

Dariusz WŁÓKA*, Małgorzata KACPRZAK*, Marzena SMOL*

BADANIE WPLYWU SKAŻENIA WWA NA PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE GLEBY

Celem artykułu było zbadanie zależności zachodzących pomiędzy skażeniem wielopierścieniowymi węglowodarami aromatycznymi a parametrami fizykochemicznymi w różnych rodzajach gleb. Doświadczenie polegało na przebadaniu 2 serii prób pochodzących z terenów rolniczych oraz przemysłowych pod kątem stopnia skażenia WWA oraz podstawowych właściwości fizykochemicznych (pH, CEC, kwasy huminowe, TC, TN, TP). Uzyskane dane poddane zostały następnie analizie statystycznej polegającej na wyznaczeniu współczynników korelacji liniowej pomiędzy wszystkimi uzyskanymi danymi. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że najwyższy stopień korelacji zaobserwować można pomiędzy stężeniem WWA a pojemnością sorpcyjną gleby oraz całkowitą zawartością węgla.

1. CHARAKTERYSTYKA WYSTĘPOWANIA WWA W GLEBIE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zaliczane są do grupy zanieczyszczeń organicznych, a ich obecność zaobserwować można niemal w każdym elemencie środowiska [13]. Stanowią one obszerny zbiór substancji chemicznych obejmujący ponad 200 związków zbudowanych z co najmniej 2 pierścieni aromatycznych nie zawierających żadnych podstawników. W naturalnych warunkach występują zawsze w postaci mieszaniny o składzie zależnym od specyfiki i właściwości badanego materiału. Jako źródła ich pochodzenia podaje się zarówno naturalnie występujące w przyrodzie zjawiska, takie jak pożary lasów czy aktywność geologiczna, jak również działalność człowieka. Z punktu widzenia ochrony środowiska, a także z powodu znacznie większej skali emisji powiązanej z licznymi problemami, pochodzenie antropogeniczne uważane jest za główne źródło tego rodzaju zanieczyszczeń [1, 9].

* Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa

WWA powstają w wyniku pirolizy lub procesu niepełnego spalania materii organicznej, w tym większości węglowodorów z wyjątkiem pochodnych metanu. Dlatego też największe ilości tych związków uwalniane są jako produkt uboczny podczas pozyskiwania energii przy użyciu paliw kopalnych, mechanicznej eksploatacji tworzyw sztucznych lub na skutek migracji wraz z ciekłymi formami odpadów czy pyłem. Do najistotniejszych obiektów charakteryzujących się wysokim stopniem zagrożenia emisji WWA zaliczyć można: koksownie, rafinerie, huty oraz ciepłownie i elektrociepłownie zasilane paliwami kopalnymi. Należy również wspomnieć, iż ogromne ilości tych substancji generowane są w obrębie sektora transportu, głównie w postaci spalin, wycieków oraz na skutek ścierania opon [9, 12, 13].

Duże zainteresowanie problematyką związaną z występowaniem i migracją WWA w obrębie środowiska naturalnego spowodowane jest przede wszystkim potwierdzonymi w wielu badaniach mutagennymi, kancerogennymi oraz teratogennymi właściwościami niektórych przedstawicieli tych substancji. Związki takie jak benzo(a)piren posiadają zdolność do penetracji błon komórkowych żywych organizmów gdzie pod wpływem licznych enzymów ulegają metabolizmowi, tworząc związki epoksydowe zdolne do wytwarzania kowalencyjnych wiązań z fragmentami DNA. Zjawisko to jest przyczyną powstawania spontanicznych mutacji genetycznych prowadzących niejednokrotnie do kancerogenezy. W tabeli 1 przedstawiony został wykaz związków charakteryzujących się najwyższą aktywnością kancerogenną wraz ze względnymi współczynnikami kancerogenności (k) [16]. Współczynnik k obliczony został w odniesieniu do benzo(a)piranu, ponieważ związek ten uważany jest powszechnie za jeden z najważniejszych i najczęściej spotykanych kancerogenów [2, 6, 7].

