

ZAWARTOŚĆ BIODOSTĘPNYCH FORM  
WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW  
AROMATYCZNYCH W GLEBIE LEKKIEJ  
UŻYŹNIONEJ OSADEM ŚCIEKOWYM

STANISŁAW BARAN, PATRYK OLESZCZUK

Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego,  
ul. Leszczyńskiego 7, 20-069 Lublin

Keywords: PAH, persistent organic pollutants, bioavailability, sewage sludge-amended soil.

CONCENTRATION OF BIOAVAILABLE FORMS OF POLYCYCLIC AROMATIC  
HYDROCARBONS IN SEWAGE SLUDGE-AMENDED LIGHT SOIL

The objective of this research was to estimate bioavailable forms of chosen PAHs in sewage sludge-amended light soil. To estimate amount of bioavailable forms of PAHs the soil has been extracted with 25% tetrahydrofuran solution in water. Ultrasonic method and dichloromethane have been used to extract total content of PAHs. Influence of sludge dose on bioavailable PAHs content has been evaluated. Bioavailability of PAHs has been related to organic matter content in sewage sludge. High correlation between  $\log K_{ow}$  and level of bioavailable forms of PAH's in soil has been noticed.

S t r e s z c z e n i e

Badania miały na celu określenie biodostępnych form wybranych WWA w glebie lekkiej użyźnionej osadem ściekowym. W celu oceny zawartości biodostępnych WWA glebę ekstrahowano 25% roztworem tetrahydrofuranu w wodzie. Całkowitą zawartość WWA określano stosując ekstrakcję dichlorometanem metodą ultradźwiękową. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wyraźny wpływ dawki osadu na zmiany w zawartości form biodostępnych WWA. Materia organiczna pochodząca z osadu wyraźnie ograniczała biodostępność WWA. Odnotowano również wysoką zależność pomiędzy poziomem form biodostępnych WWA w glebie a współczynnikiem  $\log K_{ow}$  tych związków.

WSTĘP

Zanieczyszczenia, które dostają się do środowiska glebowego jako produkty uboczne niektórych procesów przemysłowych lub technologicznych, podlegają różnym przemianom. Pewna ich część łatwo ulega rozkładowi, ulatnianiu bądź wymywaniu, inne akumulują się w organizmach żywych, a jeszcze inne silnie łączą się ze składnikami gleby tworząc tzw. pozostałość związaną [13]. Występowanie tych zróżnicowanych form określa się

pojęciem specjacji [24]. Analiza specjacyjna, która polega na określeniu udziału poszczególnych form chemicznych i fizycznych danego zanieczyszczenia, odgrywa ważną rolę w poznaniu procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w środowisku oraz umożliwia ocenę rzeczywistego zagrożenia dla zdrowia człowieka oraz całego środowiska [24].

Analiza specjacyjna, obecnie powszechnie stosowana w stosunku do metali ciężkich [32, 33, 37, 40], w przypadku zanieczyszczeń organicznych znajduje się w fazie badań [9, 16, 25, 29, 36]. W celu oceny zawartości form biodostępnych WWA stosowane są różne metody m.in.: analiza wody zawartej w porach glebowych [30], określenie podziału równowagowego [18], łagodna ekstrakcja rozpuszczalnikowa [11, 15] oraz metody oparte na zastosowaniu dysków ekstrakcyjnych C18 [35]. Nowe badania sugerują zastosowanie selektywnej ekstrakcji nadkrytycznej (supercritical-fluid extraction, SFE) [10, 17] oraz ekstrakcji hydroksypropylo- $\beta$ -cyklodekstryną [27]. Interesującą i prostą metodę nie wymagającą skomplikowanego wyposażenia, a opartą na wykorzystaniu mieszaniny tetrahydrofuranu (25%) w wodzie proponuje Tang i in. [35]. Metoda ta pozwala, jak wykazały przeprowadzone przez cytowanych autorów badania, na określenie w dużym przybliżeniu dostępności wybranych WWA dla dżdżownicy (*Eisenia fetida*).

Wprowadzenie do gleby osadu ściekowego jest ekonomicznie i ekologicznie pożądane, jednakże zawarte w nim zanieczyszczenia [6, 7], mogą stwarzać potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi. Określenie form biodostępnych zanieczyszczeń organicznych, w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) jest szczególnie ważne, gdyż pozwala na określenie potencjalnego ryzyka wniknięcia ich do łańcucha pokarmowego człowieka. Ponadto nasuwa się przypuszczenie, że wprowadzona wraz z osadem materia organiczna pełni rolę silnego sorbenta ograniczającego biodostępność zanieczyszczeń, przez co mimo znacznej ich ilości w badanym materiale, osłabiony zostaje ich toksyczny, mutageny, kancerogeny charakter.

Przedstawione powyżej informacje wyraźnie przemawiają za koniecznością badań w tym zakresie. Niniejsza praca poświęcona jest ocenie zawartości form biodostępnych wybranych WWA bezpośrednio po wprowadzeniu osadu do gleby w stosunku do całkowitej ich zawartości.

