

DYNAMIKA SORPCJI WIELOPIERŚCIENIOWYCH  
WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH PRZEZ GLEBĘ W POBLIŻU  
DRÓG O DUŻYM NATĘŻENIU RUCHU KOMUNIKACYJNEGO

MARIUSZ KLUSKA

Akademia Podlaska, Instytut Chemii, Zakład Chemii Środowiska  
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Keywords: sorption, PAH, granulometric composition, HPLC, solid phase extraction.

DYNAMICS OF SOIL SORPTION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCAR-  
BONS IN THE VICINITY OF ROUTES WITH INTENSIVE TRAFFIC

Problem of dynamics sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was examined in the soil in 2000 for 16 PAH compounds recommended by EPA. They were examined using computer methods of concerning their sorption by the soil. PAHs and their soil sorption wise examined using computes methods. Samples were collected in the distance of 1.5 m from the shoulder of the roads with intensive traffic, i.e. Warszawska Street and Brzeska Street in the town of Siedlce. The analysis was performed by high performance liquid chromatography (HPLC) with reversed phases. In the investigation granulometric composition of the matrix was taken into consideration.

Streszczenie

Problem dynamiki sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych badano dla 16 WWA w glebie w roku 2000. Badaniu poddano WWA rekomendowane przez US EPA oraz ich sorpcję przez glebę z wykorzystaniem komputerowych metod prognozowania. Próbkę pobierano w odległości do 1,5 m od jezdni na terenie Siedlec przy ulicach: Warszawskiej i Brzeskiej. Ulice te charakteryzują się dużym natężeniem ruchu komunikacyjnego. Analizę przeprowadzono za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej o odwróconych fazach. W badaniach uwzględniono również skład granulometryczny matrycy.

WPROWADZENIE

Do poznania mechanizmów degradacji środowiska przyrodniczego i zapobiegania jej niezbędne jest tworzenie narzędzi pozwalających na ocenę aktualnego stanu ekosystemów i prognozowania proekologicznych działań gospodarczych czy społecznych. Ze względu na dużą złożoność procesów zachodzących w środowisku naturalnym pod wpływem działalności człowieka dobrą alternatywę stanowią metody komputerowe, które pozwalają w prosty sposób symulować systemy naturalne [3, 6, 10].

W obecnej dobie rozwoju cywilizacji przyroda najbardziej jest narażona na stałe naruszanie stanu równowagi. Krajobraz w części powierzchniowej doznaje wielu zaburzeń antropogenicznych, które przez ekosystem odczuwane są w sposób pośredni [13, 26, 27]. Zmiany w ekosystemie doprowadzają do powstania różnych barier środowiskowych

(niedostatku czystej wody, zanieczyszczenia biosfery). Człowiek zmienia strefę kontaktową pomiędzy powierzchniowymi a podziemnymi środowiskami, poprzez intensyfikację rolnictwa, stosując coraz więcej toksycznych substancji chemicznych. A przecież gleba jest podstawą produkcji żywności, pasz i surowców roślinnych, chroni wody gruntowe przed różnego rodzaju zanieczyszczeniami. Podobnie negatywnie oddziałuje przemysł. Niekiedy zaburzenia wynikają z bezpośredniej ingerencji człowieka w system podziemny (budowa osiedli, dróg i mostów), względnie przy wykorzystywaniu wód podziemnych dla celów konsumpcyjnych [4, 7, 8]. Ingerencja ta powoduje m.in. wymieszanie poszczególnych poziomów glebowych, co prowadzi do łatwiejszego przepływu zanieczyszczeń w głąb gleby, a w konsekwencji nieodwracalne zanieczyszczenia wód podziemnych, z których tak często korzystamy.

### CZYNNIKI OKREŚLAJĄCE PRZEMIANY WWA W ŚRODOWISKU GLEBOWYM

Gleba jest tym elementem środowiska naturalnego, w którym w ostatecznej kolejności gromadzi się większość hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych, do których należą również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. WWA obecne w glebie mogą ulegać wielu przemianom (abiotycznym i biotycznym), jak również oddziaływać na środowisko glebowe [8, 9, 17, 28]. Oba procesy są ściśle ze sobą sprzężone. Pierwsze (sorpcja, wymywanie, ulatnianie, fotodegradacja oraz reakcje z innymi związkami) wpływają na właściwości fizykochemiczne gleby. Największe znaczenie jednak wśród procesów abiotycznych ma sorpcja – przede wszystkim przez fazę organiczną gleby. Silna sorpcja węglowodorów przez glebę i ich mała rozpuszczalność w wodzie powoduje, że związki te zatrzymywane są w przeważającej części w warstwie próchnicznej gleby i procesy ich wymywania nie mają większego znaczenia. Dzięki właściwościom sorpcyjnym gleba magazynuje wiele cennych substancji niezbędnych do życia roślin. W glebach o wyższej zawartości substancji organicznej zawartość WWA jest także wyższa [5, 9, 11, 17].

