

WPLYW MASOWEGO GROBU NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W WODZIE GRUNTOWEJ

THE EFFECT OF MASS GRAVE ON THE CONTENT OF SELECTED ORGANIC COMPOUNDS IN GROUNDWATER

JÓZEF ŻYCHOWSKI

Akademia Pedagogiczna w Krakowie, Instytut Geografii
30-084 Kraków, ul. Podchorążych 2
e-mail: jozych@ap.krakow.pl

Słowa kluczowe: związki organiczne, masowe groby, woda gruntowa
Key words: organic compound, mass graves, groundwater

1. Wstęp

Badania nad wpływem cmentarzy na środowisko zaczęły się od stwierdzenia podwyższonej zawartości wybranych jonów w wodach gruntowych (Van Haaren 1951). Obecnie większą uwagę poświęca się analizie zawartości bakterii (Pacheco i in. 1991, Ucisik, Rushbrook 1998, Rodriques, Pacheco 2003). Badania te prowadzi się głównie w Brazylii i w Australii. W kilku państwach świata dostrzega się ten problem na szczeblu państwowym (np. w Wielkiej Brytanii, Australii, Republice Południowej Afryki). Rządy tych państw zlecają i finansują badania nad tym problemem lub wspierają powołanie stosownych agend. Nieliczne prace dotyczą problemów występowania w miejscach pochówku jadu trupiego – Australia (Forbes i in. 2002) lub aminokwasów – Polska (Żychowski i in. 2002).

2. Cel, teren i metodyka badań

Podjęte badania dotyczą oceny zawartości wybranych związków organicznych w wodach gruntowych na terenie masowego grobu z okresu II wojny światowej, położonego na skraju Puszczy Niepołomiczkiej w Niepołomicach. W 1943 r. w tym miejscu rozstrzelano ok. 700 osób. Zwłoki zakopano płytko, na głębokości ok. 1 m, w piaskach terasy Wisły z okresu zlodowacenia bałtyckiego (Żychowski 2000). Poziom wody gruntowej w okresie badań był położony na głębokości 2,5 m. W latach wilgotnych poziom ten zdecydowanie podnosi się, na co wskazuje występowanie poziomów orsztynowych.

Wodę gruntową przeznaczoną do analizy pobrano z masowego grobu w miejscu wcześniej zamontowanego piezometru. Za pomocą HPLC Varian badano w niej zawartość wybranych związków organicznych: lizyny, kadaweryny, bromodwuchlorometanu, chlorfenwinfosu, kolaminy, chlorku chlorocholiny i fosfamidonu.

3. Przedmiot badań

Ciało ludzkie zawiera kilka tysięcy białek, z których każde ma określoną strukturę zależną od: wiązań peptydowych, wiązań wodorowewnątrz- i międzycząsteczkowych, sił van der Waalsa oraz od środowiska. Częsteczkę białka tworzą łańcuchy polipeptydowe zbudowane wg określonej sekwencji z 50–1000 jednostek aminokwasowych. Białka są więc istotnymi związkami organicznymi ciała człowieka o charakterze liniowych polimerów.

Po śmierci ciała, pod wpływem enzymów wytwarzanych przez drobnoustroje, białka rozpadają się na: polipeptydy, peptydy, aminokwasy, siarkowodór, dwutlenek węgla, wodę oraz wiele jeszcze innych związków. W roztworach kwasów lub zasad ulegają one także hydrolizie na poszczególne aminokwasy.

Centralną częścią struktury aminokwasu jest węgiel. Wokół niego skupione są: grupa aminowa i karboksylowa, atom wodoru oraz specyficzna dla każdego aminokwasu grupa R. Aminokwasy różnią się jedynie łańcuchami bocznymi (R). Ze względu na strukturę jonową, są one także rozpuszczalne w wodzie.

Do badania zawartości aminokwasów w wodzie gruntowej na masowym grobie wybrano lizynę (Żychowski i in. 2002). Aminokwas ten $[H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH]$ występuje prawie wyłącznie w białkach, w tkance mięśni pochodzenia zwierzęcego (Jakubke, Jeschkeit 1989). Stanowi on aż 10% suchej masy zwierząt, natomiast w roślinach występuje w bardzo małych ilościach. Do charakterystycznych właściwości lizyny należą: najdłuższe łańcuchy boczne spośród wszystkich 20 podstawowych aminokwasów, odczyn zasadowy ze względu na dodatkową grupę aminową oraz dodatni ładunek grup bocznych.