Tabela 1. Wartości względnych współczynników kancerogenności (k)

Lp.	Związek	Względny współczynnik kancerogenności (k)
1	Dibenzo(a,h)antracen	5
2	Benzo(a)piren	1
3	Benzo(a)antracen	0,1
4	Benzo(b)fluoranten	0,1
5	Benzo(k)fluoranten	0,1
6	Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,1
7	Antracen	0,01
8	Chryzen	0,01

Z uwagi na najwyższy poziom depozycji powiązany z wysokim stopniem zarówno bezpośredniego jak i pośredniego zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka, występowanie WWA w środowisku gruntowym uważane jest za jeden z najważniejszych problemów związanych z tą grupą zanieczyszczeń [2, 8, 9]. Duża koncentracja WWA w glebie związana jest z fizykochemicznymi właściwościami tych substancji. Brak podstawników oraz pierścieniowa budowa sprawiają, iż zanieczyszczenia te charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz wykazują silne powinowac-

two do sorpcji na powierzchni cząstek stałych [1, 5, 10]. Niestety zjawisko to jest przyczyną wielu problemów, które ze względu na czas działania podzielić można na natychmiastowe (działanie ostre) oraz przewlekłe. Do natychmiastowych zalicza się bezpośrednio toksyczne oddziaływanie w stosunku do endogennych organizmów znajdujących się w najbliższym otoczeniu, a także niekorzystne zmiany parametrów fizykochemicznych gleby prowadzące do zaburzeń biodostępności substancji odżywczych i utrudnień w dostępności tlenu. Problemami długoterminowymi (przewlekłymi) są z kolei wszelkie aspekty dotyczące generowania zmian genetycznych w skażonych ekosystemach oraz powstawanie silnie skażonych ognisk emisyjnych, które są przyczyną wielofazowej migracji, odbywającej się w układach gleba - wody gruntowe/powierzchniowe - atmosfera [9, 14]. Występowanie konkretnego mechanizmu oddziaływania WWA na środowisko, a także zakres i charakter tego procesu, uzależnione jest od wielu czynników. Zaliczyć można do nich między innymi: właściwości fizykochemiczne gleby, rodzaj i liczebność endogennej mikroflory, ukształtowanie terenu, topografia cieków wodnych oraz forma wierzchniej warstwy roślinnej [2, 5, 10, 11, 12].

Celem eksperymentu opisywanego w niniejszym artykule było zbadanie zależności występujących pomiędzy podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi, różnych rodzajów gleb a stopniem ich skażenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁY

W celu dokonania analizy wpływu skażenia WWA na parametry fizykochemiczne gleby, przeprowadzone zostały dwie serie analiz. Pierwsza dotyczyła badania parametrów fizykochemicznych oraz analiz chromatograficznych próbek pobieranych z terenów rolniczych - pola uprawne zlokalizowane w okolicach Częstochowy (hodowla rzepaku). Druga natomiast dotyczyła badania próbek pobieranych z przemysłowego terenu - stacja przeładunku paliw znajdująca się w województwie Śląskim. Opis poszczególnych lokalizacji oraz oznaczenia wykorzystane w poniższym artykule przedstawione zostały w tabeli 2.

W celu zapewnienia wysokiej wiarygodności pozyskiwanych wyników metodyka pobierania próbek gleby wykonana została przy użyciu technik analizy statystycznej. Obszar objęty badaniami podzielony został siatką o powierzchni 10 m x 10 m (oczka co 10 cm), z której za pomocą losowego algorytmu liczbowego wyznaczone zostało 10 punktów pomiarowych. Pozyskane próbki z danego obszaru zostały następnie do-

kładnie wymieszane oraz przewiezione do Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Częstochowskiej, gdzie poddane zostały dalszym analizom.

Tabela 2. Opis lokacji z których pobrane zostały próbki do badań

Lp.	Symbol	Opis
1	R - 1	Nie użytki rolne, lokalizacja wiejska (10 km do najbliższego zabudowania), gleba sklasyfikowana jako piasek słabogliniasty
2	R - 2	Nie użytki rolne, lokalizacja wiejska (2 km do najbliższego zabudowania), gleba sklasyfikowana jako piasek słabogliniasty
3	R - 3	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska, (5 km od najbliższej zabudowy) gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty
4	R - 4	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska (1 km od najbliższej zabudowy), gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty
5	R - 5	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska (3 m od drogi szybkiego ruchu), gleba sklasyfikowana jako glina piaszczysta
6	R - 6	Pole uprawy rzepaku, lokalizacja wiejska (3 m od drogi szybkiego ruchu), gleba sklasyfikowana jako piasek gliniasty
7	P - 1	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa zaduszonego pola magazynowego nr 1,
8	P - 2	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa zaduszonego pola magazynowego nr 2,
9	P - 3	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa zaduszonego pola magazynowego nr 3,
10	P - 4	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa drogi wewnętrznej
11	P - 5	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa drogi dojazdowej
12	P - 6	Stacja przeładunku paliw, wierzchnia warstwa torowiska

