charakterystyczne dla gleb niezanieczyszczonych metalami ciężkimi (Tab. 3).

Tabela 3. Zawartość łatwo rozpuszczalnych w wodzie i ekstrahowanych w DTPA metali ciężkich oraz całkowita zawartość rtęci w badanych glebach
The content of soluble in water and DTPA-extractable heavy metals and content of total mercury in investigated soils

Nr próbki No sample	Głębokość pobrania Depth of sampling (cm)	Zawartość form łatwo rozpuszczalnych w wodzie Content of soluble in water forms (mg kg ⁻¹)			Zawartość form przyswajalnych Content of DTPA-extractable heavy metals (mg kg ⁻¹)						Całkowita zawartość Hg Total Hg (mg kg ⁻¹)
		Zn	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	
0	0–20	0,45	0,05	2,38	214,38	1,73	1,06	0,29	0,07	3,02	x
	20–40	0,21	n.i.	1,59	125,72	1,30	0,22	<0,02	0,05	1,21	0,0133
	60–80	0,29	n.i.	1,31	14,10	0,15	0,32	<0,02	0,04	0,19	x
	100–120	0,12	n.i.	1,47	4,80	0,09	1,09	<0,02	0,03	0,15	0,0094
1	0–20	0,28	0,03	5,49	49,34	1,90	10,46	0,63	0,08	0,59	x
	20–40	0,20	n.i.	3,92	29,98	0,92	2,02	<0,02	0,03	0,56	0,0095
	60–80	0,28	n.i.	2,31	7,30	0,42	0,49	<0,02	0,02	0,19	x
	100–120	0,21	n.i.	2,26	6,44	0,38	0,96	<0,02	0,03	0,20	0,0105
2	0–20	0,08	n.i.	3,80	116,46	1,80	18,99	0,44	<0,02	1,12	x
	20–40	0,05	n.i.	2,50	60,00	1,22	2,71	<0,02	<0,02	0,88	0,0141
	60–80	0,07	n.i.	1,46	17,76	0,27	1,03	<0,02	<0,02	0,26	x
	100–120	0,11	n.i.	1,97	15,82	0,28	0,91	<0,02	<0,02	0,22	0,0081
3	0–20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	20–40	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	60–80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	100–120	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4	0–20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	20–40	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	60–80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	100–120	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
5	0–20	0,12	n.i.	2,62	106,00	0,60	0,62	0,02	<0,02	0,22	x
	20–40	0,14	n.i.	2,51	78,20	0,39	0,68	<0,02	<0,02	0,77	0,0197
	60–80	0,04	n.i.	2,50	68,60	0,19	0,43	<0,02	<0,02	0,28	x
	100–120	0,03	0,17	1,51	50,40	0,27	0,40	<0,02	<0,02	0,22	0,0116
6	0–20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	20–40	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	60–80	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	100–120	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
7	0–20	0,09	0,17	1,41	60,21	5,08	1,87	0,45	<0,02	2,06	x
	20–40	0,03	0,16	1,41	58,63	7,00	0,54	<0,02	<0,02	1,03	x
	60–80	0,07	0,16	1,23	46,61	0,62	0,12	<0,02	<0,02	0,56	x
	100–120	0,05	0,14	1,12	48,20	0,28	0,12	<0,02	<0,02	0,27	x

n.i. – nie wykryto, n.i. – no indicated, x – nie oznaczono, x – no analysed

Dodatkowo w wybranych próbkach glebowych oznaczono również całkowitą zawartość rtęci – tabela 3. Nie stwierdzono nagromadzenia się tego toksycznego metalu w analizowanych glebach.

Badania terenowe wykazały złą kondycję krzewów żywotnika, które uległy częściowemu zniszczeniu wskutek awarii gazociągu. Rosnące w bezpośrednim sąsiedztwie gazociągu egzemplarze miały częściowo obumarłe igły, szczególnie wzdłuż pnia. Analizy chemiczne

materiału roślinnego wykazały, że nastąpiło nagromadzenie siarki w próbkach pobranych z drzew, w których stwierdzono największe uszkodzenia – tabela 4. Próbki igieł pobranych z drzew żywotnika, w których najbardziej wyraźne były zbrunatnienia, zawierały dwukrotnie więcej siarki aniżeli wzorcowa próbka materiału, pobrana z rośliny tego samego gatunku z osobnika rosnącego w warunkach kontrolowanych (Tab. 4).