## MATERIAŁY I METODY

### DOŚWIADCZENIE POLETKOWE

Blok doświadczalny stanowiło sześć poletek, każde o powierzchni 15 m<sup>2</sup>, założonych na glebie lekkiej wytworzonej z piasku słabogliniastego. Na podstawie wcześniejszych badań ustalono, że gleba charakteryzuje się jednorodnością, w związku z tym wyeliminowano konieczność losowania rozmieszczenia poletek, a o ich kolejności zdecydowały rosnące dawki osadu. Do gleby wprowadzono osad ściekowy w następujących dawkach 30, 75, 150, 300 i 600 Mg/ha. Dobierając ilość zastosowanego osadu uwzględniono dawki nawozowe, dawki melioracyjne oraz określano wpływ dawek ekstremalnych. Dawki osadu obliczono uwzględniając suchą masę osadu oraz gęstość fazy stałej gleby. Wymieszano go z powierzchniową warstwą gleby do głębokości 20 cm [2, 3]. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe właściwości fizykochemiczne gleby oraz osadu ściekowego.

W doświadczeniu wykorzystano ziemisty, przefermentowany osad ściekowy z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków, powstały z oczyszczania ścieków komunalnych (70%) i przemysłowych (30%).

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne oraz zawartość WWA w glebie i osadzie ściekowym  
Some physicochemical properties and PAHs concentration in soil and sewage sludge

Właściwości Properties		Gleba Soil	Osad ściekowy Sewage sludge
Skład granulometryczny (%) Soil texture (%)	1–0,1	86	-
	0,1–0,02	7	-
	<0,02	7	-
pH <sub>KCl</sub>		4,33	6,01
Formy przyswajalne (mg/kg) Available forms (mg/kg)	P	47	645
	K	35	192
	Mg	43	120
Azot (N) całkowity (g/kg) Total Nitrogen (N) (g/kg)		1,4	17,8
Suma 11 WWA (μg/kg) Sum of 11 PAHs (μg/kg)		19,4	5156,7

## OZNACZANIE WWA

Całkowitą zawartość WWA oznaczano ekstrahując badany materiał dichlorometanem w wannie ultradźwiękowej. Po odwirowaniu, ekstrakty oczyszczano techniką SPE (Solid Phase Extraction) przy zastosowaniu kolumniek C<sub>18</sub> firmy J.T. Baker-Mallinckrodt. Analizę ilościową i jakościową wykonano na chromatografie cieczowym (ThermoSeparation Product). Jako fazę ciekłą stosowano mieszaninę acetonitrylu : woda (78 : 22; v/v) (w warunkach izokratycznych). Do rozdziału badanych WWA wykorzystano kolumnę Spherisorb-PAH (Schambeck SFD GmbH, Niemcy). Przepływ fazy ruchomej ustalono na 1 cm<sup>3</sup>/min. Proces rozdziału prowadzono w stałej temperaturze 29°C [4, 5].

Zawartość biodostępnych WWA analizowano metodą zaproponowaną przez Tanga i in. [35]. Próbkę gleb (10 g) umieszczono w szklanych kolbach Elenmayera (250 cm<sup>3</sup>) i zalewano 25% roztworem tetrahydrofuranu w wodzie (120 cm<sup>3</sup>). Kolby mieszano przez około 10 s na mieszadle rotacyjnym, a następnie ekstrakt odwirowano. Z otrzymanego ekstraktu odparowano THF (na wyparce próżniowej), a pozostałość oczyszczano i zatężano techniką SPE. Dalsze postępowanie analityczne (oczyszczanie SPE, analiza HPLC) było zgodne z metodyką przedstawioną powyżej. Analiza prowadzona była w trzech powtórzeniach dla każdego wariantu doświadczenia poletkowego (3x6).

Wszystkie odczynniki stosowane podczas prowadzenia doświadczenia spełniały kryteria „grade for HPLC”. Acetonitryl i THF otrzymano z firmy Lab-Scan Analytical Sciences (Irlandia), natomiast 2-propanol i metanol pochodziły z firmy Merck KGaA (Niemcy).

Analizę statystyczną wykonano w oparciu o programy Arstat (AR Lublin) oraz MS Excel 2000.

## INNE OZNACZENIA

W badanych próbkach oznaczono również: skład granulometryczny metodą Casagrande w modyfikacji Prószyńskiego, odczyn – potencjometrycznie w 1 mol/dm<sup>3</sup> KCl, zawartość przyswajalnych form fosforu i potasu metodą Egnera-Rhiema oraz magnezu metodą Schachtschabela, zawartość węgla ogółem metodą Tiurina w modyfikacji Simakowa oraz azot całkowity metodą Kjeldhala [8, 22]. Wykonano również skład frakcyjny substancji organicznej metodą Kononowej-Bielczikowej [12].

## WYNIKI I DYSKUSJA

Na trwałość i przemieszczanie się zanieczyszczeń w glebie, do której wprowadzono osad ściekowy, ma wpływ wiele czynników. Do najważniejszych należą: właściwości fizyko-chemiczne osadów (przede wszystkim wilgotność, gęstość i zawartość substancji organicznej), sposób wprowadzenia ich do gleby (powierzchniowo lub podpowierzchniowo), a także dawka osadu oraz częstotliwość jego stosowania. Osady ściekowe zawierają średnio od 16 do 65% materii organicznej, oraz wysokie zawartości tłuszczów, olejów i popiołów. Składniki te charakteryzują się znaczną zdolnością do sorbowania hydrofobowych zanieczyszczeń. Ponadto wprowadzenie osadów do gleby zwiększa ilość porów glebowych, szczególnie mikroporów, które również wywierają pewien wpływ na zwiększenie trwałości zanieczyszczeń w glebie [1].