2.2. OZNACZENIA FIZYKOCHEMICZNE

Charakterystyka podstawowych parametrów fizykochemicznych gleb, pozyskanych w opisanej powyżej procedurze, obejmowała następujące oznaczenia: analiza granulometryczna metodą sitową; oznaczanie pH w H₂O i KCl metodą potencjometryczną, oznaczanie zawartość suchej masy oraz wody higroskopijnej (PN-ISO 10390:1997); oznaczanie względnej pojemności sorpcyjnej CEC (Cation Exchange Capacity) metodą Kappena; oznaczanie zawartości kwasów huminowych; oznaczanie całkowitej zawartości azotu metodą Kjeldahla (PN-ISO 11261:2002); oznaczanie całkowitej zawartości węgla, przy użyciu analizatora Multi N/C H1300 (PN-ISO 10694:2002); oznaczanie całkowitej zawartości fosforu P (PN-ISO 11263:2002) [3, 4, 15].

2.3. ANALIZY CHROMATOGRAFICZNE

Oznaczenia zawartości WWA w próbkach gleby przeprowadzone zostały z wykorzystaniem technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) na urządzeniu Thermo Scientific "SpectraSYSTEM". Zastosowany układ składał się z pompy P5000 autosamplera AS3500 oraz detektorów UV-Vis UV2000 i fluorescencyjnego FLD FL3000. Przygotowanie próbek do właściwej części analizy oparte zostało na technice ekstrakcji metodą ciało stałe-ciecz, wspomaganą polem ultradźwiękowym. Rozpuszczalnikiem wykorzystanym w opisywanej procedurze była mieszanina acetonitrylu-aceton (80/20 v/v). Uzyskane ekstrakty po odwirowaniu i oczyszczeniu na filtrach membranowych (NY 0,45 µm) zostały poddane zagęszczeniu metodą SPE (Solid Phase Extraction) przy użyciu komory próżniowej oraz kolumnienek wypełnionych złożem krzemionkowym modyfikowanym funkcyjnymi grupami oktadecylowymi - C18 (Chromabond C18).

Rozdział oznaczanych substancji wykonany został w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelu krzemionkowego C18. Elucja prowadzona była techniką gradientową z wykorzystaniem trzech rozpuszczalników o różnych stopniach polarności (woda, metanol i acetonitryl). Detekcja danych z kolei przeprowadzona została za pomocą podwójnego systemu detekcji UV-FLD (długość fali przy detekcji UV = 256 nm). Jako wzorzec zewnętrzny wykorzystana została mieszanina WWA (RESTEK 610 PAHs calibration mix A), składająca się z następujących związków: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorantren, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluorantren, benzo(k)fluorantren, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylen i Indeno(1,2,3-c,d)piren. Wewnętrzna walidacja metody, rozdzielczość detekcji oraz odzyski wszystkich analizowanych związków przedstawione zostały w tabeli 3.

2.4. BADANIA STATYSTYCZNE

Statystyczna analiza uzyskanych danych przeprowadzona została przy użyciu oprogramowania STATISTICA. Polegała ona na przeprowadzeniu obliczeń współczynników korelacji liniowej - metoda Pearsona. Obliczenia dokonane zostały pomiędzy stężeniem poszczególnych grup WWA (podział pod względem ilości pierścieni aromatycznych w cząsteczce) a podstawowymi parametrami fizykochemicznymi.

Tabela 3. Wewnętrzna walidacja metody oznaczania WWA

Lp.	Związek	Ilość pierścieni aromatycznych	Rozdzielczość detektora [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	σ [%]	Procentowy odzysk [%]
1	Naftalen	2	3.54	± 3.93	101
2	Acenaftylen	3	3.41	± 5.75	74
3	Acenaften	3	3.24	± 12.08	85
4	Fluoren	3	3.55	± 9.40	99
5	Fenantren	3	1.75	± 1.06	77
6	Antracen	3	3.43	± 24.23	75
7	Fluorantren	4	1.66	± 2.61	83
8	Piren	4	1.62	± 4.35	62
9	Benzo(a)antracen	4	1.54	± 4.84	82
10	Chryzen	4	1.24	± 2.74	94
11	Benzo(b)fluorantren	5	1.34	± 4.23	64
12	Benzo(k)fluorantren	5	1.64	± 3.91	83
13	Benzo(a)piren	5	1.87	± 2.44	91
14	Dibenzo(a,h)antracen	5	1.11	± 4.52	88
15	Benzo(g,h,i)perylene	6	1.95	± 8.14	71
16	Indeno(1,2,3-c,d)piren	6	1.37	± 0.96	60