Na proces sorpcji, oprócz właściwości cząstek gleby, duży wpływ wywiera pH środowiska, gdyż wraz ze wzrostem pH rośnie wielkość sorpcji. WWA dostające się do gleby mogą być trwale sorbowane przez materię organiczną gleby, jak również mogą ulegać adsorpcji na liściach i w systemach korzeniowych roślin [11, 17]. W wyniku rozkładu roślin zaadsorbowane WWA ponownie trafiają do gleby [18]. Z powodu bardzo małej rozpuszczalności w wodzie, WWA wykazują silną tendencję do adsorbowania się w warstwie próchnicznej gleby, co w istotny sposób ogranicza ich wykorzystanie przez drobnoustroje i zmniejsza dostępność tych związków dla roślin [8, 18, 19]. Szybkość rozkładu WWA nie jest bezpośrednio uzależniona od ogólnej liczebności mikroorganizmów glebowych, ale obecności specyficznych populacji mikrobiologicznych zdolnych do ich rozkładu [2, 5, 20, 30]. Większy dostęp tlenu do warstwy ornej gleby sprzyja procesom biodegradacji WWA, a częste mieszanie gleby prowadzi do uśrednienia stężenia w glebie i ułatwia utlenianie się bardziej lotnych związków z tej grupy [18, 25]. Niebezpieczeństwo wymywania WWA do głębszych warstw gleby wzrasta w sposób istotny, gdy związki te dostają się do gleb wraz z rozpuszczalnikami polarnymi zwiększającymi rozpuszczalność WWA w wodzie lub, gdy zostanie naruszona struktura gleby [2, 19, 20].

Proces ulatniania węglowodorów z gleb ograniczony jest wyłącznie do związków o mniejszej masie cząsteczkowej i stosunkowo wysokim ciśnieniu par [22, 27]. Reakcje WWA w glebie z innymi związkami np. azotowymi, prowadzą do powstania nitrowych



pochodnych tych związków, o silniejszych właściwościach rakotwórczych, niż związki wyjściowe. Procesy mikrobiologiczne stanowią drogę przemian pełnego rozkładu WWA w środowisku glebowym. Węglowodory te mogą być rozkładane zarówno przez bakterie, promieniowce, grzyby jak i promieniowanie UV i UV-VIS [15, 16, 22]. Podatność węglowodorów na rozkład mikrobiologiczny uzależniona jest od właściwości tych związków i przeważnie maleje wraz ze wzrostem ilości pierścieni w cząsteczce. Do najważniejszych procesów zmniejszania zawartości WWA w środowisku należą: zjawisko fotooksydacji, utlenianie chemiczne oraz biodegradacja przez bakterie, grzyby i glony [12, 18, 19, 21, 23]. Przeprowadzone badania dowodzą, że niektóre bakterie i mikroorganizmy glebowe wykorzystują węglowodory 2 i 3 pierścieniowe np. antracen i fluoranten jako jedyne źródło węgla i energii. Natomiast WWA o większej masie cząsteczkowej mogą być rozkładane tylko w obecności innych substancji katalizujących [11, 20, 22, 23]. Szybkość biodegradacji maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej i jest uzależniona od ilości pierścieni – im więcej jest ich w strukturze związku, tym trudniej ulegają biodegradacji [18, 19, 21]. Trójpierścieniowy fluoren i antracen mogą być nie tylko rozkładane, ale i wykorzystywane przez bakterie glebowe jako źródło węgla i energii, podczas gdy węglowodory czteropierścieniowe mogą ulegać rozkładowi tylko w procesach kometabolizmu [23]. Adsorpcja węglowodorów w cząstkach gleby utrudnia pełną remediację [14, 16].

## METODYKA BADAŃ

Celem niniejszej pracy było określenie poziomu zawartości węglowodorów o właściwościach nowotworowych w glebie, ustalenie składu granulometrycznego poszczególnych poziomów genetycznych matrycy glebowej oraz badanie dynamiki sorpcji przez glebę z wykorzystaniem komputerowych metod prognozowania. Badane próbki analizowano pod względem zawartości 16 WWA, tj. naftalenu (Na), acenaftyleny (Afy), acenaftenu (Af), fluorenu (Flu), fenantrenu (Fen), antracenu (An), fluorantenu (Fl), pirenu (Pir), benzo(a)antracenu (B(a)A), chryzenu (Ch), benzo(b)fluorantenu (B(b)F), benzo(k)fluorantenu (B(k)F), benzo(a)pirenu (B(a)P), dibenzo(a,h)antracenu (D(a,h)A), benzo(g,h,i)perylenu (B(ghi)P), indeno(1,2,3-c,d)pirenu (IP).

Zakres badań obejmował:

- oznaczenie jakościowe i ilościowe WWA w pobranych próbkach gleby,
- określenie składu granulometrycznego poszczególnych poziomów genetycznych matrycy glebowej,
- badanie dynamiki procesu sorpcji oznaczanych węglowodorów przez poszczególne poziomy profilu glebowego w warunkach laboratoryjnych,
- zastosowanie komputerowych metod prognozowania do oceny stopnia zanieczyszczenia gleby oraz symulacji sorpcji oznaczanych węglowodorów przez poszczególne warstwy profilu glebowego.