W wyniku rozkładu (dezaminacji i dekarboksylacji) białka w mięsie, poprzez enzymy bakterii beztlenowych, gnilnych, np. *Bacillus putrificus* oraz *Gardnella*,

powstają jady trupie. Są one zwane ptomainami bądź alkaloidami trupimi (np. putrescyna, neuryna, metyloguanidyna). Do wspomnianych jądów trupich należy kadaweryna: zasadowa, biogenna, aromatyczna, alifatyczna amina [pięciometylenodwuamina; $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-NH}_2$] powstała w reakcji dekarboksylacji z udziałem bakterii *Bacterium cadaveris*, z aminokwasu lizyny. Kadaweryna ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$) to ciecz: oleista, bezbarwna i cuchnąca (rybia woń). Jest to silnie trujący składnik dekompozycji zwłok ludzkich. Potrafi on uszkodzić nawet układ krążenia. Należy do związków (carcinogeny), które wywołują zmiany rakowe w komórkach organizmu.

W wodzie podziemnej pod masowym grobem stwierdzono obecność bromodwuchlorometanu. Jego występowanie związane jest z relatywnie dużą zawartością chloru w tym środowisku. Potwierdzają to badania podłoża, przeprowadzone przy pomocy spektroskopii absorpcji atomowej (ponad 50 ppm). Mechanizm powstawania tego związku poznano przy okazji dezynfekcji wody. Bromodwuchlorometan (CHClBr_2) powstaje wówczas w wyniku reakcji chloru z naturalnie występującymi składnikami organicznymi, np. kwasami humusowymi, związkami fulwowymi i bromkami. Procesy te związane są zatem z obecnością większej ilości chloru i bromu w środowisku. Prowadzą one również do powstania i innych związków, np.: trichlorometanu, dibromochlorometanu i tribromometanu (trihalogenometany). Jeśli woda jest chlorowana, to znajduje się w niej od 8 do 2500 $\mu\text{g/kg}$ bromodwuchlorometanu. Obecność tego związku w wodzie pitnej jest w Polsce sporadycznie badana, pomimo że należy on do rakotwórczych. Zarówno chlorowanie oraz bromowanie są reakcjami typu podstawienia kolejnych atomów wodoru w cząsteczce. Chlorowanie metanu prowadzi do powstania chlorometanu: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. Podstawienie kolejnych atomów wodoru w cząsteczce prowadzi do dwuchlorometanu zgodnie z reakcją: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ itd.

Chlorfeninfos to fosforan (V) o wzorze sumarycznym $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{O}_4\text{P}$. Jest to bezbarwna ciecz, rozpuszczalna w wodzie do 145 mg/l. Związek ten hydrolizuje powoli w roztworach obojętnych i słabo kwaśnych oraz słabo zasadowych. Gwałtowny jego rozkład następuje w środowisku silnie zasadowym. W praktyce rolniczej należy do insektycydów i akarycydów organicznofosforowych o działaniu kontaktowym i żołądkowym. W tej postaci stosuje się go doglebowo lub służy do zaprawiania nasion. Jego pozostałości wykazują długą aktywność. Chlorfeninfos znajduje się w Polsce na liście substancji, których stosowanie w środkach ochrony roślin jest zabronione (DzU z 2004 r. nr 130, poz. 1391).

Badana kolamina ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) jest jednym ze składników hydrofilowego fragmentu cząsteczki fosfolipidu, które zalicza się do narządowych, złożonych lipidów. Jest ona organicznym związkiem powstałym z rozpadu naturalnych fosfatydów. Ta silna zasada powstaje przez dekarboksylację aminokwasu seryny. Kolamina należy do grupy najprostszych aminoalkoholi alifatycznych, czyli związków zawierających grupę hydroksylową i aminową.

Jest to ciecz bezbarwna, higroskopijna i lepka o zapachu amoniaku. Odgrywa ona ważną rolę w fizjologii zwierząt. W praktyce stosuje się ją jako inhibitor korozji, absorbent dwutlenku węgla i siarkowodoru (gazy poreakcyjne), do otrzymywania środków piorących i emulgatorów oraz jako plastyfikator w przemyśle tworzyw sztucznych itp.