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki analiz parametrów fizykochemicznych, pozyskane zgodnie z procedurą opisaną w poprzednim podrozdziale przedstawione zostały w tabeli 4.

Wartość pH w H_2O , we wszystkich analizowanych glebach, wahała się w granicach 7,08-7,98. Najbardziej zasadowe próbki pochodziły z wierzchniej warstwy torowiska (P 6). Gleba o odczynie najbardziej zbliżonym do obojętnego pobrana została natomiast z pola uprawy rzepaku (R 3). W przypadku pH w KCl sytuacja wyglądała podobnie, maksimum zaobserwowano w próbce P 6, minimum z kolei w próbce R 2 (Nieużytki rolne, lokalizacja wiejska 2 km od najbliższego zabudowania).

Względna pojemność sorpcyjna oznaczanych gleb, wyrażana w postaci zdolności do wymiany kationów (CEC), wykazała dużą różnicę wartości pomiędzy glebami rolniczymi a przemysłowymi. Wyniki tego parametru, oznaczone w glebach pobieranych z pól uprawnych, mieściły się w granicach 10,18-18,47 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, w glebach przemysłowych natomiast osiągnęły znacznie wyższe wartości -20,7-31,2 $\text{cmol}(+)/\text{kg}$. Najniższa pojemność sorpcyjna zaobserwowana została w glebach pochodzących z nieużytków rolnych natomiast najwyższa w okolicach dróg i torowiska na terenie stacji przeładunkowej. Wysokie wartości tego współczynnika w glebach przemysłowych związane są bezpośrednio z wysoką zawartością zanieczyszczeń organicznych

i mineralnych, których obecność może mieć wpływ na zwiększoną zdolność roztworu glebowego do wymiany kationów.

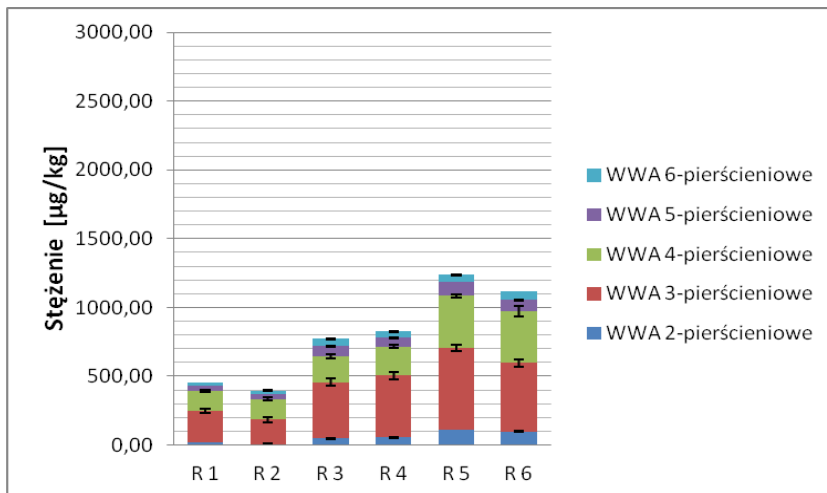
Tabela 4. Wyniki analiz podstawowych parametrów fizykochemicznych analizowanych gleb

Lp.	pH H ₂ O	pH KCl	CEC [cmol(+)/kg]	Kwasy huminowe [%]	C [g/kg]	N [g/kg]	P [g/kg]
R 1	7,42	6,84	10,18	1,01	52,08	3,42	0,99
R 2	7,38	6,62	11,44	0,97	51,11	4,81	0,94
R 3	7,08	6,79	17,22	1,58	73,61	6,97	2,71
R 4	7,10	6,77	17,24	1,62	72,14	5,48	2,74
R 5	7,61	7,23	18,41	1,69	95,47	8,34	0,31
R 6	7,64	7,21	18,47	1,71	98,42	7,92	0,24
P 1	7,85	7,11	22,41	0,94	32,48	1,91	0,33
P 2	7,81	7,34	20,70	0,92	34,11	1,71	0,27
P 3	7,79	7,28	21,73	0,99	35,18	1,92	0,24
P 4	7,91	7,71	31,21	0,84	48,24	2,14	0,18
P 5	7,89	7,62	30,93	0,82	59,24	2,08	0,11
P 6	7,98	7,73	30,74	0,84	59,48	2,99	0,14