Miejsce pobierania próbek zlokalizowano w pasie terenu bezpośrednio przylegającym do jezdni do 1,5 m. próbki pobrano w czerwcu 2000 r. w Siedlcach przy ulicach o największym natężeniu ruchu tj. Warszawskiej i Brzeskiej. Analizie poddano próbki każdorazowo z dwu punktów symetrycznie rozmieszczonych względem jezdni. Pobrane próbki suszono w ciemnym miejscu w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Następnie dokładnie mieszano w celu otrzymania próbki średniej, poddawanej analizie laboratoryjnej i przesiewano przez sito o średnicy oczek 2 mm.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Analizę jakościową i ilościową WWA przeprowadzono w następujący sposób:

10 g wysuszonego materiału badawczego ekstrahowano w aparacie Soxhleta przez 8 h za pomocą 150 cm<sup>3</sup> heksanu. Objętość otrzymanego ekstraktu odparowano do 2 cm<sup>3</sup>. Następnie otrzymany ekstrakt przepuszczono przez kolumnkę SPE (BakerBond). Zaadsorbowane WWA eluowano mieszaniną acetonitrylu z toluenem (3 razy po 3 cm<sup>3</sup>) w stosunku objętościowym 3:1. Otrzymany ekstrakt odparowano do sucha i rozpuszczono w 2 cm<sup>3</sup> acetonitrylu. Przygotowaną próbkę poddano analizie techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), przy długości fali 254 nm., w temperaturze 20°C i przepływie 1 cm<sup>3</sup>/min. Jest to opracowana i zoptymalizowana metodyka sprawdzona wcześniej [15]. Pomiary chromatograficzne wykonano na chromatografie cieczowym firmy Shimadzu (Kyoto, Japan) wyposażonym w pompę Shimadzu LC-6A, detektor UV Shimadzu SPD-6A, dozownik Rheodyne 7125 (Berkeley, CA, USA) z pętlą o objętości 20 µl oraz rejestrator Shimadzu C-R6A Chromatopac, (Kyoto, Japan).

### BADANIA DOTYCZĄCE DYNAMIKI SORPCJI WWA

Pobrane z poszczególnych poziomów próbki gleby umieszczono w rurze PCV o średnicy 100 mm. Wysokość każdego poziomu gleby w rurze wynosiła 200 mm. Glebę w rurze wstrząsano przez 5 min. Następnie pozostawiono ją na 3 doby zachowując dobrą wilgotność gleby. Po 3 dniach powoli przepuszczono po 1 dm<sup>3</sup> mieszaniny 16 WWA (o stężeniu 1 ppm) przez każdą przygotowaną w powyższy sposób kolumnę. Kolumny przemywano ciepłą wodą i zbierano po 1,5 dm<sup>3</sup> przesączu z każdej. Otrzymany przesącz zatężono na kolumnkach ekstrakcyjnych (BakerBond). Następnie pobrano próbki gleb z każdego poziomu kolumny i poddano je analizie (j.w.).

Oznaczenie składu granulometrycznego gleb przeprowadzono metodą areometryczną Bouyoucosa w modyfikacji Casagrande'a i Prószyńskiego [14]. Określając grupę granulometryczną gleby oznaczono również pH [14], zawartość procentową węgla (%C) [14], azotu (%N) [14], węglanów (%CaCO<sub>3</sub>) metodą Scheiblera [14], kwasowość hydrolytyczną metodą Kappena (H<sub>h</sub>) [14], sumę kationów wymiennych (S) [14], pojemność sorpcyjną gleb (T) [14], stopień wysycenia gleb zasadami (V) [14].

### WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Otrzymane wyniki zestawiono w tabelach 1–3. Interpretację wyników oznaczania WWA w glebach na terenie Polski przeprowadzono w oparciu o wytyczne Ministra Środowiska [24]. Zgodnie z tymi wytycznymi tereny tras komunikacyjnych ze względu na charakter użytkowania terenu zaliczane są do obszaru C, a tereny upraw rolniczych wchodzące w łańcuch żywniowy (ogródki działkowe) do obszaru B. Dodatkowym elementem różnicującym graniczne stężenia w poszczególnych obszarach jest głębokość występowania zanieczyszczeń. W obszarach B wydzielono 1 strefę obejmującą głębokość od 0,0 do 0,3 m ze względu na sięgający tam system korzeniowy większości roślin uprawnych. Strefę 2 na głębokości od 0,3 do 15,0 m z uwagi na pośrednie oddziaływanie na organizmy żywe oraz ochronę wód podziemnych i strefę 3, poniżej głębokości 15 m. W obszarach C wydzielono strefę 1 na głębokości od 0,0 do 2,0 m, w której dopuszcza się zwiększony



Tabela 1. Porównanie zawartości 16 WWA w glebie oraz ich sorpcji przez glebę przy ul. Brzeskiej  
Comparison of PAH contents in soil and their sorption by soil on the Brzeska Street