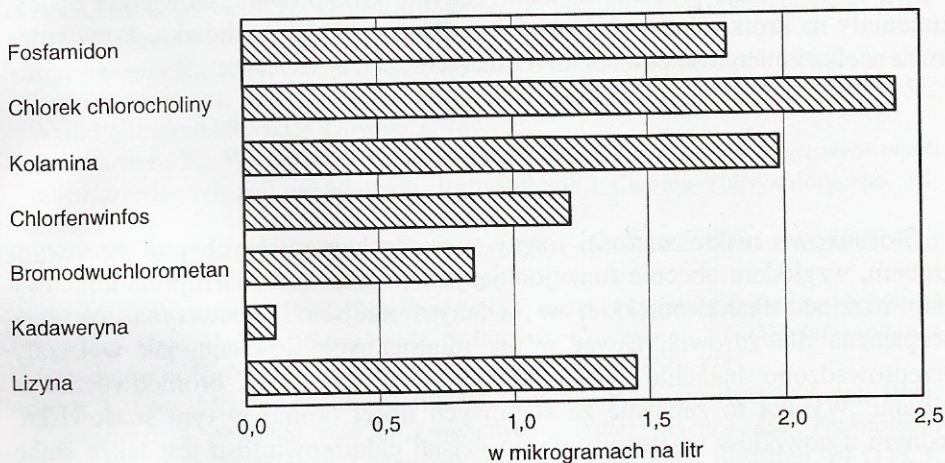
Chlorek chlorocholiny jest zaliczany do związków z grupy czwartorzędowych soli amoniowych. Sole te wg klasyfikacji UE należą do związków silnie toksycznych. W wodach naturalnych i ściekach nie są one jednak genotoksyczne, na co wskazują badania nad ich właściwościami mutagennymi (Grabińska-Sota, Wiśniowska 2001), natomiast czwartorzędowe sole amoniowe są poważnym zagrożeniem dla czystości wód (Grabińska-Sota 2004). Czas połowicznego, biologicznego rozkładu tych preparatów, waha się w środowisku wodnym w zależności od testowanego związku od 0,5 do 1,6 doby.

Fosfamidon jest związkiem fosforoorganicznym. Jest to ester kwasu fosforowego o wzorze $C_{10}H_{19}ClNO_5P$. Związek ten nie ma większego znaczenia jako środek toksyczny (Ucisik, Rushbrook 1998). Niemniej jednak jest wysoce toksyczny dla pszczoł. Dla człowieka fosfamidon jest potencjalnie neurotoksyczny z powodu jego zdolności do zahamowania pracy mózgu. W praktyce rolniczej stosuje się go głównie jako środek owadobójczy. Jego dopuszczalne zawartości, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub na ich powierzchni, reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 16 kwietnia 2004 r. Okres półtrwania tego związku w środowisku wynosi 13,8 dni przy pH 7 i działalności bakterii. Jego degradacja do związków mniej toksycznych, np. kwasów fosfonowych (III) $[H_3PO_3]$ i innych substytutów fosforowych zachodzi w środowisku w wyniku hydrolizy i utleniania. Niebezpieczeństwo zatrucia jest więc zasadniczo krótkoterminowe.

4. Wyniki

W badanym miejscu stwierdzono występowanie lizyny w wodzie gruntowej na poziomie 1,45 $\mu\text{g/l}$ (rys. 1). Wielkość ta jest zbliżona do średniej zawartości lizyny w próbkach wody gruntowej pobranej z cmentarzy zlokalizowanych na piaskach i wynosi 1,5 $\mu\text{g/l}$ (Żychowski i in. 2002). Większe średnie jej stężenia mierzono jedynie na terasach – 2,3 $\mu\text{g/l}$. W środowisku tym, w wodach gruntowych pod cmentarzem Rakowickim w Krakowie stwierdzono również maksymalną zawartość lizyny – 3,9 $\mu\text{g/l}$. Wartości powyżej 2,5 $\mu\text{g/l}$ zanotowano jeszcze w wodach z kilku innych cmentarzy zlokalizowanych na: piaskach w Wilkowie koło Głogowa, żwirach i piaskach w Łęczkowicach, czy na pylasto-żwirowej terasie w Krośnie. Z kolei maksymalne zawartości lizyny występują w glinach na fliszu karpackim w: Pisarzowej (3,2 $\mu\text{g/l}$), Limanowej (3,4 $\mu\text{g/l}$) i Klikuszowej koło Nowego Targu (3,3 $\mu\text{g/l}$).

W czasie badań poziom wody gruntowej był zdecydowanie poniżej położenia pochówku. Obecne resztki płytko leżącego pochówku (poniżej 0,6 m) znajdowały się więc w środowisku, w którym dominowały procesy utleniania. W wodzie gruntowej na głębokości 2,5 m, poniżej pochówku, występuje niskie stężenie kadaweryny – 0,11 µg/l (rys. 1).