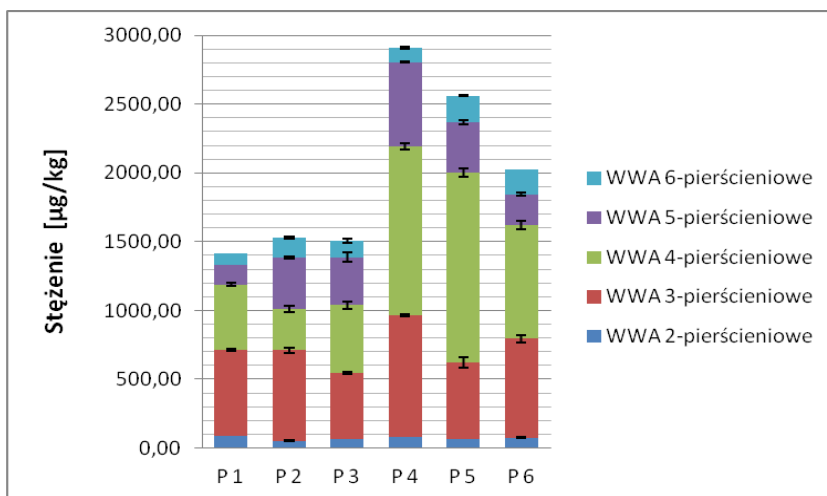
Procentowa zawartość kwasów huminowych wykazała odwrotną tendencję niż pojemność sorpcyjna. Wyższe stężenia zaobserwowane zostały w próbkach gleb rolniczych, z wyjątkiem nieużytków rolnych, niższe natomiast w glebach przemysłowych. Zjawisko to wynikało z faktu, iż gleby rolnicze z uwagi na niższą zawartość zanieczyszczeń połączoną z częstym prowadzeniem zabiegów agrotechnicznych, posiadają znacznie korzystniejsze warunki dla życia i rozwoju endogennych mikroorganizmów glebowych, których zadaniem między innymi jest synteza związków wchodzących w skład frakcji próchnicznej gleby.

Stężenia C, N, P w badanych glebach wykazywały duże zróżnicowanie. W przypadku węgla największe wartości obserwowane są w glebie pochodzącej z czynnie funkcjonujących pól uprawnych, co w dużej mierze związane jest z aktywnie prowadzoną strategią nawożenia. Podobna sytuacja odnosi się również do stężenia azotu.

Wyniki analiz chromatograficznych przedstawione zostały na dwóch wykresach, zilustrowanych poniżej. Rysunek 1 przedstawia stężenia 16 WWA oznaczanych w próbkach pochodzących z gleb rolniczych, natomiast rysunek 2 dotyczy wyników uzyskanych z analiz gleb przemysłowych. W celu uzyskania klarownego obrazu uzyskanych wartości, wyniki podzielone zostały na 5 grup, uwzględniających liczbę pierścieni aromatycznych obecnych w cząsteczkach analizowanych związków.



Rys. 1. Stężenia 16 WWA analizowanych w próbkach gleb rolniczych



Rys. 2. Stężenia 16 WWA analizowanych w próbkach gleb przemysłowych

Wyniki z analiz chromatograficznych gleb rolniczych wykazują tendencję do wzrostu stężenia sumy WWA wraz ze spadkiem odległości od najbliższych obiektów związanych z urbanizacją. Najwyższe stężenie zaobserwować można w przypadku terenów bezpośrednio graniczących z drogami szybkiego ruchu co potwierdza tezę iż, sektor transportu lądowego jest jednym z głównych źródeł emisji tego rodzaju zanieczyszczeń. Najniższe stężenia natomiast oznaczone zostały w próbkach pobieranych z nieużytków rolnych znajdujących się w dużym oddaleniu od wszelkich form dzia-

łałości człowieka. Niskie stężenie w tej lokacji spowodowane było również brakiem kontaktu z nawozami lub innymi materiałami, stanowiącymi potencjalne źródło zanieczyszczeń, również WWA.