## ZAWARTOŚĆ CAŁKOWITYCH I BIODOSTĘPNYCH FORM WWA

Zawartości całkowitych i biodostępnych form poszczególnych WWA oznaczone w badanym materiale przedstawiono w tabeli 2.

Zaobserwowano istotną korelację pomiędzy dawką dodawanego osadu a wzrostem zawartości całkowitych form WWA w użyźnianej glebie ( $\alpha = 0,836-0,973$ ). Jedynie w przypadku benzo[k]fluorantenu zależność ta nie była istotna statystycznie. Wraz ze wzrostem kolejnych dawek osadu, następował każdorazowo ponad 2-krotny wzrost zawartości WWA, aż do dawki 600 Mg/ha osadu. Różnica pomiędzy zawartością 11 WWA w glebie z 20% (600 Mg/ha) dodatkiem osadu, a dodatkiem 10% (300 Mg/ha) była statystycznie nieistotna. Na podstawie uzyskanych danych trudno jest jednoznacznie określić przewagę konkretnego związku z grupy WWA. Odnotowano wyraźny udział benzo[b]fluorantenu (9,9–22,7%, dla wszystkich dawek osadu) oraz fluorantenu (6,4–23,6%, dla wszystkich dawek osadu) i pirenu (9,2–19,1%, za wyjątkiem poletka z 75 Mg/ha dawką osadu) (Tab. 2).

Podobnie jak dla całkowitych form WWA, również w przypadku form biodostępnych obserwowano wzrost ich zawartości proporcjonalnie do zastosowanej dawki osadu (Tab. 2). Jedynie w przypadku poletka z najwyższą dawką osadu (600 Mg/ha) oznaczono o połowę mniejszą zawartość WWA niż na poletku z dawką 300 Mg/ha. Wskazuje to na sugerowane, przez niektórych autorów [38, 39] „pozytywne” oddziaływanie materii organicznej z osadu pełniącej rolę naturalnego „neutralizatora” zanieczyszczeń.

W przypadku form biodostępnych WWA widoczna jest wyraźna (Tab. 2) dominacja fluorantenu i pirenu, których udział wynosił 17,2–35,6% (średnio 25,4%) oraz 11,4–23,9% (średnio 17,6%). W przypadku pirenu jedynie dla dawki osadu 75 Mg/ha odnotowano niewielki jego udział (4,6%), co znajduje odzwierciedlenie w zawartości całkowitych form WWA, gdzie obserwowano podobną tendencję.