WWA PAH	Stężenie WWA [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] s. m. <sup>1</sup> Concentration of PAHs [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] s. m. <sup>1</sup>						
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	P
Na	0,321	0,021	0,001	0,611	0,003	-	-
Ace	0,222	0,014	-	0,312	0,044	-	-
Acn	0,189	-	-	0,521	0,012	-	-
Flu	0,564	0,026	-	0,746	0,047	0,003	0,001
Fen	0,278	0,008	0,001	0,697	0,015	0,002	-
An	0,525	0,015	0,001	0,656	0,004	0,001	-
Fl	0,294	0,006	0,001	0,385	0,005	-	-
Pir	0,837	0,071	0,001	0,229	0,015	0,002	0,001
B(a)A	0,112	-	-	0,493	0,001	-	-
Ch	0,098	0,002	-	0,637	0,003	-	-
B(b)F	0,041	0,003	-	0,335	0,081	0,002	-
B(k)F	0,485	-	-	0,059	-	-	-
B(a)P	0,008	0,001	-	0,025	0,001	-	-
D(ah)A	0,002	-	-	0,003	-	-	-
B(ghi)P	0,002	-	-	0,031	-	-	-
IP	-	-	-	0,030	-	-	-
Suma WWA Total PAHs	3,978	0,167	0,005	5,770	0,231	0,010	0,002
Suma WWA rakovtów. Total cancer. PAHs	1,585	0,077	0,001	1,842	0,101	0,004	0,001

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> – kolejne poziomy gleby, z których pobierano próbki w terenie,

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> – individual levels samples of soil profile in ground,

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> – kolejne poziomy gleby w kolumnie, z których pobierano próbki,

Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> – individual levels samples of soil profile in column,

P – przesącz z kolumny,

P – after let through in column,

<sup>1</sup> kg s. m. – kilogram suchej masy,

<sup>1</sup> kg s. m. – kilogramme dry mass

poziom zanieczyszczeń w związku z działalnością prowadzoną na tym obszarze oraz strefę 2 na głębokości od 2,0 m do 15,0 m, która ma chronić wody podziemne przed zanieczyszczeniem oraz strefę 3 poniżej głębokości 15 m. W obszarach B i C dodatkowo podzielono grunty na przepuszczalne i słabo przepuszczalne (do i poniżej  $1 \times 10^{-7}$  m/s).

Analizując otrzymane wartości zawarte w tabelach 1 i 2 stwierdzono, iż badane próbki gleb należy zaliczyć do grupy granulometrycznej – piasek słabo gliniasty (psg). Wykładnik stężenia jonów wodorowych (pH) w wodzie we wszystkich badanych próbkach przyjmował wartości średnio około 8,6. Natomiast w 1 molowym roztworze chlorku potasu (I) i 0,05 molowym chlorku wapnia (II) wartość pH obniżała się średnio o 0,5 jednostki (Tab. 3). Wartości te świadczą mogą o tym, iż tereny, z których pochodzą badane próbki nie należą do zanieczyszczonych składnikami powodującymi opady kwaśnych deszczy. Gleby zasadowe są charakterystyczne dla rejonów suchych i półsuchych, co odpowiada punktom pobierania próbek. Różne zawartości % węgla i węglanów w badanych próbkach gleb (Tab. 3) świadczą mogą o różnych gatunkach skał z których te gleby się tworzyły oraz różnym przebiegu procesów glebowych. Średnia procentowa zawartość azotu w glebach w naszym kraju wy-

nosi 0,1 %, Natomiast w badanych próbkach stwierdzono o wiele mniej, co może świadczyć o tym, iż gleby te nie były wcześniej nawożone i uprawiane. Otrzymane wartości  $X_1$  i  $Y_1$  zawarte w tabelach 1 i 2, wskazują, iż gleba ta wykazuje bardzo silną sorpcję WWA (Rys. 1), dzięki czemu węglowodory aromatyczne mają utrudnioną drogę do wód podziemnych. Mała rozpuszczalność WWA w wodzie oraz silna adsorpcja gleby powoduje, że związki te w przeważającej części zatrzymywane są w warstwie próchnicznej (Rys. 1 i 2). Analiza badanych próbek gleb dowiodła, iż średnie wartości stężeń badanych 16 WWA nie przekraczają wartości 1,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  suchej masy. Korzystając z programów „Prognozy” i Excel wyznaczono komputerowo możliwości migracji wybranych WWA w głąb profilu gleby (Rys. 3 i 4). Otrzymane symulacje potwierdzają silną sorpcję WWA przez warstwę organiczną gleby oraz małe prawdopodobieństwo przedostania się tych związków do wód podziemnych. Badania o podobnym charakterze przeprowadzone w Wielkiej Brytanii i w Polsce [1, 29] wykazały, że w największym stężeniu występował fluoranten (55,3  $\text{mg}/\text{kg}$  s.m.) i fenantren (50,7  $\text{mg}/\text{kg}$  s.m.), piren, benzo(a)antracen i chryzen ważyły się w granicach 20–39  $\text{mg}/\text{kg}$  s.m. a benzo(a)piren występował w stężeniu 13,8  $\text{mg}/\text{kg}$  s.m. Porównanie otrzymanych wyników z rezultatami innych autorów [5, 15, 23, 12] wykazuje, że tereny miejskie w Polsce, również są bardzo narażone na degradację, ale zawierają zdecydowanie mniejszą zawartość WWA.