W glebach przemysłowych stężenia badanych związków osiągały wyższe poziomy wartości niż w przypadku gleb rolniczych. Zjawisko to wiąże się z znacznie większym stopniem narażenia na kontakt ze źródłami emisji (specyfika stacji przeładunkowej) oraz z charakterystyczną formą tego rodzaju gruntów (drogi, torowiska, podłoża przemysłowe). Niejednokrotnie podłoża o takim profilu użytkowym wzbogacane są o nieorganiczne i organiczne dodatki, mające na celu zapewniać wyższą twardość i wytrzymałość na uszkodzenia mechaniczne, projektowanych nawierzchni. Z punktu widzenia zatrzymywania zanieczyszczeń organicznych, procedura ta ma duże znaczenie ponieważ, materiały wykorzystywane w tym charakterze, między innymi kruszywa mineralne czy popioły, charakteryzują się zazwyczaj wysoką pojemnością sorpcyjną, pozwalającą na akumulację dużych ilości materii organicznej, a w szczególności związków o hydrofobowych właściwościach, takich jak WWA.

Zarówno w przypadku gleb rolniczych jak i przemysłowych zaobserwowano obecność największych ilości związków 3 i 4 pierścieniowych. Zjawisko to spowodowane jest największą ilością analizowanych związków wchodzących w skład tych grup. W przypadku WWA 3 pierścieniowych i 4 w przypadku 4 pierścieniowych. Związane jest ono również z faktem, iż WWA o mniejszej ilości pierścieni wykazują zwiększoną odporność na procesy biodegradacji i ich obecność w środowisku jest nieco bardziej stabilna. Przyczyną zwiększonego stężenia związków z tej grupy mogą być również nieustająco zachodzące w najbliższym otoczeniu procesy abiotycznego i biotycznego rozkładu związków posiadających większą liczbę pierścieni, co w rezultacie prowadzi do możliwości uwalniania półproduktów z częściowo lub całkowicie rozerwanymi wiązaniami wewnątrz struktury pierścienia.

Wszystkie opisane powyżej wyniki, w ostatnim etapie prowadzonego eksperymentu poddane zostały analizie statystycznej. Dotyczyła ona badania zależności zachodzących pomiędzy współczynnikami fizykochemicznymi analizowanych gleb a stężeniami zarówno poszczególnych grup WWA jak również ich sumy. Wyniki tej procedury przedstawione zostały w tabelach 5-7.

Przedstawione powyżej wartości współczynników korelacji wskazują, iż wzajemne zależności zachodzące pomiędzy badanymi parametrami różnią się między sobą w zależności od tego, który zbiór danych poddany został analizie. Tendencja ta widoczna jest np. w przypadku zależności pomiędzy całkowitą zawartością azotu a stężeniem 2 pierścieniowych WWA. W przypadku gleb rolniczych korelacja między tymi współczynnikami osiągnęła wartość odpowiadającą dużemu znaczeniu, natomiast w przypadku gleb przemysłowych oraz całościowego obrazu (gleby rolnicze i przemysłowe), znaczenie to jest niskie i nie należy brać go pod uwagę. Świadczy to o fakcie, iż interakcje między właściwościami fizykochemicznymi a stopniem skażenia WWA zależą w dużej mierze od rodzaju gruntu, który poddawany jest analizie,

jego specyfikacji oraz od czynników zewnętrznych, takich jak zabiegi agrotechniczne, obecność innych zanieczyszczeń czy częstotliwość narażenia na emisję strumienia zanieczyszczeń.

Tabela 5. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla gleb rolniczych

Parametr	2-pierścienie	3-pierścienie	4-pierścienie	5-pierścienie	6-pierścienie	Suma WWA
pH H ₂ O	0,4840	0,2472	0,6592	0,3506	0,1030	0,4171
pH KCl	0,9236	0,7990	0,9412	0,8538	0,6198	0,8831
CEC [cmol/kg]	0,8670	0,9367	0,7814	0,8968	0,9597	0,9089
Kw. huminowe [%]	0,8812	0,9514	0,7728	0,8999	0,9431	0,4171
C [g/kg]	0,9790	0,9413	0,9612	0,9531	0,9002	0,9836
N [g/kg]	0,8860	0,8759	0,8783	0,9340	0,8888	0,9130
P [g/kg]	-0,3382	-0,0937	-0,5363	-0,2120	0,0373	-0,2708