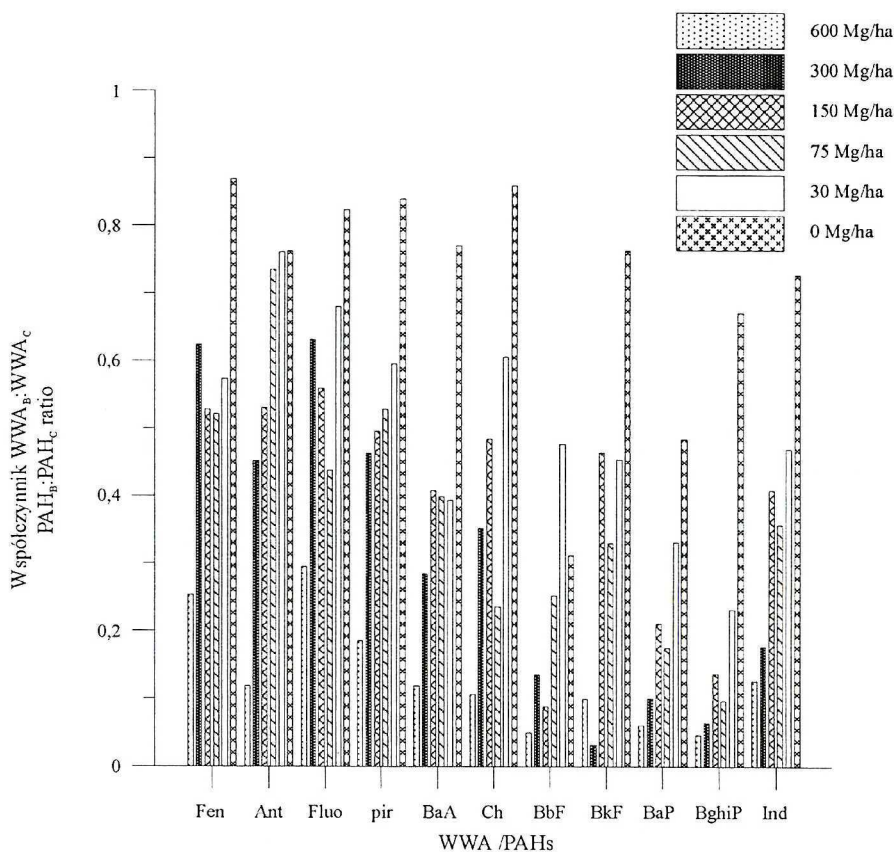
## WPLYW OSADU ŚCIEKOWEGO NA FORMY WWA

Z prezentowanych na rysunku 1 danych, przedstawiających stosunek form biodostępnych WWA do ich form całkowitych (ekstrahowanych w dichlorometanie) wynika, że przyjmuje on w glebie kontrolnej wyraźnie wyższe wartości. W przypadku węglowodorów 3 i 4-pierścieniowych wartość tego współczynnika przekracza lub zbliżona jest do 0,80, podczas gdy dla węglowodorów 5 i 6-pierścieniowych przyjmuje wartości od 0,32 do 0,75. Jest to zrozumiałe biorąc pod uwagę, że w glebie kontrolnej, niewielka zawartości materii organicznej (Tab. 3) chętniej sorbuje silniej hydrofobowe 5 i 6-pierścieniowe

Tabela. 2. Zawartości całkowitych (C) i biodostępnych (B) form WWA w glebie lekkiej użyźnionej osadem ściekowym  
The concentration of the total (C) and bioavailability (B) forms of PAHs in sewage sludge-amended light soil

WWA PAHs	Zawartość WWA/ PAHs concentration [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]									
	30 Mg/ha		75 Mg/ha		150 Mg/ha		300 Mg/ha		600 Mg/ha	
	C	B	C	B	C	C	B	C	B	C
Fenantren	1,9 $\pm$ 9	1,1 $\pm$ 13	5,1 $\pm$ 11	2,7 $\pm$ 9	16,1 $\pm$ 12	8,5 $\pm$ 9	32,3 $\pm$ 8	20,2 $\pm$ 14	31,5 $\pm$ 11	8,0 $\pm$ 13
Antracen	0,2 $\pm$ 7	0,2 $\pm$ 17	1,1 $\pm$ 11	0,8 $\pm$ 11	4,6 $\pm$ 13	2,4 $\pm$ 11	14,4 $\pm$ 10	6,5 $\pm$ 11	11,9 $\pm$ 10	1,4 $\pm$ 15
Fluoranten	5,6 $\pm$ 19	3,8 $\pm$ 15	21,0 $\pm$ 13	9,2 $\pm$ 14	50,6 $\pm$ 18	28,3 $\pm$ 17	40,2 $\pm$ 12	25,4 $\pm$ 14	107,9 $\pm$ 14	31,7 $\pm$ 14
Piren	3,3 $\pm$ 16	2,0 $\pm$ 16	2,5 $\pm$ 12	1,3 $\pm$ 13	41,1 $\pm$ 9	20,4 $\pm$ 12	109,6 $\pm$ 8	50,7 $\pm$ 9	111,3 $\pm$ 7	20,7 $\pm$ 11
Benzo[a]antracen	5,0 $\pm$ 6	2,0 $\pm$ 12	6,7 $\pm$ 9	2,7 $\pm$ 15	20,3 $\pm$ 10	8,3 $\pm$ 15	65,8 $\pm$ 7	18,7 $\pm$ 11	62,2 $\pm$ 8	7,4 $\pm$ 16
Chryzen	1,1 $\pm$ 9	0,6 $\pm$ 17	10,2 $\pm$ 10	2,4 $\pm$ 17	14,4 $\pm$ 13	7,0 $\pm$ 13	34,5 $\pm$ 15	12,1 $\pm$ 13	47,2 $\pm$ 11	5,0 $\pm$ 9
Benzo[b]fluoranten	4,4 $\pm$ 15	2,1 $\pm$ 11	10,2 $\pm$ 17	2,6 $\pm$ 15	58,1 $\pm$ 17	5,1 $\pm$ 14	62,1 $\pm$ 15	8,4 $\pm$ 14	69,6 $\pm$ 19	3,4 $\pm$ 17
Benzo[k]fluoranten	2,8 $\pm$ 12	1,3 $\pm$ 18	5,2 $\pm$ 14	1,7 $\pm$ 18	7,9 $\pm$ 15	3,7 $\pm$ 14	23,6 $\pm$ 17	4,8 $\pm$ 18	30,2 $\pm$ 16	3,0 $\pm$ 15
Benzo[a]piren	4,8 $\pm$ 16	1,6 $\pm$ 21	11,1 $\pm$ 15	1,9 $\pm$ 14	17,5 $\pm$ 17	3,7 $\pm$ 16	53,7 $\pm$ 13	5,4 $\pm$ 12	45,9 $\pm$ 15	2,8 $\pm$ 12
Benzo[ghi]perylene	2,7 $\pm$ 8	0,6 $\pm$ 15	8,4 $\pm$ 9	0,8 $\pm$ 11	10,9 $\pm$ 8	1,5 $\pm$ 11	28,4 $\pm$ 9	1,8 $\pm$ 17	31,2 $\pm$ 10	1,5 $\pm$ 12
Indeno[1,2,3-cd]piren	4,3 $\pm$ 7	2,0 $\pm$ 14	7,9 $\pm$ 12	2,8 $\pm$ 13	13,9 $\pm$ 10	5,7 $\pm$ 12	34,2 $\pm$ 10	6,0 $\pm$ 15	34,0 $\pm$ 8	4,3 $\pm$ 16
$\Sigma$ 11 WWA	36,2	17,4	89,3	28,9	255,4	94,6	625,7	212,0	582,9	89,1