Tabela 2. Porównanie zawartości 16 WWA w glebie oraz ich sorpcji przez glebę przy ul. Warszawskiej  
Comparison of PAH contents in soil and their sorption by soil on the Warszawska Street

WWA PAH	Stężenie WWA [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] s. m. Concentration of PAHs [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] s. m.						
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	P
Na	1,4	0,013	0,001	0,321	0,008	-	-
Ace	0,274	-	-	0,352	0,001	-	-
Acn	-	-	-	0,372	-	-	-
Flu	0,421	0,017	-	0,514	0,028	0,003	0,001
Fen	0,231	0,057	0,008	0,642	0,012	0,002	0,001
An	0,486	0,015	0,003	0,621	0,007	0,001	-
Fl	0,383	0,032	0,002	0,336	0,002	-	-
Pir	0,835	0,211	0,003	0,331	0,010	0,002	0,001
B(a)A	0,114	-	-	0,339	-	-	-
Ch	0,088	-	-	0,324	0,002	-	-
B(b)F	0,011	-	-	0,252	0,051	0,002	-
B(k)F	0,029	0,003	-	0,531	-	-	-
B(a)P	0,001	-	-	0,151	0,002	0,001	-
D(ah)A	-	-	-	0,001	-	-	-
B(ghi)P	0,010	-	-	0,051	-	-	-
IP	-	-	-	0,050	-	-	-
Suma WWA Total PAHs	4,283	0,348	0,017	4,936	0,188	0,011	0,003
Suma WWA rakovtów. Total cancer. PAHs	1,088	0,214	0,003	1,778	0,065	0,005	0,001

$X_1, X_2, X_3$  – kolejne poziomy gleby, z których pobierano próbki w terenie,

$X_1, X_2, X_3$  - individual levels samples of soil profile in ground,

$Y_1, Y_2, Y_3$  - kolejne poziomy gleby w kolumnie, z których pobierano próbki,

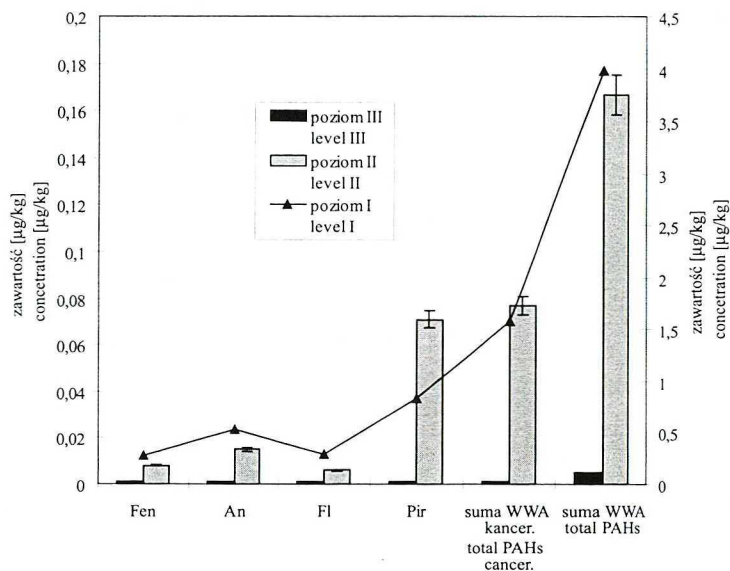
$Y_1, Y_2, Y_3$  - individual levels samples of soil profile in column,