Tabela 6. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla gleb przemysłowych

Parametr	2-pierścienie	3-pierścienie	4-pierścienie	5-pierścienie	6-pierścienie	Suma WWA
pH H ₂ O	0,4270	0,5940	0,6014	-0,0056	0,4311	0,5938
pH KCl	0,0165	0,5635	0,7711	0,5053	0,5907	0,8401
CEC [cmol/kg]	0,3353	0,5216	0,9145	0,3593	0,4691	0,8923
Kw. huminowe [%]	-0,1436	-0,5654	-0,8314	-0,3227	-0,5802	-0,8379
C [g/kg]	0,0706	0,2717	0,8111	0,1579	0,7554	0,7257
N [g/kg]	0,2935	0,3397	0,3460	-0,1992	0,4749	0,3073
P [g/kg]	0,1242	-0,1798	-0,8218	-0,3617	-0,7754	-0,7622

Tabela 7. Współczynniki korelacji liniowej Pearsona dla wszystkich analizowanych gleb

Parametr	2-pierścienie	3-pierścienie	4-pierścienie	5-pierścienie	6-pierścienie	Suma WWA
pH H ₂ O	0,4740	0,6898	0,6966	0,6882	0,7529	0,7766
pH KCl	0,5884	0,7990	0,9412	0,8538	0,6198	0,8831
CEC [cmol/kg]	0,5399	0,9367	0,7814	0,8968	0,9597	0,9089
Kw. huminowe [%]	0,3039	0,9514	0,7728	0,8999	0,9431	0,9143
C [g/kg]	0,3838	0,9413	0,9612	0,9531	0,9002	0,9836
N [g/kg]	0,2083	0,8759	0,8783	0,9340	0,8888	0,9130
P [g/kg]	-0,4057	-0,0937	-0,5363	-0,2120	0,0373	-0,2708

Analizując uzyskane dane stwierdzić można, że największe znaczenie w kontekście wpływu skażenia WWA na parametry fizykochemiczne gleby ma pojemność

sorpcyjna - średnia wartość współczynnika korelacji na poziomie 0,7703 oraz całkowita zawartość węgla - średnia wartość na poziomie 0,7575. Duże znaczenie ma również procentowa zawartość kwasów huminowych, dotyczy to jednak jedynie zbioru danych uzyskanych z analiz gleb, pobieranych z pól uprawnych. Na podstawie uzyskanych wyników, w niektórych przypadkach, stwierdzić można również występowanie wysokiej zależności pomiędzy zawartością WWA a pH gleby. Zjawisko to może być spowodowane obecnością w badanych gruntach innych substancji towarzyszących takich jak: zanieczyszczenia ropopochodne, agrochemikalia czy nawozy, ponieważ ze względu na budowę chemiczną cząsteczek WWA (brak podstawników) związki te nie powinny mieć większego wpływu na zmianę odczynu gleby.

Wysokie współczynniki korelacji pomiędzy zawartością węgla a stężeniem WWA związane są przede wszystkim z faktem, iż związki te stanowią duży rezerwuar tego pierwiastka. Występowanie dużych ilości zanieczyszczeń z tej grupy może również świadczyć o obecności innych egzogennych związków organicznych, które dostały się do gleby tym samym szlakiem emisji i w rezultacie mogły wpłynąć na zwiększenie stężenia węgla w badanych próbkach.

Zależność pomiędzy pojemnością sorpcyjną a zawartością WWA może natomiast być potwierdzeniem tezy iż związki te wykazują dużą zdolność do akumulacji w glebach o wysokim potencjale wymiany jonowej, np. w gruntach bogatych w materię organiczną lub charakteryzujących się wysokim stopniem porowatości.

4. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników możliwe stało się wysunięcie następujących wniosków:

- Gleby o wysokim stopniu skażenia WWA charakteryzują się wysokimi wartościami współczynników CEC oraz TC.
- Stopień skażenia WWA zależy od lokalizacji i w większości przypadków wzrasta wraz ze spadkiem odległości od najbliższych obiektów związanych z urbanizacją i transportem.
- Specyfika oraz właściwości gleb przemysłowych sprzyjają akumulacji WWA.
- Badanie zależności pomiędzy współczynnikami fizykochemicznymi a stopniem skażenia WWA gleb powinno być prowadzone indywidualnie dla gruntów o konkretnym profilu użytkowym.
- Najwyższe wartości współczynników korelacji zaobserwowane zostały pomiędzy stężeniem WWA a względną pojemnością sorpcyjną CEC oraz całkowitą zawartością węgla TC.