$\pm$  – współczynnik zmienności [%]; relative standard deviation [%]



Rys. 1. Wartości współczynnika  $WWA_B:WWA_C$  w zależności od zastosowanej dawki osadu (0-600 Mg/ha dawka osadu ściekowego)  
Value of PAH<sub>B</sub>:PAH<sub>C</sub> ratio depending on applied sewage sludge dose (0-600 dose of sewage sludge)

Tabela 3. Zawartość węgla organicznego [g/kg] oraz udział w nim humin [%] w glebie kontrolnej i w glebie użyźnionej osadem ściekowym  
Total organic carbon concentrations [g/kg] and participation of humins [%] in soil and sewage sludge-amended soil

Dawka osadu ściekowego Sewage sludge dose [Mg/ha]	Węgiel organiczny Total organic carbon [g/kg]	Huminy Humins [%]
0	10,7	57,9
30	14,0	65,0
75	21,8	72,0
150	29,4	77,2
300	37,7	73,5
600	43,2	75,8

WWA niż łatwiej rozpuszczalne w wodzie i o umiarkowanej hydrofobowości węglowodory 3 i 4-pierścieniowe. Sorpcja zanieczyszczeń organicznych przez materię organiczną z osadów ściekowych wyraźnie ogranicza ich dostępność dla organizmów glebowych [20, 21, 28]. Potwierdzają to wyliczone wysokie ujemne współczynniki korelacji pomiędzy całkowitą zawartością materii organicznej [g/kg] oraz huminami [%] (Tab. 3) a współczynnikiem  $WWA_B:WWA_C$  (Tab. 4). Na podstawie badań prowadzonych przez wielu autorów [14, 23] przyjmuje się, że spośród wszystkich frakcji materii organicznej, w sorpcji zanieczyszczeń organicznych huminy odgrywają najważniejszą rolę.

Tabela. 4. Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością  $C_{org}$  i humin w glebie użyźnionej osadem ściekowym a współczynnikiem  $WWA_B:WWA_C$   
Correlation coefficient between TOC and humins from sewage sludge-amended soil to relation  $PAH_B:PAH_C$  ratio

WWA PAHs	$C_{org}$ TOC	Huminy Humins
Fenantren	-0,709*	-0,318
Antracen	-0,993*	-0,809*
Fluoranten	-0,629*	-0,386
Piren	-0,952*	-0,688*
Benzo[a]antracen	-0,933*	-0,634*
Chryzen	-0,702*	-0,573
Benzo[b]fluoranten	-0,802*	-0,931*
Benzo[k]fluoranten	-0,768*	-0,747*
Benzo[a]piren	-0,867*	-0,889*
Benzo[ghi]perylene	-0,784*	-0,858*
Indeno[1,2,3-cd]piren	-0,908*	-0,832*

\* -  $\alpha \leq 0,05$  (n = 5).

Wzbogacenie gleby w materię organiczną pochodzącą z osadu ściekowego wpływa na obniżenie zawartości form biodostępnych WWA w stosunku do całkowitej ich zawartości (Rys. 1). Zakres tych zmian jest różny i wyraźnie zależy od poszczególnych WWA. W większości przypadków obserwuje się stopniowy spadek zawartości form biodostępnych kosztem całkowitej zawartości WWA, trudno jest jednak określić jednoznaczną zależność. Najniższa wartość współczynnika ( $WWA_B:WWA_C$ ) (<0,3) odpowiadała najwyższej dawce osadu. Ponadto należy stwierdzić, że szczególnie widoczne ograniczenie biodostępnych form WWA miało miejsce w przypadku węglodorów 5 i 6-pierścieniowych (Tab. 2).

#### FORMY WWA A ICH WŁAŚCIWOŚCI

W ramach przeprowadzonych badań oceniano wpływ właściwości WWA (Tab. 5) na współczynnik  $WWA_B:WWA_C$ . Do parametrów, które najczęściej wybierane są

w celu określenia trwałości WWA w glebie zalicza się: rozpuszczalność w wodzie, (RW), współczynnik podziału oktanol-woda ( $K_{ow}$ ), współczynnik podziału węgiel organiczny-woda ( $K_{oc}$ ) oraz prężność par (H). Dokładna charakterystyka analizowanych właściwości i ich wpływ na trwałość zanieczyszczeń organicznych w glebach opisana została w pracach [19, 26].

Tabela 5. Wybrane właściwości badanych WWA\*  
Some properties of investigated PAHs \*

WWA PAHs	LP	RW	log $K_{oc}$	log $K_{ow}$	H
Fenantren	3	1,29000	4,36	4,6	3,240
Antracen	3	0,07000	4,42	4,5	3,960
Fluoranten	4	0,26000	6,38	5,2	1,040
Piren	4	0,14000	4,80	5,2	0,920
Benzo[a]antracen	4	0,01400	7,30	5,9	0,580
Chryzen	4	0,00200	3,66	5,9	0,065
Benzo[b]fluoranten	5	0,00120	5,74	5,8	-
Benzo[k]fluoranten	5	0,00055	5,74	6,0	1,600
Benzo[a]piren	5	0,00380	8,30	6,0	4,600
Benzo[ghi]perylene	6	0,00026	6,26	6,5	0,075
Indeno[1,2,3-cd]piren	6	-	-	-	-

\* – dane z Wydziału Ochrony Środowiska Uniwersytetu w Lancaster  
(data from Department of Environmental Science, Lancaster University).