P – przesącz z kolumny,

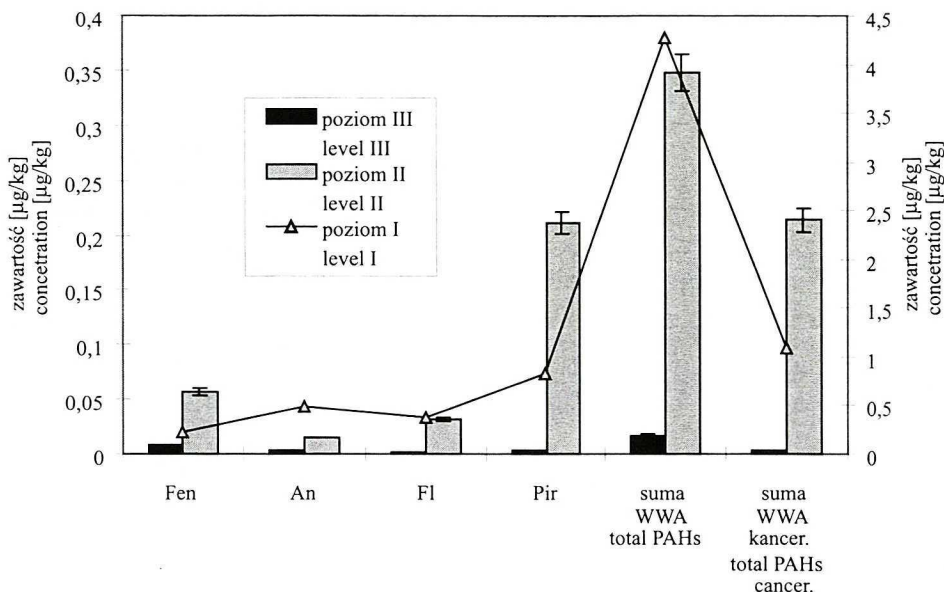
P – after let through in column

Tabela 3. Niektóre właściwości fizyczno-chemiczne gleb z ulic: Brzeskiej i Warszawskiej. Temperatura badanych roztworów wynosiła 19°C  
Some physicochemical properties of soil from streets Brzeska and Warszawska. Temperature of investigated solutions was 19°C

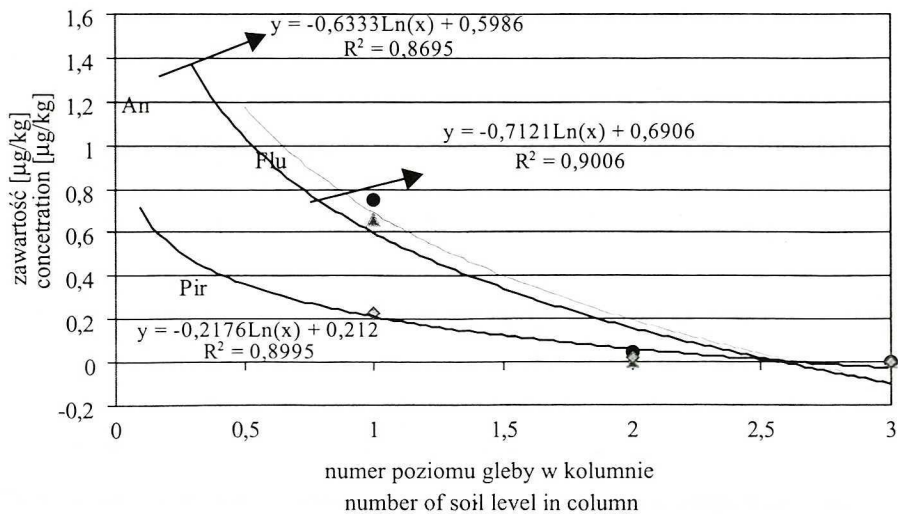
Numer poziomu gleby Number of soil level	ul. Brzeska Brzeska street			ul. Warszawska Warszawska street		
	I	II	III	I	II	III
Grupa granulometryczna Group of granulometric	psg	psg	psg	psg	psg	psg
Wartość średnia pH w wodzie Medium pH in water	8,92	8,60	8,46	8,72	8,54	8,52
Wartość średnia pH w KCl Medium pH in KCl	7,76	7,63	7,60	7,96	8,05	8,11
Wartość średnia pH w CaCl <sub>2</sub> Medium pH in CaCl <sub>2</sub>	7,81	7,42	7,33	7,85	7,74	7,63
[%]C	1,23	1,11	1,35	0,432	0,486	0,294
[%]N	0,044	0,047	0,044	0,032	0,024	0,025
C:N	27,96	23,61	30,68	13,50	20,25	11,80
H <sub>n</sub> [mol/kg]	0,85	1,03	1,13	1,50	1,13	1,50
S [mol/kg]	40,25	28,01	33,02	45,50	45,00	36,25
T [mol/kg]	41,11	29,03	34,13	47,00	46,10	37,75
[%] V = S/T	96,03	96,45	96,69	96,81	97,55	95,08
[%] CaCO <sub>3</sub>	0,84	0,77	0,88	1,93	2,82	2,77



Rys. 1. Dynamika sorpcji wybranych WWA przez poszczególne poziomy profilu glebowego przy ul. Brzeskiej  
Sorption dynamic of selected PAHs by individual levels of soil profile on the Brzeska street