Tabela 4. Całkowita zawartość siarki w analizowanym materiale roślinnym
The content of total sulphur in analysed plant material

Próbka Sample	Zawartość S Total S (mg kg ⁻¹)
Żywotnik szmaragdowy Thuja emerald	885,61
Żywotnik złocisty Thuja golden	862,86
Żywotnik szmaragdowy – próbka kontrolna Thuja emerald – control sample	426,74

Prawidłowy rozwój roślin jest między innymi uwarunkowany zasobem tlenu możliwym do pozyskania z gleby. Przy jego niedoborze występuje u roślin stres, który po wstępnej fazie adaptacji do nowych warunków może zakończyć się obumarciem systemu korzeniowego i w efekcie całych roślin.

W literaturze opisane są zaburzenia chorobowe u roślin, spowodowane zahamowaniem respiracji jako tzw. choroba brunatnienia lub brązowienia, co zaobserwowano na igłach roślin żywotnika [11]. Stwierdzono, że zmiany chorobowe obejmowały tym większą część każdego drzewka, im rosło ono bliżej miejsca awarii.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania właściwości i składu gleb na działce położonej we Włocławku przy ul. Świetlanej 48 wykazały, że ulatniający się gaz z gazociągu spowodował wystąpienie warunków redukcyjnych i zakłócenie aktywności mikrobiologicznej i enzymatycznej w glebach.
2. Wydobywający się gaz, którego głównym składnikiem jest metan, a środkiem nawaniającym tetrahydrotiofen, spowodował skażenie wód gruntowych, co ujawniło się w wynikach badań próbek wody z lokalnych ujęć, służących do nawadniania działki.
3. Wyniki badań wskazują na to, że brunatnienie, czy brązowienie części nadziemnych roślin (żywotników szmaragdowych i złocistych) rosnących w bezpośrednim sąsiedztwie źródła emisji gazu, zostało spowodowane warunkami redukcyjnymi i zahamowaniem respiracji, powodując zaburzenia chorobowe i w konsekwencji wypadnięcie niektórych roślin.

LITERATURA

- [1] Ball B.C., K.E. Dobbie, J.P. Parker: *The influence of gas transport and porosity on methane oxidation in soils*, Journal of Geophysical Research, **102**, 23301–23308 (1997).
- [2] Barlett R.J., B.R. James: *System for categorizing soil redox status by chemical field testing*, Geoderma, **68**, 211–218 (1995).
- [3] Bedard C., R. Knowles: *Physiology, biochemistry and specific inhibitors of CH_4 , NH_4^+ and CO oxidation by methano – trophs and nitrifiers*, Microbiological Review, **53**, 68–84 (1989).
- [4] Deutch W.L.: *Groundwater geochemistry*, Lewis Publ. London 1997.
- [5] Drever J.I.: *The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environment*, Prentice Hall, Upper Sadle, River, N.J. 1997.
- [6] Hütch B.W., C.P. Webster, D.S. Powlson: *Methane oxidation in the soil affected by land use, soil pH and nitrogen fertilization*, Soil Biology and Biochemistry, **26** (1994).
- [7] Hansen S., J.E. Maehlum, Bakken: *N_2O and CH_4 fluxes in soil influenced by fertilization and tractor traffic*, Soil Biology and Biochemistry, **25**, 621–630 (1993).
- [8] Lindsay W.L., W.A. Norvell: *Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, copper*, Soil Sci. Soc. Am. J., **42**, 138–152 (1978).
- [9] Mossier A., D. Schimel, D. Valentine, K. Browson: *Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grassland*, Nature, **350**, 330–332 (1991).
- [10] Namieśnik J., J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz: *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1995.
- [11] Paul E.A., F.E. Clark: *Mikrobiologia i biochemia gleb*, Wyd. UMCS, Lublin 2000.
- [12] PN–87/C–96001. *Paliwa gazowe rozprowadzane wspólną siecią i przeznaczone dla gospodarki komunalnej*.
- [13] PN–ISO 10381–6: *Jakość gleby. Pobieranie próbek*, 1998.
- [14] Praca zbiorowa: *Systematyka gleb Polski*, Roczn. Glebozn., **40**, 3/4, 87–88 (1989).
- [15] Sadurska J., A. Sadurski: *Gazociągi jako przykład inwestycji liniowych w ocenach oddziaływania na środowisko*, Biuletyn Komisji ds. Ocen Oddziaływania na Środowisko, 1994.
- [16] Thalmann A.: *Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität in Boden mittels Triphenyltetrazolimchlorid (TTC)*, Landwirtsch. Forsch., **21**, 249–258 (1968).
- [17] Willison T.W., C.P. Webster: *Methane oxidation in temperate soils: effects of land use and the chemical form of nitrogen fertilizer*, Chemosphere, **30**, 3, 539–546, Elsevier (1995).

Wpłynęło: 28 lutego 2003, zaakceptowano do druku: 26 czerwca 2003.