LP – liczba pierścieni (number of rings), RW – rozpuszczalność w wodzie (water solubility) [mg/l],  
H – stała Henry'ego (Henry's law constant)

Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 6 oraz na rysunku 2. Jedynie dla  $\log K_{ow}$  obserwowano istotnie statystyczną zależność z wartością współczynnika  $WWA_B:WWA_C$  dla wszystkich dawek osadu. Zaskakujące jest natomiast, że tylko w dwóch przypadkach (600 i 300 Mg/ha) stwierdzono dodatnią korelację pomiędzy współczynnikiem  $WWA_B:WWA_C$ , a rozpuszczalnością w wodzie. Wiadomo, że rozpuszczalność w wodzie determinuje biodostępność zanieczyszczeń organicznych [19]. Jak widać z przedstawionych danych w badanych glebach odgrywa ona istotną rolę dopiero przy dawkach najwyższych. Trudno jest to jednoznacznie zinterpretować, gdyż należałoby raczej oczekiwać odwrotnej tendencji. W glebach o znacznej zawartości materii organicznej głównym procesem kierującym przemianami jest sorpcja [31], a rozpuszczalność w wodzie odgrywa w takich układach mniejszą rolę. Jednakże z przedstawionych danych wyraźnie widać, że wraz ze wzrostem dawki osadu obserwuje się wzrost omawianej zależności, co wymaga dodatkowych i szczegółowych badań.

Uzasadniona jest natomiast wysoka ujemna korelacja pomiędzy badanym współczynnikiem a  $\log K_{ow}$  (Tab. 6, Rys. 2). Wielkość  $\log K_{ow}$  określa zdolność zanieczyszczeń organicznych (w tym WWA) do akumulacji w tkankach organizmów. W związku



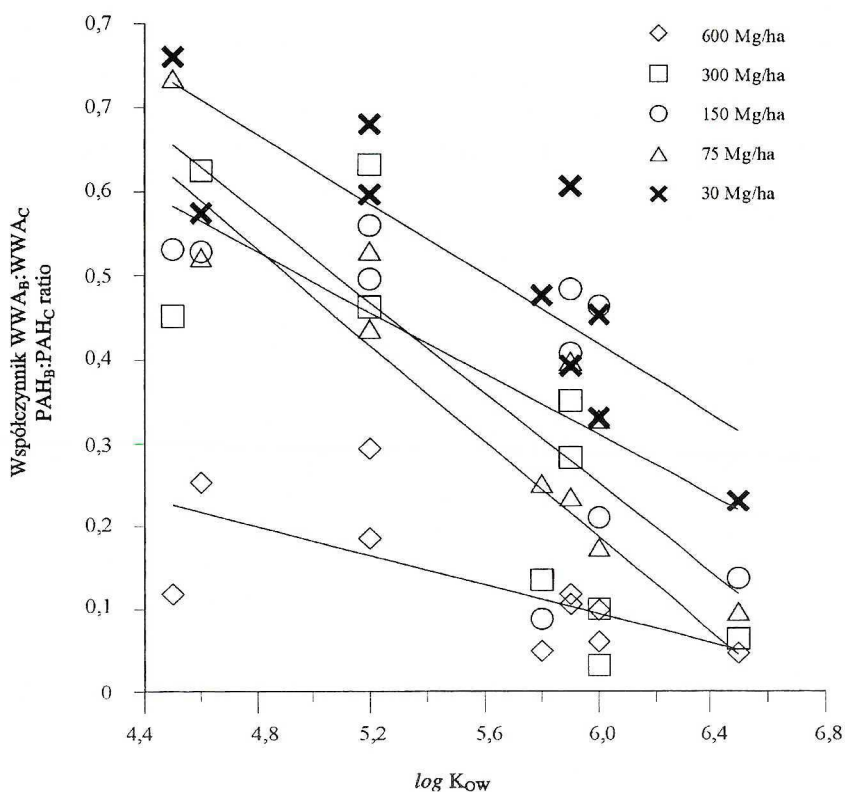
z tym im większe wartości przyjmuje  $\log K_{ow}$  tym jego zdolność do akumulacji w organizmach – ograniczona m.in. przez niską biodostępność – jest mniejsza. Potwierdzają to badania prowadzone przez Smith'a i in. [34], w których wykazano zależność pomiędzy czasem połowicznego rozkładu WWA a wartością  $\log K_{ow}$  tych związków w glebach użyźnianych osadami ściekowymi.

Tabela 6. Zależności pomiędzy wartością współczynnika  $WWA_P:WWA_C$  a wybranymi właściwościami WWA

Correlation coefficient between  $PAH_P:PAH_C$  ratio and some properties of PAHs

Właściwości Properties	600 Mg/ha	300 Mg/ha	150 Mg/ha	75 Mg/ha	30 Mg/ha
RW	0,661*	0,630*	0,386	0,373	0,262
$\log K_{oc}$	-0,265	-0,463	-0,494	-0,449	-0,653*
$\log K_{ow}$	-0,676*	-0,829*	-0,672*	-0,915*	-0,830*
H	0,068	0,010	0,348	0,299	0,111

\* -  $\alpha \leq 0,05$  (n=5).