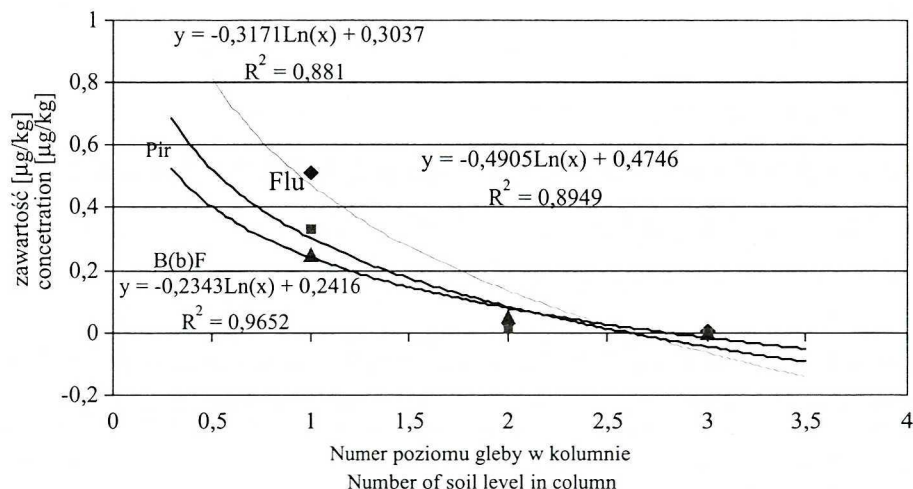


Rys. 2. Dynamika sorpcji wybranych WWA przez poszczególne poziomy profilu glebowego przy ul. Warszawskiej  
Sorption dynamic of selected PAHs by individual levels of soil profile on the Warszawa street



Rys. 3. Komputerowa symulacja dynamiki sorpcji wybranych WWA przez poszczególne poziomy gleby z ul. Brzeskiej  
Computer simulation of sorption dynamics of selected PAHs by individual levels of soil profile on the Brzeska street





Rys. 4. Komputerowa symulacja dynamiki sorpcji wybranych WWA przez poszczególne poziomy gleby z ul. Warszawskiej  
Computer simulation of sorption dynamics of selected PAHs by individual levels of soil profile on the Warszawska street

Koncentracja WWA w kolejnych warstwach profilu glebowego wykazywała wyraźną tendencję spadkową dla wszystkich oznaczanych węglowodorów. Nieco mniejszą tendencję spadkową wykazywały węglowodory 2 i 3 pierścieniowe (naftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen) w stosunku do pozostałych 4, 5 i 6 pierścieniowych. Porównywalne współczynniki korelacji ( $a$  i  $R^2$ ) uzyskane na drodze symulacji komputerowej dla wybranych WWA (Rys. 3 i 4) potwierdzają podobne właściwości badanych gleb, prawidłowo przeprowadzoną analizę badanych próbek oraz dobrze dobraną symulację komputerową sorpcji oznaczanych związków. Uzyskane symulacje pozwalają stwierdzić, iż metody komputerowe doskonale obrazują migrację zanieczyszczeń w glebie i pozwalają na rzeczywistą ocenę naturalnej migracji zanieczyszczeń.

## WNIOSKI

Uzyskane wyniki potwierdzają, iż gleba w pobliżu dróg jest zanieczyszczona m.in. smarami i różnymi węglowodorami. Zatem, wskazana jest jedynie uprawa roślin ozdobnych, zwłaszcza krzewów, które tworzyłyby pasy ochronne wokół autostrad i dróg. Porównując średnie wartości WWA w badanych próbkach nie stwierdzono diametralnej różnicy pomiędzy ulicami: Warszawską i Brzeską, co może świadczyć o podobnych wartościach natężenia ruchu komunikacyjnego. Powierzchniowa warstwa gleby przy ruchliwych trasach komunikacyjnych jest szczególnie narażona na silną presję antropogeniczną. Metody komputerowe z pewnością pozwalają w prosty sposób symulować układy naturalne i określać różne procesy zachodzące w tych układach. Obecność węglowodorów aromatycznych w środowisku oraz stały wzrost liczby zachorowań na choroby nowotworowe wskazują na potrzebę stałej kontroli i monitoringu nie tylko gleby, ale całego ekosystemu.

Całość badań wskazuje na dwa aspekty wykonanej pracy. Aspekt naukowy polega na wartościach poznawczych, które określają źródła zanieczyszczenia gleb w pobliżu arterii komunikacyjnych, a także oceniają dynamikę sorpcji w zanieczyszczeniu środowiska związkami organicznymi o charakterze nowotworowym. Praktyczna wartość pracy polega na możliwości zastosowania uzyskanych wyników do oceny zanieczyszczenia gleby oraz otrzymywanych z niej produktów przeznaczonych do bezpośredniej lub pośredniej konsumpcji. Uzyskane wyniki dają podstawę do bardziej precyzyjnej interpretacji badanych stężeń, jednocześnie wskazują na konieczność rozpatrywania dynamiki sorpcji, badanych składników przez poszczególne elementy środowiska. Pokazują także ważność zjawiska sorpcji przy ocenie zanieczyszczenia środowiska. Inną możliwością praktycznego zastosowania wyników badań jest prognozowanie spodziewanej jakości badanych elementów środowiska. Praca wskazuje kierunki dalszych badań, które powinny się koncentrować na doskonaleniu metod oznaczania WWA w różnych elementach środowiska, dociekaniu migracji i dynamiki sorpcji WWA w środowisku, z uwzględnieniem jego żywych elementów, doбором optymalnych metod badań nad procesami powstawania i zaniku WWA, modelowania i prognozowania.