Rys. 1. Zawartość wybranych związków organicznych w wodach gruntowych w masowym grobie w Niepołomicach

Fig. 1. The contents of selected organic compounds in ground water on a massive grave in Niepołomice

Stwierdzono tu także obecność trójhalometanów, które zwiększają zapadalność na raka. Bromodwuchlorometan jest określony (Załącznik do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r., poz. 1718) jako substancja, której dopuszczalną zawartość w wodzie ustalono na 15 µg/l. W badanym środowisku jego stężenie wynosi zaledwie 0,85 µg/l. W badanej wodzie gruntowej stwierdzono również nieduże ilości tiofosforanu organicznego – 1,21 µg/l. Chlorfenwinfos to jednak substancja działająca toksycznie szczególnie na środowisko wodne. Jego ekotoksykologiczne oddziaływanie zależy zarówno od dawki, jak i od organizmu. Przykładowo dla rozwielitka groźny jest kontakt z tym związkiem tylko w ciągu 48 godz., w ilości 0,3 µg/l. Zawartość kolaminy była stosunkowo wysoka i wyniosła 1,98 µg/l (rys. 1). Kolamina jest produktem rozpadu naturalnych fosfatydów należących do lipidów, czyli części tłuszczów komórkowych, które zawierają fosfor. Największą zawartość wśród badanych związków stwierdzono w przypadku chlorku chlorocholiny – 2,41 µg/l (rys. 1). Paleń (1998) w badaniach histoenzymatycznych, prowadzonych na szczurach, zaobserwował w okresie 12 miesięcy nasilanie się zmian wraz ze wzrostem stężenia tego związku organicznego. Zawartość fosfamidonu w wodach gruntowych pod badanym masowym grobem wynosi 1,79 µg/l (rys. 1). Ponieważ

istnieje kilka naturalnych możliwości neutralizacji tego związku, zapewne ilość fosfamidonu zmienia się w czasie. Problem ten wymaga jednak dalszych badań. Związek ten jest potencjalnym źródłem fosforu.

Przez ostatnie kilka lat obserwowano w badanym miejscu niski poziom wody gruntowej. W tych warunkach, w górnej części profilu podłoża do głębokości ok. 2,5 m dominuje proces utleniania. Jedynie krótkotrwałe, niewielkie opady, zmieniały na krótki okres właściwości podłoża powyżej pochówku. Potwierdza to niewielka zmienność potencjału redox (rH).

5. Dyskusja

Stosunkowo niskie wartości lizyny w wodach gruntowych pod masowym grobem, względem obecnie funkcjonujących cmentarzy, wskazują na końcowy etap rozkładu tkanki miękkiej w badanym miejscu. Kadaweryna jest niebezpieczna dla zdrowia, nawet w tak minimalnych ilościach, jak wykazały przeprowadzone badania. Niska jest również zawartość bromodwuchlorometanu. Wynika to zapewne ze śladowych ilości bromu w tym środowisku. Jednym z powodów występowania do dzisiaj chlorfenwinfosu jest także słabo kwaśne środowisko miejsca pochówku. W środowisku zasadowym zapewne proces ten byłby się już zakończył. Obecność kolaminy w wodzie gruntowej świadczy o wolnym rozkładzie tłuszczów w tym środowisku. Podczas jej rozkładu uwalnia się stopniowo fosfor do środowiska. Zagrożeniem dla otoczenia są toksyczne związki z grupy czwartorzędowych soli amoniowych, np. chlorek chlorocholiny, które działają korodująco na metale. Występują one w badanym pochówku. W tych warunkach obecność w podłożu soli amoniowych może doprowadzić do wytwarzania cięższego od powietrza duszącego chlorowodoru (HCl). Nie jest natomiast zagrożeniem dla badanego środowiska występowanie fosfamidonu w wodach gruntowych środowiska leśnego. Związek ten szczególnie niekorzystnie oddziałuje na pszczoły. Spożywanie wody przez człowieka, która zawiera ten związek, musi być wykluczone.

6. Wnioski

Pochówek z okresu II wojny światowej, w wyniku długotrwałej dekompozycji pozostawił do dziś w środowisku związki organiczne. Dalszych badań wymaga jednak zmienność ich zawartości w czasie. Zapewne większe ilości tych związków wystąpiły w okresie intensywniejszej dekompozycji materii miękkiej. Istotna jest także ocena wpływu warunków środowiska, w tym podłoża, na szybkość i migrację składników dekompozycji.