Rys. 2. Regresja liniowa  $WWA_P:WWA_C - \log K_{ow}$  (0-600 Mg/ha dawka osadu ściekowego)  
Linear regression of the  $PAH_P:PAH_C$  ratio -  $\log K_{ow}$  (0-600 dose of sewage sludge)

Opisywana tematyka wymaga szerszych badań oceniających poziom form biodostępnych w różnych typach gleb użyźnianych osadami o zróżnicowanych właściwościach i zawartości WWA. Pozwoli to na opracowanie szczególnie ważnego zagadnienia jakim jest określenie dopuszczalnych norm tych zanieczyszczeń w osadach ściekowych wykorzystywanych w rolnictwie. Jak widać z przeprowadzonych badań dodatek osadu ściekowego wraz z zawartymi w nim wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi mimo iż podwyższa zawartość tych związków w glebach, dzięki dużej zawartości materii organicznej istotnie ogranicza ilość ich form biodostępnych. Jest to szczególnie ważne w praktyce, gdyż wskazuje na możliwość szerszego wykorzystania osadów nawet o podwyższonej zawartości WWA.

## WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych danych sprecyzowano następujące wnioski:

- dodatek osadu ściekowego zwiększa w użyźnianej glebie zarówno zawartość form biodostępnych jak również całkowitych 11 WWA;
- wysoka ujemna zależność wskazuje, że wraz ze wzrostem ilości materii organicznej wprowadzonej wraz z osadem następuje stopniowe ograniczenie biodostępnych form WWA;
- największy stopień ograniczenia form biodostępnych po wprowadzeniu osadu obserwuje się w grupie węglowodorów 5 i 6-pierścieniowych;
- jedynie 25% całkowitej zawartości WWA, przy najwyższych dawkach osadu (600 Mg/ha i 300 Mg/ha) stanowią formy biodostępne, przy niższych dawkach osadu ( $\leq$  150 Mg/ha) udział form biodostępnych waha się od 35 do 50%;
- względna zawartość form biodostępnych WWA w glebie nawożonej osadem ściekowym, w stosunku do ich form całkowitych jest ujemnie skorelowana ze współczynnikiem  $\log K_{ow}$  tych związków, natomiast rozpuszczalność w wodzie poszczególnych WWA odgrywa istotną rolę dopiero przy dawkach osadu powyżej 300 Mg/ha;

## PODZIĘKOWANIA

Praca wykonana w ramach projektu badawczego KBN, Nr P06H 062 20.

## LITERATURA

- [1] Amellal, N., J.M. Portal, J. Berthelin: *Effect of soil structure on the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons within aggregates of a contaminated soil*, Appl. Geochem., **16**, 1611–1619 (2001).
- [2] Baran S., P. Oleszczuk: *Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge-amended soils* (wysłane do druku w *Agronomie*).
- [3] Baran S., P. Oleszczuk: *Changes in the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in light soil fertilised with sewage sludge*, J. Environ. Sci. Health A, **48**, 793–805 (2003).
- [4] Baran S., P. Oleszczuk: *Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach i odpadach organicznych metodą HPLC-UV*, Acta Agrophysica, **48**, 7–16 (2001).
- [5] Baran S., P. Oleszczuk: *Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sewage sludge, soil and sewage sludge-amended soils*, Pol. J. Environ. Stud., **11**, 609–615, 2002.