Praca badawcza sfinansowana została w ramach projektów badawczych:
 BGUMO-2013/09/N/ST10/02175 - Projekt PRELUDIUM finansowany przez NCN
 BS/MN401-305/12 - Badania statutowe Politechniki Częstochowskiej,
 BS/PB 401/304/11 - Badania statutowe Politechniki Częstochowskiej,

Autorzy: Włóka Dariusz, Marzena Smol są stypendystami programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”



KAPITAŁ LUDZKI
 NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
 EUROPEJSKI
 FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] CZARNOMSKI K. *Trwale zanieczyszczenia organiczne - Gospodarka Odpadami*, Materiały informacyjne. Wydawnictwo Naukowe Gabriel Borowski, Lublin 2008, 15-18.
- [2] GAN S., LAU E., NG H. *Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, 532–549.
- [3] GROBELAK A., KACPRZAK M., FIAŁKOWSKI K. *Fitoremediacja - niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska*, Journal of Ecology and Health, 2010, Vol. 14, No. 6, 276-280.
- [4] KARCZEWSKA A., KABAŁA C. *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wydawnictwo Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2008.
- [5] LEE S., PARDUE J., MOE W., KIM D. *Effect of sorption and desorption-resistance on biodegradation of chlorobenzene in two wetland soils*. Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 161, 492–498.
- [6] LEONARDI V., SASEKV., PETRUCCIOLI M., D'ANNIBALE A., ERBANOVA P., CAJTHAML T. *Bioavailability modification and fungal biodegradation of PAHs in aged industrial soils*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2007, Vol. 60, 165–170.
- [7] MUÑOZ B., ALBORES A. *DNA Damage Caused by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Mechanisms and Markers*, Selected Topics in DNA Repair, Intech 2011.
- [8] OCIEPA A., PRUSZEK K., LACH J., OCIEPA E. *Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach*. Ecol. Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 15, No. 1, 103-109.
- [9] OLESZCZUK P. *Organic Pollutants in sewage sludge-amended soil part II. Fate of contaminants soils*. Ecological Chemistry and Engineering, 2007, Vol. 14, No. S2, 185-198.
- [10] SAYARA T., BORRÀS E., CAMINAL G., SARRÀ M., SÁNCHEZ A. *Bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2011, Vol. 65, 859-865.
- [11] SEJAKOV Z., DERCOV K., TOTHOV L. *Biodegradation and ecotoxicity of soil contaminated by pentachlorophenol applying bioaugmentation and addition of sorbents*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, Vol. 25, 243–252.
- [12] SMITHA M., FLOWERSA T., DUNCANA H., SAITOB H. *Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works*. Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1219-1225.
- [13] SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M. *The effectiveness in the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from industrial wastewater by ultrafiltration technique*, Archives of Environmental Protection, 2012, Vol. 38, No. 4, 49-58.

- [14] STRINGFELLOW W., ALVAREZ-COHEN L. *Evaluating the relationship between the sorption of pahs to bacterial biomass and biodegradation*. Water Research, 1999, Vol. 33, 2535-2544.
- [15] WOLSKI P. ZAWOIEJA I., *Analiza parametrów reologicznych wstępnie kondycjonowanych osadów ściekowych poddanych fermentacji*, Rocznik Ochrona Środowiska, Vol. 15, 2013, 1645–1657.
- [16] *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, IARC Monography, Vol. 95, 2010.

EVALUATION OF PAHS IMPACT ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES IN DIFFERENT TYPES OF SOILS

The aim of the current paper was to study the potential relationships between the polycyclic aromatic hydrocarbons contamination level and the basic physicochemical properties in different types of soils. The research was based on examination of the two series of samples derived from agricultural and industrial areas. The soil was analyzed in term of the 16 PAHs recommended by EPA content (HPLC technique) and the basic physico-chemical properties (pH, CEC, humic acids, TC, TN, TP). The obtained data was then subjected to statistical analysis consisting in determining the linear correlation coefficients between all collected data.

Based on the obtained results it was found that the highest degree of correlation can be observed between PAH concentrations and sorption capacity of the soil and the total carbon content.