Literatura

- Forbes S.L., 2002**, *An investigation of the formation of adipocere in grave soils*, 16th International Symposium on the Forensic Sciences, 12–17 May, Forensic Sciences – Outcomes for Society Handbook, Canberra, s. 162–163.
- Forbes S.L. i in.** [Stuart B.H., Dent B.B.], **2002**, *The identification of adipocere in grave soils*, Forensic Science International, s. 127, 225–230.
- Grabińska-Sota E., 2004**, *Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne*, Zeszyty Nauk. Politechniki Śląskiej, Inżynieria Środowiska, 51, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, s. 143.
- Grabińska-Sota E., Wiśniowska E., 2001**, *Ocena mutagennego działania wybranych czwartorzędowych soli amoniowych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 34, Łódź.
- Jakubke H., Jeschkeit H., 1989**, *Aminokwasy, peptydy, białka*, tłum. z niemieckiego J.P. Morawiec, PWN, Warszawa, 442 s.
- Knight M.J., Dent B.B., 1998**, *Sustainability of waste and groundwater management systems. Groundwater: Sustainable Solutions. Conference of the International Association of Hydrogeologists. February*, Melbourne, s. 359–374.
- Pacheco A. i in.** [Mendes J.M.B., Martins T., Hassuda S., Kimmelman A.A.], **1991**, *Cemeteries: A potential risk to groundwater. Water Science and Technology*, A Journal of the International Association of Water Pollution Research, 24 (11), s. 97–104.
- Paleń P., 1998**, *Ocena toksyczności chlorku chlorocholiny w dwunastomiesięcznym doświadczeniu na szczurach rasy wistar*, praca doktorska, Wydział Lekarski Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach.
- Rodrigues L., Pacheco A., 2003**, *Groundwater contamination from cemeteries cases of study. International Symposium Environment 2010 Situation and Perspectives for the European Union, 6–10 May 2003*, Porto, Portugal.
- Trick J.K. i in.** [Klinck B.A., Coombs P., Chambers J., Noy D.J., West J., Williams G.M.], **2001**, *Pollution potential of cemeteries: impact of danescourt cemetery, Wolverhampton*, British Geological Survey Internal Report, IR/01/104. 29.
- Ucisik A.S., Rushbrook P., 1998**, *The impact of cemeteries on the environment and public health – an introduction briefing. World Health Organization. Rept. EUR/ICP/EHNA 01 04 01 (A), 1-11*, Institute of Chemical Engineering, WHO, Regional Office for Europe, Water, 35 (16), s. 167–172.
- Van Haaren F.W.J., 1951**, *Cemeteries as sources of groundwater contamination*, American Institute of Chemical Engineering, Water, 35 (16), s. 167–172.
- Żychowski J., 2000**, *Wpływ masowego grobu zlokalizowanego w utworach aluwialnych na jakość środowiska przyrodniczego*, [w:] *Środowisko przyrodnicze i gospodarka Dolnego Śląska u progu trzeciego tysiąclecia. 49 Zjazd Polskiego Towarzystwa Geograficznego. Szklarska Poręba, 20–24 IX 2000 r.*, Wrocław, s. 161–167.
- Żychowski J. i in.** [J. Lach, M. Kolber], **2002**, *Zróżnicowanie zawartości lizyny i kwasu glutaminowego w wodach podziemnych na wybranych cmentarzach w Polsce południowo-wschodniej*, [w:] J. Burchard (red.), *Stan i antropogeniczne zmiany jakości wód w Polsce*, t. 2, Wyd. UE, Łódź, s. 241–251.

Summary

This research undertakes the problem of the effect of mass grave on the content of organic compound in groundwater which is overlooked by the world. The investigations were conducted on a mass grave, from the period of World War II, located near Cracow, on a sandy terrace of Vistula River, on the edge of Puszcza Niepołomska forests. To analysis the groundwater was taken from the surroundings of the grave late summer 2004, fom earlier installed piezometer, from the depth of about 2,5 m. In this period the level of water was similar for a longer time. The contents of selected organic compounds in the groundwater: lysine, cadaverine, bromodichloromethane, chlorfenvinphos, colamine, choline chloride and phosphamidon were investigated with the help of HLPC Varian.

Most of the investigated compounds have properties unfavourable for people and even toxic and cancerigenic. Conducted research indicates relatively lower values of lysine in groundwater under a mass grave than in cemeteries. It proves disappearing protein decay. Additional factor limiting migrations were oxidation conditions in the burial environment. It is confirmed by small cadaverine content which even in such quantities is dangerous for people. The presence of small amounts of bromodichloromethane results from the lack of brom in this environment, despite the presence of chlorine and methan. In turn, the remaining small amount of chlorfenvinphos is surely connected with poor sour environment. Relatively large colamine content indicates slow fat decay and the source of phosphorus included in it. Yet more amount of choline chloride can be dangerous for the investigated environment from many reasons, e.g. toxicity or fire. Small threat for people in forest environment is phosphamidon. These preliminary results only draw attention to the new issue connected with mass graves which requires further investigations.