- [6] Baran S., R. Turski, M. Flis-Bujak, J. Kwiecień, W. Pietrasik, G. Żukowska: *Zawartość Pb i Zn w glebie i kukurydzy uprawianej na glebie lekkiej użyźnionej osadem ściekowym i wermikompostem z tego osadu*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **437**, 45–52 (1996).
- [7] Bodzek D., B. Janoszka, C. Dobosz, L. Warzecha, M. Bodzek: *Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatment plants*, J. Chromatogr. A, **774**, 177–92 (1997).
- [8] Drozd J., M. Licznar, S.E. Licznar, J. Weber: *Gleboznawstwo z elementami mineralogii i petrografii*, Wyd. AR Wrocław, Wrocław 1998.
- [9] Hatzinger P.B., M. Alexander: *Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability*, Environ. Sci. Technol., **29**, 537–545 (1995).
- [10] Hawthorne S.B., C.B. Grabanski: *Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behavior of PAHs in a field treatment plot*, Environ. Sci. Technol., **34**, 4103–4110 (2000).
- [11] Kelsey J.W., B.D. Kottler, M. Alexander: *Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals*, Environ. Sci. Technol., **31**, 214–217 (1997).
- [12] Kononowa M.: *Substancje organiczne gleby, ich budowa, właściwości i metody badania*, PWRiL, Warszawa 1968.
- [13] Kottler B.D., M. Alexander: *Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil*, Environ. Pollut., **113**, 293–298 (2001).
- [14] Laor Y., P.F. Strom, W. J. Farmer: *Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid*, Wat. Res., **33**, 1719–1729 (1999).
- [15] Liste H.H., M. Alexander: *Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil*, Chemosphere, **46**, 1011–1017 (2002).
- [16] Loehr R.C., M.T. Webster: *Behavior of fresh vs aged chemicals in soil*, J. Soil Contamin., **5**, 361–383 (1996).
- [17] Loibner A.P., M. Holzer, M. Gartner, O.H.J. Szolar, R. Braun: *The use of sequential supercritical fluid extraction for bioavailability investigations of PAH in soil*, Die Bodenkultur – Austr. J. Agric. Res., **51**, 225–233 (2000).
- [18] Ma W.-C., A. van Kleunen, J. Immerzeel, P.G.-J. de Maagd: *Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by earthworms: assessment of equilibrium partitioning theory in situ studies and water experiments*, Environ. Toxicol. Chem., **17**, 1730–1737 (1998).
- [19] Maliszewska-Kordybach B.: *Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów w glebach*, IUNG, Puławy 1993.
- [20] Maliszewska-Kordybach B., B. Smreczak: *Fitotoksyczne oddziaływanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach o zróżnicowanych właściwościach*, Roczn. Glebozn., **L(1/2)**, 15–30, 1999.
- [21] Maliszewska-Kordybach B., B. Smreczak, S. Martyniuk: *Wpływ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na mikrobiologiczne właściwości gleb o zróżnicowanej kwasowości i zawartości substancji organicznych*, Roczn. Glebozn., **LI (3/4)**, 5–18 (2000).
- [22] Misztal M., H. Smal, A. Wójcikowska-Kapusta: *Litosfera i jej ochrona*, Wyd. AR, Lublin 1997.
- [23] Nam K., J.Y. Kim: *Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in soil*, Environ. Pollut., **118**, 427–433 (2002).
- [24] Namieśnik J., Z. Jamrógiewicz, M. Pilarczyk, L. Torres: *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*. WNT, Warszawa, 2000.
- [25] Northcott G.L., K.C. Jones: *Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment*, Environ. Pollut., **108**, 19–43 (2000).
- [26] Oleszczuk P.: *Trwale zanieczyszczenia organiczne w glebach i glebach użyźnianych osadem ściekowym. I. Charakterystyka i właściwości wybranych TZO* (przyjęte do druku w Chem. Inż. Ekol.).
- [27] Reid B.J., J.D. Stokes, K.C. Jones, K.T. Semple: *Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability*, Environ. Sci. Technol., **34**, 3174–3179 (2000).
- [28] Ressler B.P., H. Kneifel, J. Winter: *Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of humic acid-like residues during bacterial PAH degradation*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **53**, 85–91 (1999).
- [29] Robertson B.K., M. Alexander: *Sequestration of DDT and dieldrin in soil: disappearance of acute toxicity but not the compounds*, Environ. Toxicol. Chem., **17**, 1034–1038 (1998).

- [30] Ronday R.: *Centrifugation method for soil pore water assessment of the bioavailability of organic chemicals in soil*, Commun. Soil Sci. Plant Anal., **28**, 777–785 (1997).
- [31] Schlebaum W., A. Adora, G. Schraa, W.H. van Riemsdijk: *Interactions between a hydrophobic organic chemical and natural organic matter: Equilibrium and kinetic studies*, Environ. Sci. Technol., **32**, 2273–2277 (1998).
- [32] Shuman L.M., S. Dudka, K. Das: *Cadmium forms and plant availability in compost-amended soil*, Commun. Soil Sci. Plant Anal., **33**, 737–748 (2002).
- [33] Shuman L.M., S. Dudka, K. Das: *Zinc forms and plant availability in a compost amended soil*, Water Air Soil Poll., **128**, 1–11 (2001).
- [34] Smith K.C., M. Green, G.O. Thomas, K.C. Jones: *Behavior of sewage sludge-derived PAHs on pasture*, Environ. Sci. Technol., **35**, 2141–2150 (2001).
- [35] Tang J., H.H. Liste, M. Alexander: *Chemical assays of availability to earthworms of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil*, Chemosphere, **48**, 35–42 (2002).
- [36] Tang J., B.K. Robertson, M. Alexander: *Chemical extraction methods to estimate bioavailability of DDT, DDE, and DDD in soil*, Environ. Sci. Technol., **33**, 4346–4351 (1998).
- [37] Tessier A., P.G.C. Campbell, M. Bisson: *Sequential chemical extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Anal. Chem., **51**, 844–850 (1979).
- [38] White J.C., J.W. Kelsey, P.B. Hatzinger, M. Alexander: *Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils*, Environ. Toxicol. Chem., **16**, 2040–2045 (1997).
- [39] White J.C., M. Hunter, K. Nam, J.J. Pignatello, M. Alexander: *Correlation between biological and physical availabilities of phenanthrene in soils and soil humin in aging experiments*, Environ. Toxicol. Chem., **18**, 1720–1727 (1999).
- [40] Wójcikowska-Kapusta A., S. Baran, B. Niemczuk, L. Saadi, J. Kwiecień: *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na formy cynku w glebie lekkiej*, Zesz. Probl. Postęp. Nauk Roln., **471**, 1207–1211 (2000).

Wpłynęło: 26 lipca 2002, zaakceptowano do druku: 30 stycznia 2003.