## LITERATURA

- [1] Adamczewska M., J. Siepak, H. Gramowska: *Studies of Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Subjected to Anthropopressure in the City of Poznań*, Pol. J. Environ. Studies, **9** (4) 305–312 (2000).
- [2] Alloway B.J., D.C. Ayres: *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999.
- [3] Bejger J.: *Podstawy teorii modelowania i symulacji*, PWN, Warszawa 1985.
- [4] Bodzek D., K. Luks-Betlej, B. Janoszka: *Occurrence of PAHs in various elements of environment in Zabrze (Upper Silesia, Poland)*, Water, Air, Soil Pollut., **103**, 91–98 (1998).
- [5] Bouchez M., D. Blachet, J.P. Vandecastelle: *Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism*, Appl. Microbiol. Biotechnol., **43**, 57 (1995).
- [6] Cousins I.T., B. Gevao, K.C. Jones: *Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soil. I. PCB and PAH soil core data*, Chemosphere, **39**, 2507–2518 (1999).
- [7] Dygas-Ciołkowska L.: *Ocena skażenia środowiska Polski metalami ciężkimi przy użyciu mchów jako biowskaźników*, BMŚ, Warszawa 1993.
- [8] Dygas-Ciołkowska L.: *Zastosowanie bioindykacji w praktyce monitoringu środowiska na przykładzie północno wschodniej Polski*, BMŚ, Warszawa, 1994.
- [9] Fu P.P., L.S. von Tungeln, L.H. Chiu, Z.Y. Own: *Halogenated-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Class of Genotoxic Environmental Pollutants*, Environ. Carcinog. & Ecotox. Rev., **C17**, 71 (1999).
- [10] Gadzała R.M., B. Buszewski: *Properties and Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Chromatographic Methods*, Pol. J. Environ. Studies, **1**, 5 (1995).
- [11] Galas W.: *Charakterystyka wybranych szczepów bakterii degradujących węglowodory ropy naftowej*, Biotechnologia, **1**, 36 (1997).
- [12] Hodgson E., F.E. Guthrie: *Introduction to Biochemical Toxicology*, Elsevier, New York 1980.
- [13] Kabata-Pendias A., H. Pendias: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1993.
- [14] Kalembsa S., D. Kalembsa, J. Żądłek: *Gleboznawstwo i chemia rolnicza*, WSRP, Siedlce 1998.
- [15] Kluska M.: *Arylowe chemicznie związane fazy stacjonarne do chromatograficznej analizy środowiskowej*, Rozprawa doktorska, AP Siedlce 2001.
- [16] Kurek E., A. Stec, D. Staniak: *Bioremediacja ex situ gleby skażonej produktami ropopochodnymi*, Ekoinżynieria, **9**, 5–10 (1998).
- [17] Mahmood S.K., P.R. Rao: *Microbial abundance and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil*, Bull. Environ. Poll., **79**, 15 (1993).
- [18] Maliszewska-Kordybach B., B. Szmreczak: *Fitotoksyczne oddziaływanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach o zróżnicowanych właściwościach*, Roczn. Gleb., T L., 1-2, 15–30, (1999).
- [19] Maliszewska-Kordybach B.: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w glebach użytkowanych rolniczo*, Biuletyn inf. JUNG I/II kwartał 1997, nr 5.

- [20] Maliszewska-Kordybach B.: *Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie*, Rozprawa habilitacyjna JUNG, H (4) Puławy 1993.
- [21] Manoli E., C. Samara: *PAHs in waste waters and sewage sludge: Extraction and Clean Up for HPLC Analysis with Fluorescence Detection*, *Chromatographia*, **43**, 135–146 (1996).
- [22] Menzie C.A., B.B. Potocki, J. Sandonato: *Exposure to carcinogenic PAHs in the environment*, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1278–1285 (1992).
- [23] Reilley K.A., M.K. Banks, A. Schwab: *Dissipation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Rhizosphere*, *J. Environ. Qual.*, **25**, 76–85 (1996).
- [24] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359).
- [25] Thomas S.D., Q.X. Li: *Immunoaffinity chromatography for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in corals*, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2649–2657 (2000).
- [26] Warshawsky D.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Carcinogenesis*, *Environ. Health Perspect*, **107**, 317–327 (1999).
- [27] Wcisło E.: *Soil Contamination with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Poland - a Review*, *Pol. J. Environ. Studies*, **7** (5), 267 (1998).
- [28] Wilcke W., R. Baucmler, H. Deschauer, M. Kaupenjohann, W. Zech: *Small-scale distribution of Al, heavy metals and PAHs in an aggregated Alpine Podzol*, *Geoderma*, **71**, 19 (1996).
- [29] Zerbe J., T. Sobczyński, J. Siepak: *Zanieczyszczenie gleby w ogródkach działkowych metalami ciężkimi i wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi*, *Przyroda i Człowiek*, **8**, 5–16 (1995).
- [30] Zienko J.: *Substancje ropopochodne w środowisku przyrodniczym*, *Ekologia i Technika*, **1**, 19 (1996).

Wpłynęło: 24 marca 2003, zaakceptowano do druku: 30 grudnia 2003.